

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di film a base EVA/EBA  
contenenti nanocariche lamellari con  
proprietà di ritardo alla fiamma**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatori**

Prof. Alberto Frache  
Prof.ssa Rossella Arrigo

**Candidato**

Giuseppe Trapani

Ottobre 2024



# Sommario

<b>1. Introduzione</b> .....	4
<b>2. Stato dell'arte</b> .....	5
2.1 <i>Idrotalciti e Fosfato di zirconio</i> .....	5
2.1.1 <i>Idrotalciti (LDHs): chimica e struttura</i> .....	5
2.1.2 <i>Proprietà di ritardo alla fiamma delle idrotalciti</i> .....	7
2.1.3 <i>Ritardo alla fiamma in nanocompositi base EVA additivati con LHDs</i> .....	10
2.1.4 <i>Fosfato di Zirconio: struttura e proprietà di ritardo alla fiamma</i> .....	13
2.2 <i>Copolimeri Etilene Vinile Acetato (EVA) ed Etilene Butile Acrilato (EBA)</i> .....	17
2.2.1 <i>EVA</i> .....	17
2.2.2 <i>EBA</i> .....	19
2.3 <i>Sviluppo di fiamme e incendi: generalità e focus sui materiali polimerici</i> .....	21
2.3.1 <i>Test di combustione forzata al cono calorimetrico a consumo di ossigeno</i> .....	23
2.3.3 <i>Ritardanti di fiamma: usi, proprietà e tipologie</i> .....	29
2.3.4 <i>Ritardo di fiamma nei nanocompositi a matrice polimerica [libro]</i> .....	30
2.4 <i>Ruolo del flusso elongazionale nella dispersione e distribuzione di cariche in matrici polimeriche</i> .....	32
<b>3. Materiali e metodi</b> .....	36
3.1 <i>Materiali impiegati</i> .....	36
3.1.1 <i>Etilen-Vinil Acetato</i> .....	36
3.1.2 <i>Etilen-Butil Acrilato</i> .....	37
3.1.3 <i>Idrotalciti: grande, media e fine</i> .....	37
3.1.4 <i>Fosfato di zirconio</i> .....	39
3.2 <i>Strumentazioni impiegate per la realizzazione dei materiali</i> .....	40
3.2.1 <i>Estrusione in testa piana con calandratatura</i> .....	40
3.2.2 <i>Compression moulding dei provini per il cono calorimetrico</i> .....	46
3.2.3 <i>Preparazione di altri provini</i> .....	50
3.3 <i>Strumentazioni impiegate per la caratterizzazione dei materiali</i> .....	52
3.3.1 <i>Prove al cono calorimetrico</i> .....	52
3.3.2 <i>Prove di trazione</i> .....	54
3.3.3 <i>Prove reologiche</i> .....	55
3.3.4 <i>Microscopia ottica</i> .....	57
3.3.5 <i>Microscopia elettronica</i> .....	58
<b>4. Risultati e discussione</b> .....	60
4.1 <i>Risultati delle prove al cono calorimetrico</i> .....	60
4.2 <i>Prove meccaniche</i> .....	67

<i>4.3 Reologia</i> .....	73
<i>4.4 Micrografie ottico</i> .....	83
<i>4.5 Micrografie SEM</i> .....	89
<b>5. Conclusioni</b> .....	97
<b>Bibliografia</b> .....	99
<b>Ringraziamenti</b> .....	101

*Ai miei genitori, a mio fratello,  
a tutte le persone che mi vogliono veramente bene.*

## 1.Introduzione

L'obiettivo del seguente lavoro di tesi è stato quello di realizzare dei film nanocompositi a base EVA ed EBA addizionati con delle cariche che convenzionalmente vengono considerate funzionali: idrotalciti e fosfato di zirconio. I film sono stati estrusi in testa piana grazie a un estrusore bivate che ha permesso il *compounding* dopodichè, dalla bocca della testa, sono passati a un sistema di calandre che, applicando un flusso elongazionale monoassiale, è servito a controllare sia lo spessore che la larghezza dei film prodotti.

Si è deciso di studiare la capacità che questi film hanno nel proteggere un substrato sottostante dal fuoco. A tal proposito, infatti, i film sono stati incollati per fusione, tramite stampaggio a compressione, a dei provini di polimero puro, EVA per i film a base EVA e EBA per i film a base EBA. Un aspetto importante è che, date le limitazioni imposte dall'apertura della testa e anche dalla larghezza dei rulli del sistema di calandre, non è stato possibile estrarre dei nastri di larghezza uguale o superiore a quello richiesto per avere un rivestimento unico dei provini di base per il fuoco, ovvero 5 cm. Per ovviare a questo problema, provino per provino, sono stati accostati due tratti di film in modo da avere copertura integrale. I provini così realizzati sono stati testati al cono calorimetrico e si è analizzata la risposta al fuoco dei diversi materiali, in modo da poterne verificare l'efficacia.

Parallelamente alla caratterizzazione al fuoco sono state investigate anche altre proprietà di questi film, nello specifico le proprietà meccaniche e quelle reologiche in modo da avere una caratterizzazione più completa dei sistemi polimero + carica. Di base, come già sottolineato, le cariche utilizzate non sono cariche di rinforzo ma si è voluto indagare comunque il comportamento meccanico di questi materiali per valutare l'impatto in positivo e in negativo dell'aggiunta di queste polveri alle matrici. La caratterizzazione reologica inoltre è necessaria per studiare la filmabilità e la lavorabilità di questo compound e inoltre è utile nella comprensione del reale grado di dispersione/distribuzione, nonché di esfoliazione, delle particelle in base a come si presentano le curve di viscosità.

In aggiunta a ciò, è stata anche necessaria un'osservazione approfondita della microstruttura dei film prima tramite microscopio ottico, poi tramite microscopio a scansione elettronica. Questo tipo di analisi è stata utile in primis per evidenziare il grado di adesione e quindi compatibilità tra le matrici e le cariche e in secondo luogo anche per verificare l'effetto di dispersione/distribuzione delle particelle impresso dalle fasi di produzione del film, pur sempre dipendente dal grado di compatibilità espresso dai materiali combinati.

L'applicazione per cui è stata pensata questa tesi è quella della realizzazione di film protettivi con i materiali precedentemente descritti da co-estrudere su cavi elettrici, o in generale su substrati possibilmente suscettibili a rischio incendio, in modo da migliorarne la resistenza al fuoco senza andare a intaccare le proprietà meccaniche desiderate per il cavo, e più in generale del substrato. Oltre a non modificare le proprietà meccaniche del substrato si ha un grande vantaggio tecnologico: non si modifica il processo di produzione del substrato da proteggere, si aggiunge solo uno step in più al processo.

Il lavoro di tesi si articolerà in 3 capitoli principali. Nel capitolo 2 si fa un quadro della situazione di partenza, raccogliendo le informazioni di base sulle quali si è innestato il lavoro. Nel capitolo 3 invece si spiega in maniera dettagliata tutto il procedimento seguito per arrivare ai risultati finali. Nel capitolo 4 invece si discutono i risultati delle prove sperimentali, seguono le conclusioni e gli spunti per auspicati lavori di ricerca futuri.

## 2. Stato dell'arte

In questo capitolo verranno presentate le basi del lavoro di tesi. Si avrà una preliminare descrizione delle cariche e dei polimeri utilizzati. In secondo luogo, si approfondirà il fenomeno della suscettibilità al fuoco dei materiali plastici, con riferimento particolare al processo di sviluppo di incendi, alle prove di combustione forzata al cono calorimetrico e al ruolo degli additivi ritardanti di fiamma. Infine, si conclude con la descrizione del rapporto che intercorre tra flusso elongazionale, usato nel calendaring per l'estrusione dei film, e microstruttura nei compositi e nanocompositi a matrice polimerica.

### 2.1 Idrotalciti e Fosfato di zirconio

Questo primo paragrafo è integralmente dedicato alla descrizione generale delle cariche che sono state utilizzate in questo studio.

#### 2.1.1 Idrotalciti (LDHs): chimica e struttura

Le idrotalciti, anche conosciute come Layered Double Hydroxydes, sono argille anioniche dalla struttura stratificata molto simile a quella della Brucite (idrossido di magnesio) [1]. La loro formula chimica è  $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} (A_{x/n}^{n-}) \cdot zH_2O$ , dove  $M^{II}$  e  $M^{III}$  rappresentano rispettivamente una specie cationica bivalente e una trivalente, entrambe di natura metallica ed entrambe fanno parte della struttura interna ai layer. Invece A è la specie anionica che si posiziona tra un layer e un altro in modo da bilanciare la carica positiva caratteristica dei layer dovuta alla sostituzione degli ioni trivalenti ( $M^{III}$ ) ai danni di quelli bivalenti ( $M^{II}$ ). Il grado di sostituzione x è solitamente compreso tra 0.2 e 0.4 [2]. È da sottolineare che occasionalmente si può avere anche una sostituzione da parte di ioni monovalenti o tetraivalenti come, ad esempio,  $Li^+$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Sn^{+4}$  e  $Zn^{+4}$  [1][2].

Come sottolineato dalla formula chimica, tra i layer sono anche presenti delle molecole d'acqua che sono in continuo movimento. In questo loro movimento formano e rompono legami a ponte idrogeno sia con i gruppi ossidrilici che con gli anioni interlayer. In generale le idrotalciti presentano due forme allotropiche: una esagonale e una romboedrica. Ciò che distingue le due strutture è principalmente il rapporto che intercorre tra la spaziatura interlayer (d-spacing) e il parametro reticolare (c-parameter). Nella struttura romboedrica, mostrata in *figura 2.1*, il c-parameter è 3 volte la spaziatura interlayer, mentre nella struttura esagonale il rapporto sopra citato è pari a 2 [1].

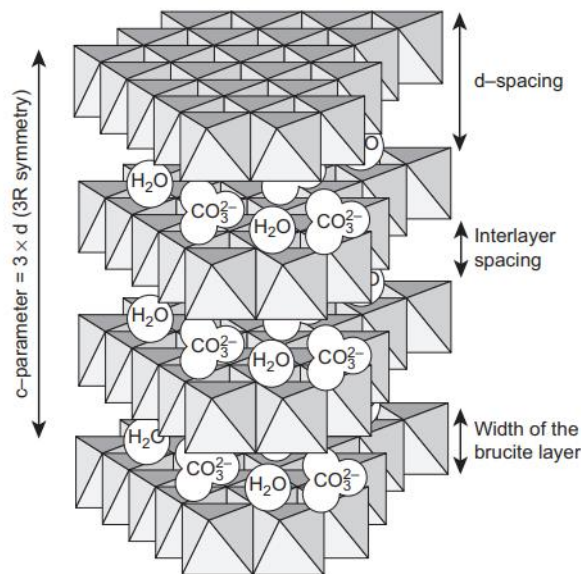


Figura 2.1: La struttura romboedrica delle idrotalciti

Da sottolineare che in *figura 2.1* il controione che ha posizione interlayer è lo ione carbonato, ebbene questo ione è particolarmente affine ai layer idrotalcitici, infatti spesso, anche se non desiderato si ritrova come impurezza.

Gli anioni presenti tra un layer e l'altro possono essere scambiati con altri anioni per facilitare la processabilità e soprattutto per adattare la struttura a particolari applicazioni.

Oltre alla composizione chimica e al grado di cristallinità, anche la dimensione dei cristalli e la loro distribuzione sono importanti per determinate applicazioni. Di base le particelle di idrotalciti si trovano in forma di aggregati esagonali (*figura 2.2*) di dimensione compresa tra 1 e 10 micrometri. Quando queste particelle vengono disperse per sonicazione o per delaminazione si riescono ad ottenere delle piastrine di larghezza variabile tra 100nm e qualche micron [1].

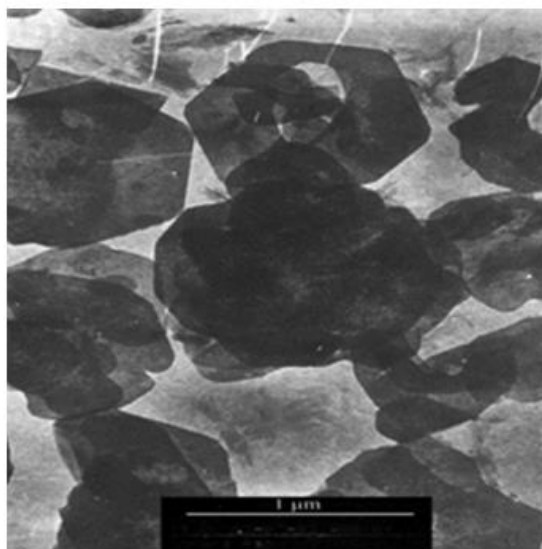


Figura 2.2. Micrografia TEM di particelle di idrotalcite Mg/Al



Grazie alla loro struttura stratificata e all'elevata capacità di scambio anionico, le LDHs trovano applicazioni in molti ambiti. Possono essere usati come catalizzatori o precursori di catalizzatori, oppure come assorbenti, scambiatori ionici, additivi per il cemento, supporti per l'assorbimento di gas, supporti nel drug delivery, supporti per reazioni su scala nanometrica, come stabilizzatori termici e anche come ritardante di fiamma e soppressore di fumi quando usate come cariche additivate a matrici polimeriche. Per promuovere quest'additivazione si intercalano tra un layer e l'altro specie ioniche organiche [2].

### *2.1.2 Proprietà di ritardo alla fiamma delle idrotalciti*

Nell'ultimo decennio le LDHs hanno suscitato un notevole interesse come potenziali additivi ritardanti di fiamma. Le preoccupazioni ambientali per l'uso dei ritardanti di fiamma convenzionali a base di alogeni hanno accelerato la ricerca di additivi più ecologici e una varietà di additivi inorganici come silice, talco, argilla e vari composti a base di fosforo e zinco sono stati studiati come ritardanti di fiamma nei materiali polimerici. Tra questi figurano sovente le idrotalciti, difatti in *figura 2.3 e 2.4* si riporta un quadro generale delle tipologie di idrotalciti che vengono usate come ritardanti di fiamma.

Polymer	LDHs	PHRR reduction <sup>a</sup>	Ref.
PP	MgAl	MgAl-LDH: 4% (10 wt%) OMgAl-LDH: 21% (10 wt%)	59
	CoAl-DBS	29.6% (6 wt% with 6% PP-g-MA)	62
PS	ZnAl-borate	63.7% (15 wt%)	90
	MgAl-C <sub>n</sub>	MgAl-C <sub>10</sub> : 56% (10 wt%) MgAl-C <sub>11</sub> : 36% (10 wt%) MgAl-C <sub>12</sub> : 52% (10 wt%) MgAl-C <sub>14</sub> : 47% (10 wt%) MgAl-C <sub>16</sub> : 34% (10 wt%) MgAl-C <sub>18</sub> : 19% (10 wt%) MgAl-C <sub>22</sub> : 21% (10 wt%)	48
	ZnAl-undecenoate	35% (5 wt%)	67
	CaAl-B	42% (10 wt%, bulk polymerization); 24% (10 wt%, melt blending)	20
	MgAl-CO <sub>3</sub>	LOI: from 18 to 28 (80 wt%)	74
	ZnAl-SA	55% (5 wt%)	67
	ZnAl-oleate	58% (10 wt%); 72% (20 wt%)	63 and 94
PE	MgAl-oleate	29% (10 wt%)	63
	MgAl-DS	14.5% (5 wt% with 5 wt% LDPE-g-MA)	66
	MgAl-NO <sub>3</sub>	5% (5 wt% with 5 wt% LDPE-g-MA)	63
	MgAl-SA	27% (5 wt% with 5 wt% LDPE-g-MA)	66
	MgAl-DBS	LOI: from 18 to 22 (20 wt%)	28
	MgAl-CO <sub>3</sub>	66.4% (60 wt%) LOI: from 18 to 40 (60 wt%) LOI: from 21.4 to 34.1 LOI: from 21.3 to 30 (60 wt%)	68, 70, 92, 105 and 110
	MgAl-borate	LOI: From 21.3 to 29.2 (60 wt%)	70
EVA	MgAl-PO <sub>4</sub>	76% (60 wt%)	68
	MgAl-PAHPA	42.7% (5 wt%)	72
	MgAl-ASA	39% (3 wt%)	67
	ZnAl-oleate	33% (10 wt%)	71
	MgAl-oleate	36% (10 wt%)	71
	ZnMgAl-CO <sub>3</sub>	LOI: from 21.4 to 40.2	70
	MgAlFe-CO <sub>3</sub>	28.4% compared to MgAl-CO <sub>3</sub> (50 wt%)	88
	MgAl-borate	74% (40 wt%)	69
	ZnAl-borate	77% (40 wt%)	69
	MgAl-C <sub>n</sub>	MgAl-C <sub>10</sub> : 56% (10 wt%) MgAl-C <sub>11</sub> : 36% (10 wt%) MgAl-C <sub>12</sub> : 52% (10 wt%) MgAl-C <sub>14</sub> : 47% (10 wt%) MgAl-C <sub>16</sub> : 34% (10 wt%) MgAl-C <sub>18</sub> : 19% (10 wt%) MgAl-C <sub>22</sub> : 21% (10 wt%)	48
	MgAl-DPHPA	35.1% (5 wt%)	100
MgAl-DBS	46% (10 wt%)	11	
MgAl-NO <sub>3</sub>	20% (10 wt%)	47	
MgAl-CO <sub>3</sub>	30% (10 wt%)	47	
MgAl-C <sub>16</sub>	51% (10 wt%)	47	
ZnAl-oleate	28% (10 wt%)	63	

Polymer	LDHs	PHRR reduction <sup>a</sup>	Ref.
Polymer	MgAl-oleate	48% (10 wt%)	73 and 109
	CuAl-undecenoate	0% (6 wt%)	
	CoAl-undecenoate	7% (6 wt%)	33
	ZnAl-undecenoate	16% (6 wt%)	
	MgAl-undecenoate	24% (6 wt%)	
	CaAl-undecenoate	36% (6 wt%)	33
	NiAl-undecenoate	36% (6 wt%)	
	ZnAl-undecenoate	46% (10 wt%)	33
	NiAl <sub>2</sub> -undecenoate	16% (10 wt%)	
	ZnAl <sub>2</sub> -undecenoate	26% (10 wt%)	33
CoAl <sub>2</sub> -undecenoate	41% (10 wt%)		
Ca <sub>3</sub> Fe-undecenoate	34% (10 wt%)	3	
Ca <sub>3</sub> Al-undecenoate	54% (10 wt%)	74 and 111	
MgAl	LOI: from 28 to 28.7 (30 wt%)		
PVC	MgAl	LOI: from 19 to 27; from 17.8 to 27.5 (60 wt%)	74 and 75
	ZnMgAl	LOI: from 17.8 to 28.3 (60 wt%)	75
ABS	MgAl	LOI: from 17.8 to 28.3 (60 wt%)	75
	ZnMgAl	LOI: from 17.8 to 28.3 (60 wt%)	75
UP	MgAl	MgAl-A: 46.9% (1 wt%) MgAl-S: 32.5% (5 wt%)	77
	MgAl	NA	49, 52 and 79
EP	NiFe	46.5% (2 wt%)	49, 52 and 79
	NiFe-DS	LOI: from 20 to 29	80
PLA	NiAl-DS	(2 wt% with 8 wt% HPCP)	81
	NiCr-DS	(2 wt% with 8 wt% HPCP)	
EPDM	MgAl-DBS	25.2% (40 wt%) 55.2% (2 wt% with 38 wt% FR)	81
	MgAl-DBS	25.2% (40 wt%) 55.2% (2 wt% with 38 wt% FR)	81
Nylon6	MgAl-(H-DS)	37.6% (5 wt%) 54.4% (10 wt%) 68.3% (20 wt%)	92

<sup>a</sup> The weight percent values in the bracket represent the LDH loadings. PP: polypropylene, PS: polystyrene, PE: polyethylene, EVA: ethylene vinyl acetate, PMMA: polymethyl methacrylate, PVC: polyvinyl chloride, ABS: acrylonitrile-butadiene-styrene, UP: unsaturated polyesters, EP: epoxy, PLA: poly(lactic acid), EPDM: ethylene-propylene-diene terpolymer.

Figura 2.3 Tabella riportante gli abbinamenti polimero-idrotalcite presenti in letteratura (agg.2014 [2]) per la realizzazione di nanocompositi con proprietà di ritardo di fiamma. È presente anche una colonna riportante i valori di riduzione di PHRR percentuale rispetto alla matrice pura, è indicata anche la percentuale di carica usata.

LDHs	Organic anions	Polymer	Reduction in PHRR	Ref.	
MgAl	Oleate	PP	5% (2 wt%)	63 and 71	
		EVA	36% (10 wt%)		
ZnMgAl	Oleate	PP	38% (4 wt%)	63	
ZnAl	Oleate	PP	25% (4 wt%)	63, 71 and 94	
		PMMA	28% (10 wt%)		
		PE	58% (10 wt%), 72% (20 wt%)		
		EVA	33% (10 wt%)		
		PEBuA	13% (10 wt%)		
		PMMA	49–58% (10 wt%)		
MgAl	C <sub>n</sub>	PS	21–56% (10 wt%)	48	
MgAl	C <sub>16</sub>	PMMA	51% (10 wt%)	47	
ZnAl	Undecenoate	PMMA	46% (10 wt%)	109	
NiAl <sub>2</sub>	Undecenoate	PMMA	16.2% (10 wt%)	33	
CoAl <sub>2</sub>			41.0% (10 wt%)		
ZnAl <sub>2</sub>			25.7% (10 wt%)		
ZnAl <sub>3</sub>			34.6% (10 wt%)		
CaAl	Undecenoate	PMMA	36% (6 wt%)	73	
MgAl			24% (6 wt%)		
ZnAl			16% (6 wt%)		
NiAl			36% (6 wt%)		
CuAl			0% (6 wt%)		
CoAl			7% (6 wt%)		
MgAl	MAPK	PP	21% (10 wt%)		59
MgAl	BA	PMMA	46.1% (10 wt%)		112
	ABA		35.3% (10 wt%)		
	BS		28.4% (10 wt%)		
	BP		30.4% (10 wt%)		
MgAl	DPHPA	PMMA	35.1% (5 wt%)	100	
	PAHPA	EVA	42.7% (5 wt%)	72	
MgAl	DS	LDPE	14.5% (5 wt%)	66	
MgAl	SA	LDPE	27% (5 wt%)	66	
MgAl	ASA	EVA	39% (3 wt%)	67	
CoAl	DBS	PP	29.6% (6 wt% with 6 wt% PP-g-MA)	62	
MgAl	DBS	EPDM	25.2% (40 wt%)	81	
MgAl	DBS	PMMA	45% (10 wt%)	113	
MgAl	DBS	PS	49% (10 wt%)	113	
MgAl	Adipate	UP	46% (1 wt%)	77	
MgAl	MPS	UP	32% (5 wt%)	77	
MgAl	SEHS	PMMA	27% (10 wt%)	113	
MgAl	SEHS	PS	32% (10 wt%)	113	
MgAl	HDEHP	PMMA	37% (10 wt%)	113	
MgAl	HDEHP	PS	33% (10 wt%)	113	

<sup>a</sup> The weight percentage in the bracket represents the LDH loading. MAPK: lauryl alcohol phosphoric acid ester potassium, BA: benzoic acid, BS: benzene sulfonic, ABA: 4-amino benzoic, BP: benzene phosphonic, PAHPA: *N*-(2-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinyl-2-ylamino)-hexyl)acetamide-2-propyl acid, DPHPA: *N*-(2-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinyl-2-ylamino)-N-hexyl)formamide-2-propenyl acid, DS: dodecyl sulfate, SA: stearate anion, ASA: 2-aminotoluene-5-sulfonic acid, DBS: dodecyl benzene sulfonate, MPS: 2-methyl-2-propene-1-sulfonate, SEHS: 2-ethylhexyl sulfate, HDEHP: bis(2-ethylhexyl) phosphate.

Figura 2.4 tabella riportante le idrotalciti modificate con ioni organici [2].

È interessante notare che, in alcuni casi, le LDHs hanno dimostrato una maggiore capacità di ritardare la fiamma rispetto alla montomorillonite, un silicato stratificato ben noto per la sua capacità di inibire la rapida combustione di molti materiali polimerici.

Generalmente i meccanismi di ritardo alla fiamma che vengono messi in atto dalle cariche argillo-silicatiche sono l'intrappolamento dei radicali e il meccanismo barriera. Per le idrotalciti invece si sa che il meccanismo di ritardo alla fiamma parzialmente diverso, pur conservando l'effetto barriera. Tramite un'analisi DSC di un'idrotalcite Mg/Al CO<sub>3</sub> [3], è emersa la presenza di 3 picchi endotermici, rispettivamente a 201, 291 e 416°C. I picchi sono riconducibili rispettivamente a: liberazione di acqua interlayer, decomposizione degli ottaedri idrossilici di alluminio e decomposizione degli ottaedri omologhi di magnesio, anche se la perdita di peso dell'idrotalcite inizia a circa 50 °C. Oltre a ciò a 500 °C e a 850 °C, rispettivamente, si è verificata la formazione di MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Questi fenomeni hanno un impatto diretto sull'andamento del processo di degradazione: riducono il combustibile disponibile, con conseguente riduzione del rilascio di calore. Ciò può addirittura portare

all'interruzione della combustione stessa se si arriva a non avere più abbastanza combustibile a disposizione e inoltre si ha la promozione di uno strato carbonioso espanso protettivo. Il char protegge il polimero fuso dall'esposizione all'aria riducendo così il rilascio di calore durante la combustione, promuovendo anche la soppressione della produzione di fumo. Quindi le idrotalciti sono attive sia nella fase gassosa che nella fase condensata, considerando anche l'effetto barriera, dovuto alla formazione di uno strato superficiale di carica termicamente più stabile rispetto al polimero che, tra le altre cose, ritarda l'innesco della fiamma.

In sintesi, il meccanismo che porta al ritardo di fiamma proprio degli LDHs può essere attribuito alla combinazione delle seguenti quattro funzioni: (1) assorbimento del calore, (2) diluizione dei gas e (3) formazione di residuo carbonioso (4) effetto barriera. Di conseguenza, la velocità di perdita di massa sarà significativamente ridotta grazie alla combinazione delle tre funzioni sopra menzionate.

### *2.1.3 Ritardo alla fiamma in nanocompositi base EVA additivati con LHDs*

Sono tanti i lavori che sono stati pubblicati riguardo le proprietà di ritardo di fiamma proprie dei nanocompositi EVA/LHD. Infatti, sono diverse le tipologie di idrotalciti additivate all'EVA che sono state oggetto di studio. Si annoverano tra queste la MgAl-CO<sub>3</sub>, la ZnMgAl-CO<sub>3</sub>, la MgAl-borato, MgAl-fosfato e MgAl-oleato. Tra le diverse chimiche studiate spiccano anche le molte idrotalciti inorganiche, che hanno una buona compatibilità con l'EVA in virtù proprio dei suoi gruppi polari. Di seguito si riportano degli esempi di compositi a matrice EVA caricati con diversi tipi di idrotalciti.

Ye et al. [4] hanno confrontato l'idrotalcite MgAl-CO<sub>3</sub> con quella MgAl-PO<sub>4</sub>. Nello specifico hanno realizzato due nanocompositi con percentuale di carica del 60% e, effettuando delle prove al cono calorimetrico, si è osservato che l'idrotalcite carbonata ha portato a una riduzione del 66% del picco di heat release rate, mentre l'idrotalcite fosfata è stata più efficace, dando come risultato una riduzione del 76%. Le riduzioni sono da rapportare al dato fornito dall'EVA puro. La maggior efficienza dell'idrotalcite fosforata è spiegata dal fatto che i composti fosforati hanno la capacità di catalizzare la conversione della materia organica in layer carbonizzati grazie alla formazione di complessi P-O-P e P-O-C durante la combustione.

Invece Nyambo et al. [5] hanno testato la MgAl-borato e la ZnAl-borato. In questo modo è stato possibile valutare la variazione delle proprietà al fuoco sostituendo i cationi di magnesio con lo zinco. Si è visto, sempre tramite prove al cono, che entrambe le cariche hanno portato a significanti riduzioni del PHRR. I compositi con percentuale di carica pari al 3% in peso hanno dimostrato un PHRR più basso, rispettivamente, del 42 e 36%. L'effetto si è dimostrato crescente all'aumentare della percentuale di carica. In *figura 2.5* sono riportate le curve di HRR delle due tipologie di nanocompositi con evoluzione dei risultati al variare della percentuale di carica, è riportata anche un'immagine dei campioni post-combustione forzata al cono.

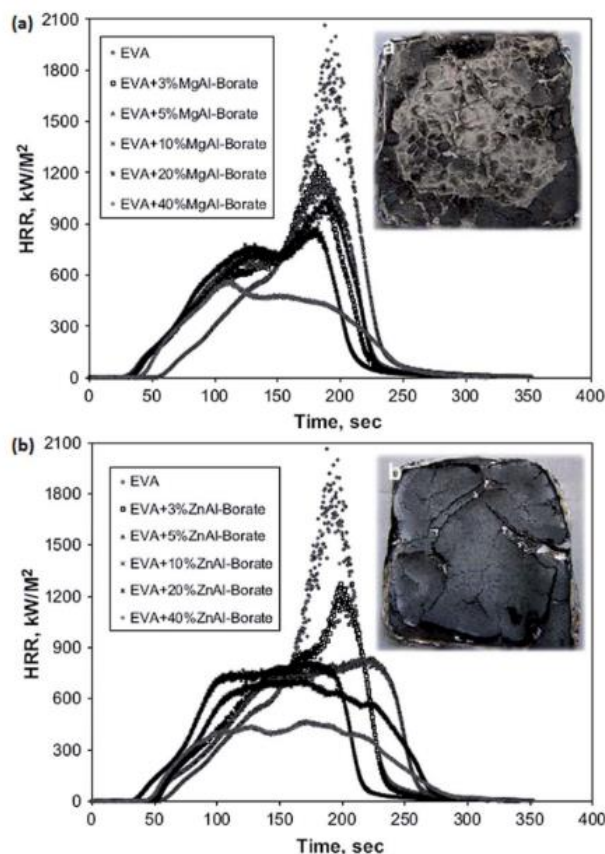


Figura 2.5 Curve di HRR di campioni di: (a) EVA+MgAl borato a percentuali crescenti di carica (b) EVA+ZnAl borato a percentuali crescenti di carica. Presente anche confronto con polimero puro [5].

Anche le idrotalciti modificate con specie organiche hanno dimostrato di essere buone cariche per realizzare nanocompositi base EVA. Sperimentalmente si è visto che le MgAl contenenti PAHPA, oleato o ASA restituiscono buone proprietà di ritardo alla fiamma. Anche in questo caso si è dimostrata la proprietà delle idrotalciti di ridurre il PHRR.

A monte di questi studi più specifici, Camino et al hanno condotto uno studio comparativo tra un LDH Mg/Al CO<sub>3</sub> e altre cariche che usualmente vengono usate come ritardanti di fiamma [3]. Si tratta, infatti, di uno dei primi studi sugli effetti ritardanti di fiamma degli LDHs sull'EVA.

Il confronto è stato effettuato con cariche convenzionali come l'idrossido di magnesio (MH) e l'idrossido di alluminio (ATH) e la bohemite, ovvero la forma allotropica gamma dell'ossi-idrossido di alluminio. È emerso che le idrotalciti hanno il tasso di perdita di massa più basso in esperimenti di calorimetria di combustione di massa condotti con un flusso di calore incidente di 30,3 kW m<sup>2</sup>, ciò è sottolineato dalla figura 2.6. Inoltre, il tempo di accensione ( $t_{ig}$ ) dei compositi EVA/idrotalcite è stato di 150 s, ovvero pari al doppio di quello mostrato dall'EVA puro (78 s). Indipendentemente dal tipo di carica, era necessario almeno il 50 wt% di filler era necessario per avere effetti ritardanti di fiamma significativi sull'EVA.

Le cariche convenzionali, come MH e ATH, notoriamente rilasciano ingenti quantità di acqua durante la degradazione. Oltre all'assorbimento di calore, il vapore acqueo rilasciato diluisce anche i gas infiammabili durante la pirolisi, inibendo così la propagazione della fiamma nei materiali in fiamme. Come già sottolineato, però, i LDHs hanno quantità significative di acqua stoccate tra i layer e possono agire in modo simile per ritardare la propagazione della fiamma. Inoltre, possono anche formare un residuo di ossido misto che porta ad avere uno strato di prodotti carbonizzati isolante che

funge da ulteriore protezione per il polimero sottostante. L'effetto ritardante di fiamma potenziato degli LDHs può essere attribuito al fatto che ci sia sinergia tra il meccanismo fisico e quello chimico appena descritti. Oltre a ciò vi è anche da considerare che Camino et al [3], tramite delle prove congiunte su idrotalciti tal quali e compositi EVA-LHDs, hanno avanzato l'ipotesi che vi sia un meccanismo sinergico tra i due componenti dei compositi appena citati. Infatti ciò che avverrebbe è che l'acido acetico che viene sviluppato dall'EVA durante la degradazione finirebbe, sottoforma di specie anionica, tra i layer idrotalcitici, ciò spiegherebbe perché i compositi EVA-LDHs abbiano restituito bassi valori di rilascio di calore.

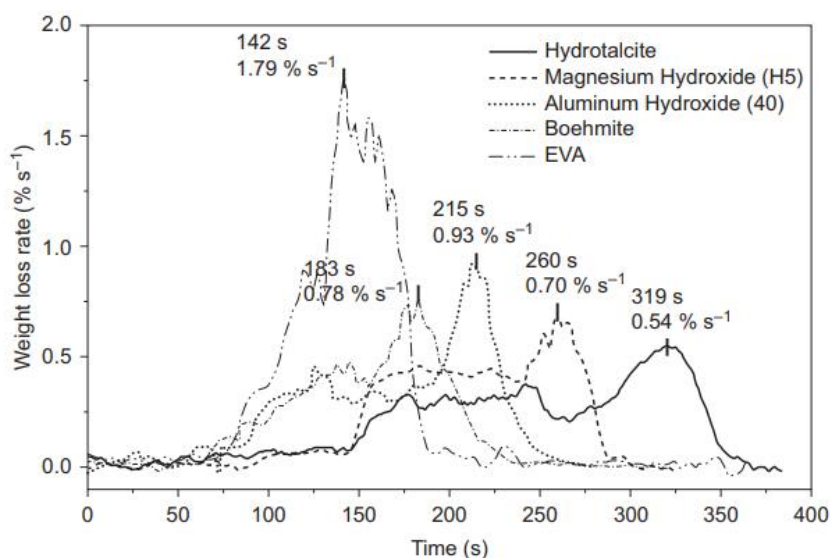


Figura 2.6. Curve di weight loss rate di EVA e diversi materiali base EVA additivati con cariche ritardanti di fiamma [3].

In figura 2.7 viene mostrato il confronto tra due campioni bruciati al cono calorimetrico: uno di EVA+ idrossido di magnesio e uno di EVA+ idrotalcite. Si nota in maniera evidente il rigonfiamento del secondo legato a un comportamento intumescente. Si è misurata l'altezza raggiunta dal materiale e si è visto che si è arrivati a 15 mm, ovvero cinque volte quella iniziale.

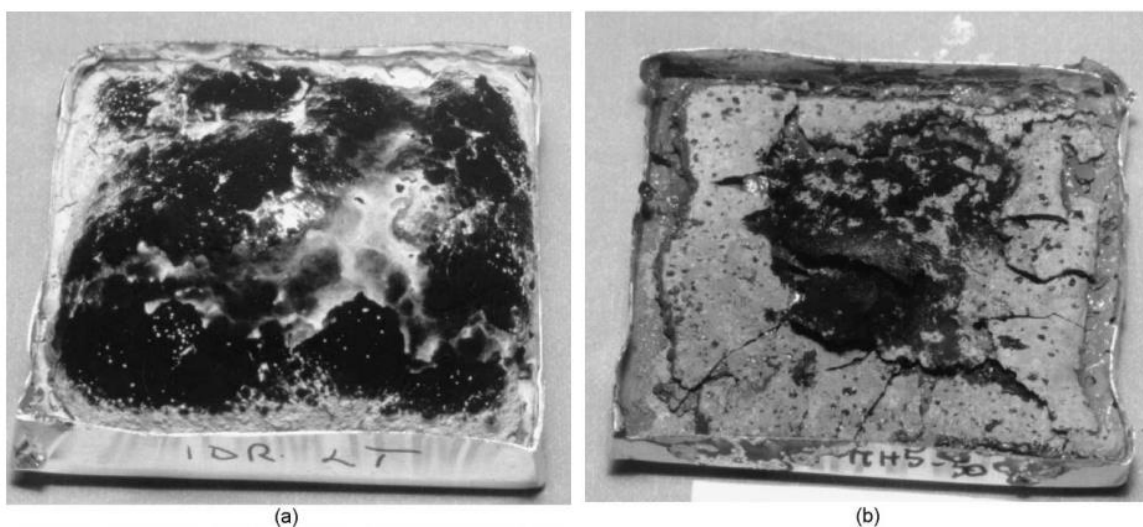


Figura 2.7 (a) provino originariamente 100 x 100 x 3 mm bruciato al cono di EVA+ 50% in peso di Mg/Al CO<sub>3</sub> LDH ;(b) provino originariamente 100 x 100 x 3 mm bruciato al cono di EVA+ 50% in peso di Mg (OH)<sub>2</sub> [3].

### 2.1.4 Fosfato di Zirconio: struttura e proprietà di ritardo alla fiamma

Il fosfato di zirconio (ZrP) e il suo derivato organico, il fosfonato di zirconio, attirano sempre più l'interesse della ricerca per le loro eccezionali proprietà fisiche e chimiche, sia in fase amorfa che cristallina. Queste includono un'altissima capacità di scambio ionico, un elevato aspect ratio, un'eccellente stabilità termica e una buona biocompatibilità. Queste proprietà superiori, insieme alla semplicità di sintetizzazione, alla funzionalizzazione e alla morfologia facilmente controllabile, rendono i materiali a base di ZrP promettenti candidati per un'ampia gamma di applicazioni. In diversi studi sono state dimostrate le loro eccellenti proprietà come catalizzatori, ritardanti di fiamma, agenti di rilascio di farmaci, additivi ai lubrificanti, membrane elettrolitiche nelle celle a combustibile e agenti anticorrosivi [6]. In *figura 2.8* si riporta un quadro delle caratteristiche principali del fosfato di zirconio in tutte le sue forme.

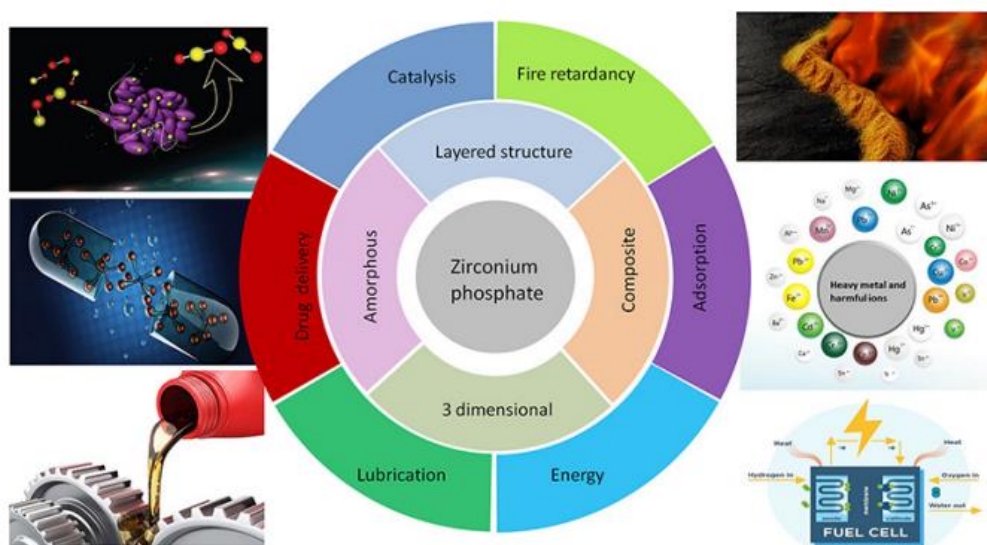
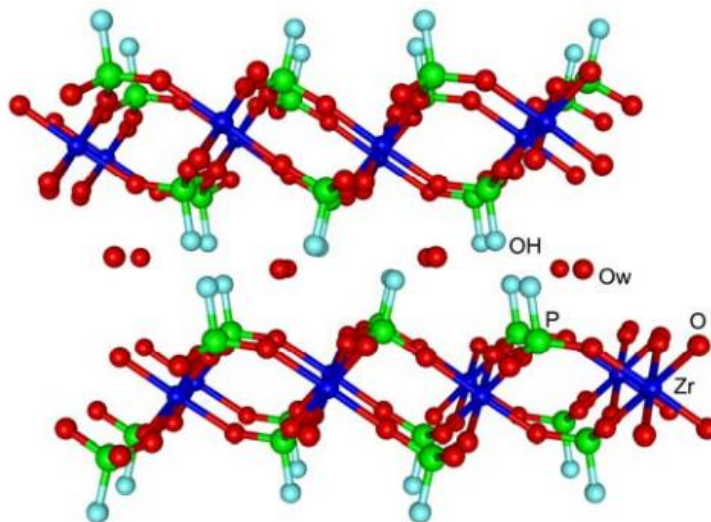


Figura 2.8 Caratteristiche e applicazioni del fosfato di zirconio [6]

Il fosfato di zirconio si può presentare in diverse forme: forma amorfa, forma cristallina alfa, gamma, theta tau e tau primo. Rispetto allo ZrP amorfo, lo ZrP cristallino, soprattutto la tipologia con struttura stratificata, ha attirato sostanzialmente più attenzione nel campo della ricerca, come dimostra la maggiore quantità di letteratura pubblicata in materia. Ciò è dovuto principalmente alle eccellenti proprietà di esfoliazione e intercalazione dello ZrP cristallino 2D. L'esfoliazione di ZrP multistrato in strutture monostrato o più sottili offre la possibilità di produrre materiali nanocompositi con matrici polimeriche, ad esempio, conferendo al polimero proprietà interessanti. Anche la facilità di intercalazione è una proprietà molto desiderata, in quanto consente allo ZrP stratificato di donare protoni e di accogliere accettori come ospiti, portando così alla progettazione e alla sintetizzazione di nuovi materiali funzionali che soddisfano requisiti particolari.

La fase  $\alpha$ , la prima sintetizzata e la più impiegata, ha composizione  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  ed ha una struttura stratificata. Ciascuno strato è costituito da un piano di atomi di zirconio, collegati da gruppi monoidrogenofosfati, che si trovano sopra e sotto il piano principale di atomi di Zr. I tre atomi di ossigeno del gruppo fosfato sono legati a tre diversi atomi di Zr, mentre ogni zirconio è coordinato ottaedricamente da sei ossigeni.

Il gruppo -OH dei gruppi fosfato monoidrogeno punta nello spazio interstrato e forma legami idrogeno con le molecole d'acqua di cristallizzazione alloggiato nella regione interstrato. I microcristalli di  $\alpha$ -ZrP sono costituiti da strati impaccati con una distanza interstrato di 7,56 Å, da riferirsi ai piani di zirconio. La struttura appena descritta è presentata in *figura 2.9*.



*Figura 2.9* Struttura dell'alfa-ZrP [7]

L'elevata stabilità termica dei materiali di ZrP fino a 800 °C li rende ideali per le applicazioni di ritenzione di fiamma. Nell'ultimo decennio, i materiali ZrP sono stati ampiamente testati come cariche in compositi a matrice polimerica per avere ritardo di fiamma.

Alongi et al. [8] hanno realizzato dei nanocompositi di fosfato di zirconio alfa tramite melt blending usando un miscelatore interno. Sono state usate 4 matrici diverse ovvero PP, PET, EVA e PA6 e in tutti e 4 i casi si sono realizzati nanocompositi al 5% in peso di ZrP. Questi materiali sono stati testati al cono calorimetrico a consumo di ossigeno usando un flusso di 35 kW/m<sup>2</sup> e per ogni formulazione sono state effettuate 3 prove, inoltre i risultati sono stati confrontati con le matrici pure e sono presentati in *figura 2.10* e in *figura 2.11*.

Formulation	TTI ± σ[s]	Δ [s]	THR ± σ [kW/m <sup>2</sup> ]	PHRR ± σ [kW/m <sup>2</sup> ]	Δ [%]
PA6	75 ± 1	–	223 ± 12	1201 ± 93	–
PA6-ZrP	88 ± 1	+13	217 ± 22	880 ± 61	-27
PET	124 ± 3	–	49 ± 2	701 ± 80	–
PET-ZrP	130 ± 6	+6	50 ± 2	661 ± 68	-6
PP	46 ± 3	–	100 ± 1	878 ± 9	–
PP-ZrP	30 ± 4	-14	97 ± 2	895 ± 5	+2
EVA	80 ± 2	–	107 ± 4	1160 ± 101	–
EVA-ZrP	55 ± 4	-25	98 ± 4	1000 ± 30	-14

*Figura 2.10* Tabella dei risultati delle prove al cono per i nanocompositi ZrP confrontati con quelli delle matrici. Presente anche la deviazione standard per ogni valore

È dunque emerso che l'abbinamento con PET, EVA e PP non porta a risultati accettabili in termini di TTI e PHRR, mentre per la poliammide si registra sia ritardo nell'innescò sia diminuzione sostanziale del picco. Questo comportamento si è dimostrato essere conseguenza della morfologia dei diversi tipi di compositi; infatti, tramite analisi SEM e TEM si è visto che, se la poliammide formava un composito a microstruttura esfoliata-intercalata con il fosfato di zirconio, per PET, EVA e PP questa dispersione della carica non è avvenuta, di fatti si sono ottenuti dei compositi immiscibili.



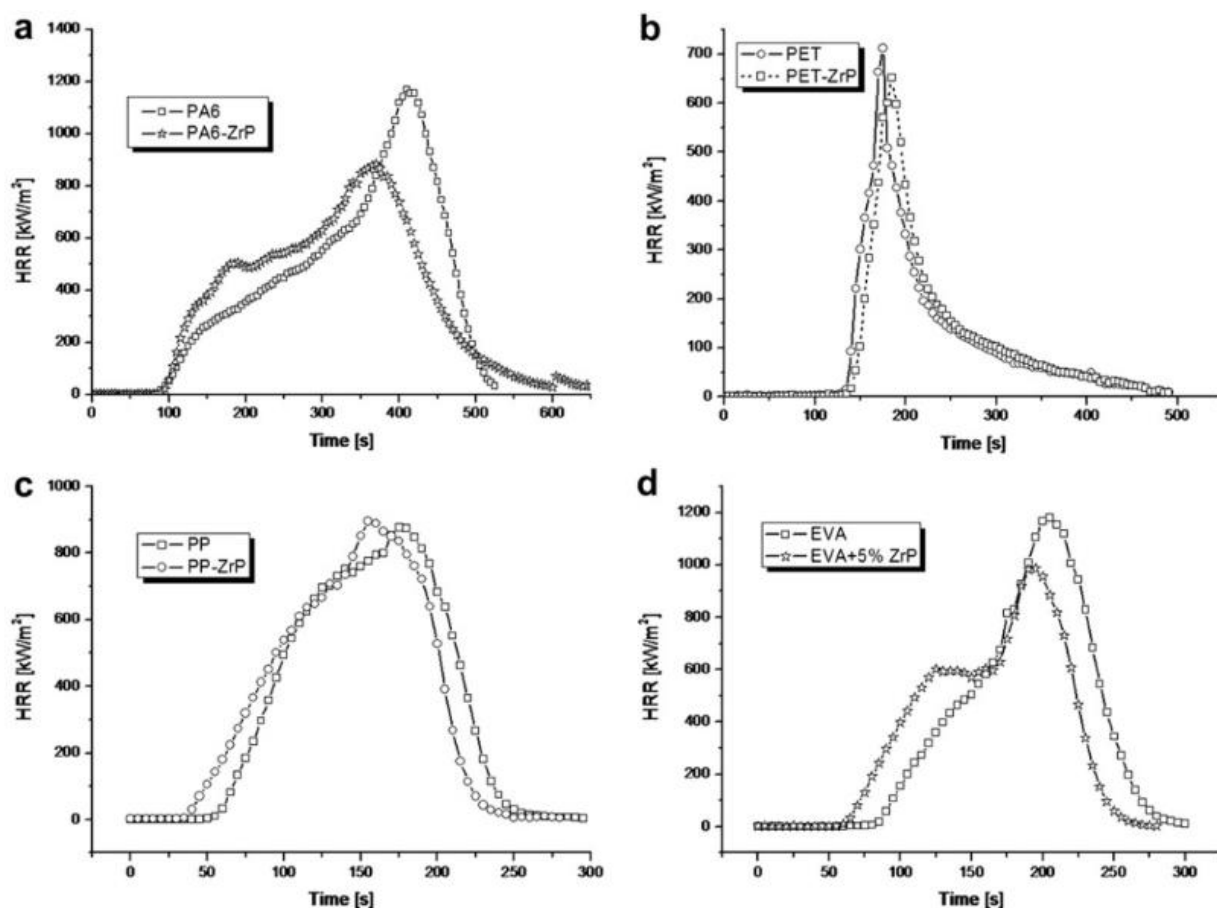


Figura 2.11 Risultati sperimentali delle prove al cono per i nanocompositi confrontati con le rispettive matrici

La particolare microstruttura esfoliata-intercalata del composito a matrice poliammidica ha anche consentito una sostanziale modifica nelle proprietà meccaniche portando a un sensibile aumento del modulo e a una ingente riduzione della deformazione a rottura, come mostrato in figura 2.12. Questo effetto non è stato invece riscontrato nelle formulazioni con gli altri polimeri.

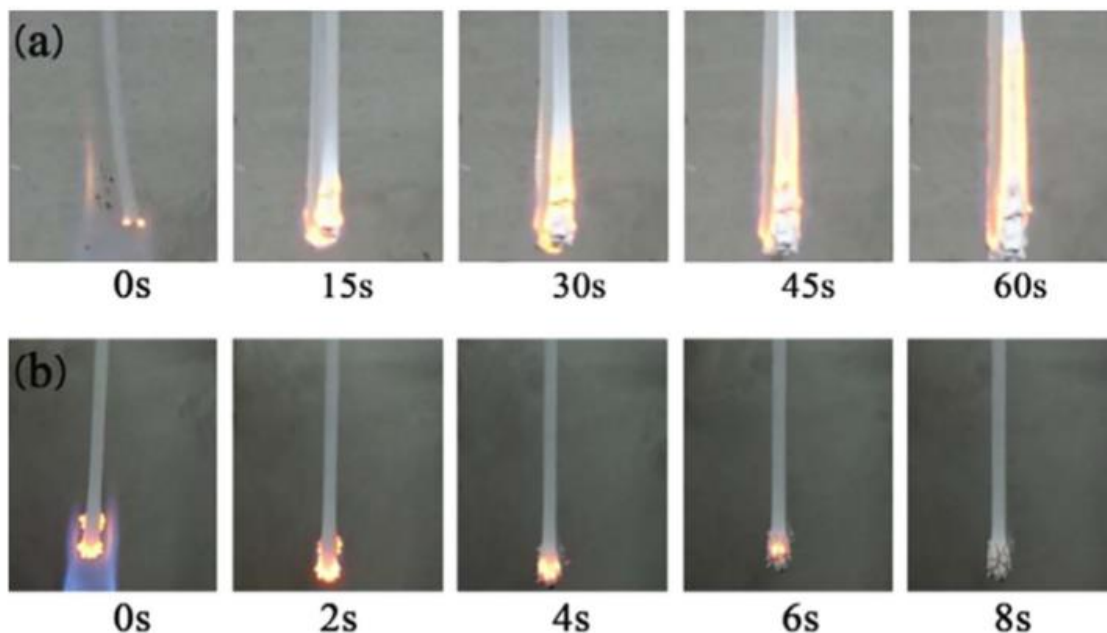
Formulation	Young modulus [N/mm <sup>2</sup> ]	$\Delta$ [%]	Elongation at break [%]	$\Delta$ [%]
PA6	3055 $\pm$ 301	—	189 $\pm$ 92	—
PA6-ZrP	4136 $\pm$ 502	+35	7 $\pm$ 2	-97
PET	3112 $\pm$ 10	—	3.0 $\pm$ 0.4	—
PET-ZrP	2820 $\pm$ 36	-9	2.6 $\pm$ 0.3	-13

Figura 2.12 Variazione delle proprietà meccaniche dei nanocompositi: confronto tra PA6 e PET

In uno studio, Wang et al. hanno realizzato dei nanocompositi PET- nanofiller  $\alpha$ -ZrP e le loro proprietà ignifughe sono state caratterizzate mediante test al calorimetro a cono [9]. I risultati hanno mostrato che i nanofiller di  $\alpha$ -ZrP hanno migliorato efficacemente la capacità di ritardare la fiamma, come indicato dalla riduzione del rilascio di calore, dall'aumento dell'indice di ossigeno limitante e dal prolungamento del tempo di accensione.

Zhang et al. hanno utilizzato 1,2,2,6,6-pentametil-4-(vinildietossisilossi) piperidina (PMVP) intercalata con  $\alpha$ -ZrP e gomma di silicio per fabbricare un composito ritardante di fiamma [10]. L' $\alpha$ -ZrP modificato è risultato in grado di migliorare notevolmente la capacità di ritardare la fiamma della gomma siliconica. Richiedendo solo una quantità relativamente piccola di materiale ZrP (4 parti per

cento di gomma), il composito ha superato il test di combustione verticale, come illustrato in *figura 2.13*.



*Figura 2.13 Test UL-94 di una gomma siliconica senza additivi (a) e una gomma siliconica additivata con ZrP intercalato con PMVP [10]*

L'effetto sinergico dello spegnimento dei radicali liberi e della catalizzazione della carbonizzazione è stato dimostrato essere il meccanismo di ritenzione della fiamma messo in atto da questo fosfato modificato.

In uno studio più recente, Li et al. hanno utilizzato la metilammina e l'acrilammide per modificare l' $\alpha$ -ZrP mediante intercalazione [11]. Il prodotto è stato usato come carica in un poliacrilato contenente fosforo. Con lo 0,5% di ZrP nella matrice, il rilascio di calore si è dimostrato essere più basso e anche l'indice di limitazione dell'ossigeno è risultato più elevato. Aumentando la quantità di carica al 3 % in peso si è registrata una flessione dei valori sopracitati. Una possibile spiegazione è l'aggregazione di ZrP che si forma a una concentrazione elevata e che porta a una scarsa distribuzione delle nanopiastrine di ZrP nella matrice.

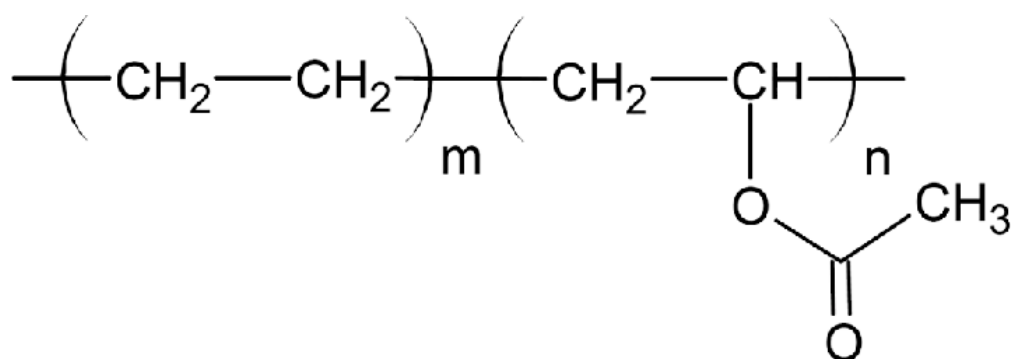
Sono due i fenomeni che sono stati determinati come responsabili delle prestazioni ignifughe dei materiali ZrP: in primo luogo, i materiali ZrP sono in grado di promuovere chimicamente la reazione di carbonizzazione durante il processo di combustione e, di conseguenza, contribuiscono a generare uno strato di char più compatto e denso, che porta a un miglioramento nella ritenzione della fiamma. Inoltre, la sola presenza di ZrP limita fisicamente il trasferimento di calore e di massa tra gas e la materia condensata, impedendo così la propagazione della fiamma.

## 2.2 Copolimeri Etilene Vinile Acetato (EVA) ed Etilene Butile Acrilato (EBA)

In questo paragrafo verranno presentate le caratteristiche generali dei polimeri che sono stati utilizzati come matrici: EVA ed EBA

### 2.2.1 EVA

I copolimeri EVA sono copolimeri di etilene e vinil acetato che sono stati sintetizzati per la prima volta negli anni 30 nei laboratori della ICI in Gran Bretagna [eva]. Inizialmente si parlava di “polietilene modificato” perché i primi gradi di EVA contenevano percentuali molto basse di vinil acetato. Successivamente, dagli anni 50 in poi, sono stati sviluppati tantissimi gradi diversi di EVA, data la sua versatilità e il suo grande range di applicazioni. La *figura 2.14* mostra la sua formula chimica generale.



*Figura 2.14 Formula chimica generale dell'EVA, m ed n sono i coefficienti variabili dei gruppi etilenici e vinil acetali. [12]*

Sono tre le caratteristiche strutturali che determinano in larga parte le caratteristiche e le proprietà di un determinato grado di EVA [13]:

1. Percentuale in peso di acetato di vinile;
2. peso molecolare e distribuzione;
3. ramificazione molecolare;

In primis la percentuale di acetato usata per la sintesi condiziona la cristallinità dell'EVA. L'acetato ha la capacità di interrompere le zone cristalline che vengono formate dai segmenti polimerici polietilenici. Ad esempio, i gradi di polietilene a bassa e media densità prodotti con processo bulk ad alta pressione tipicamente presentano gradi di cristallinità all'incirca pari al 40-65%. Queste percentuali crollano se si usa il vinil acetato per copolimerizzare e addirittura se la percentuale di VA arriva al 50% ci si ritrova con un polimero completamente amorfo. Ciò ovviamente causa la variazione di tantissime proprietà, soprattutto le meccaniche: modulo e resistenza diminuiscono, ma aumenta la *impact strenght*, soprattutto a basse temperature. Modificare la % di VA, però, significa anche modificare la polarità del prodotto finale. Un polimero più polare sarà sicuramente più facilmente verniciabile, ad esempio.

In *figura 2.15* è presentato il quadro delle proprietà dipendenti dal peso molecolare medio. L'aumento del contenuto di VA aumenta il trasferimento della catena e può portare a una MWD, distribuzione

dei pesi molecolari, più ampia. Come per tutti i polimeri, la principale conseguenza dell'allargamento della MWD sugli EVA si ha nelle caratteristiche del flusso del polimero fuso. Questa differenza reologica è attribuita al fatto che le catene lunghe nei polimeri a MWD larga tendono ad aggrovigliarsi maggiormente rispetto alle catene più corte. Di conseguenza, le catene lunghe accettano una quantità sproporzionata di sollecitazioni deformative e mostrano una risposta elastica superiore alla media. Questa risposta elastica è ritardata anche dalla resistenza viscosa delle molecole più piccole a parità di contenuto di VA e di MI (melt flow index). Pertanto, i copolimeri EVA ad ampia MWD avranno una viscosità relativamente elevata a uno sforzo di taglio molto basso, mentre a uno sforzo di taglio elevato il flusso sarà significativamente più facile rispetto ai copolimeri EVA a MWD stretta.

Viscosity	Increases
Softening point	Increases
Environmental stress crack resistance	Increases
Impact strength	Increases
Tensile strength at break	Increases
Stiffness modulus	Increases (slightly)
Resistance to chemicals	Increases
Solubility (converse of chemical resistance)	Decreases
Processability (converse of viscosity)	Worsens

Figura 2.15 proprietà dell'EVA che variano quando aumenta il peso molecolare medio [13].

Per valutare l'effetto delle ramificazioni bisogna prima distinguere quelle corte, ovvero quelle con meno di 6 atomi, da quelle lunghe, dunque, le ramificazioni caratterizzate dall'aver almeno 6 atomi di carbonio. Le ramificazioni lunghe, come in tutti i polimeri, hanno l'effetto di conferire più elasticità al fuso polimerico, le ramificazioni corte invece, di solito gruppi metilici e butilici, minano la cristallinità, ovvero hanno un effetto molto simile a quello dell'introduzione crescente di VA.

Dal punto di vista del comportamento al fuoco il principale prodotto di degradazione dei copolimeri, in prima battuta, EVA è l'acido acetico, in ogni caso si formano anche acqua, monossido di carbonio, anidride carbonica, chetoni e acetaldeide. La formula generale di questi ultimi composti è mostrata in figura 2.16. La formazione dei prodotti secondari, probabilmente, è derivante dalla decomposizione dell'acido acetico.

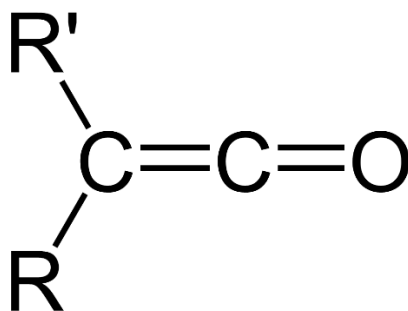


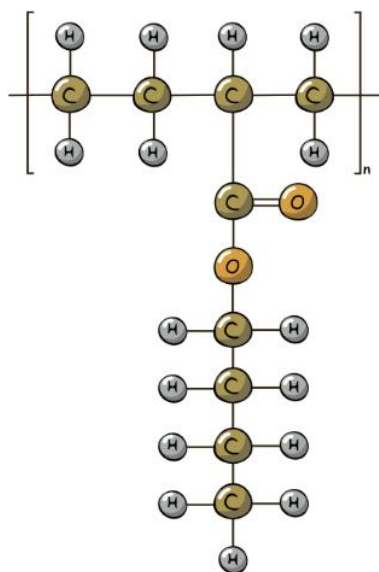
Figura 2.16 Formula generale dei chetoni.

Il processo di degrado dei copolimeri EVA è un processo costituito da due step, che riflette la chimica bimodale dell'EVA stesso. Tra i 250 e i 420 °C si ha un'importante perdita di peso del materiale solido proprio a causa dello sviluppo di acido acetico e composti menzionati precedentemente. Tra i 420 e i 600°C, invece, sono le catene etileniche a degradare.

### 2.2.2 EBA

I copolimeri di etilene butilacrilato (EBA) sono prodotti facendo reagire l'etilene con il butilacrilato. Questi copolimeri combinano un'elevata capacità di incorporare le cariche, un'eccellente tenacità, stabilità termica, flessibilità e adesione in un'ampia gamma di temperature. I copolimeri di etilene e butilacrilato sono utilizzati per la produzione di tubi, pellicole, per la modifica dei polimeri, come resine di supporto per i concentrati, come compatibilizzanti, nei composti di fili e cavi e nelle formulazioni di adesivi hot melt. Inoltre, possono essere utilizzati per la produzione di articoli resistenti e flessibili stampati a iniezione ed estrusi.

La formula generale dell'EBA è riportata in *figura 2.17*.



*Figura 2.17 Formula dell'EBA [14]*

Per analizzare il comportamento al fuoco dell'EBA, un copolimero statistico di etilene butil acrilato è stato sottoposto a un processo di pirolisi a 280 °C. Si sa che, quando a subire pirolisi è il PBA (polibutilacrilato) il principale prodotto di decomposizione è il butanolo; tuttavia, in questo caso non sono state trovate tracce rilevanti di alcol di alcun tipo. Ciò è in accordo col fatto che per avere formazione di alcol c'è bisogno di avere gruppi acrilati adiacenti. Quindi in un copolimero etilene butilacrilato a blocchi la formazione di butanolo dovrebbe essere rilevante. Il principale prodotto di decomposizione per il copolimero statistico testato è risultato essere il butene. Inoltre, effettuando un confronto con la degradazione dell'EVA si è visto che in entrambi i casi il meccanismo di ablazione risulta essere la pirolisi esterea; la differenza risiede nel fatto che l'EBA risulta essere più stabile dal momento che la sua degradazione porta alla formazione di gruppi carbossilici, causa liberazione di butene. Nell'EVA invece si ha insaturazione della catena principale [15].

Ribeiro et al [16] hanno realizzato dei compositi usando come matrice un EBA al 30 % in peso di butil acrilato. A questa matrice sono state abbinate diverse tipologie di minerali argillosi: mica, caolino e palygorskite. Oltre a questi è stato anche provato il k-feldspato ed è stata anche testata la combinazione delle cariche sopracitate con una miscela intumescente. I compositi realizzati con un miscelatore interno sono stati testati al cono calorimetrico a consumo di ossigeno sottoforma di

piastrine quadrate di dimensioni 100 x 100 x 3 mm. Nello specifico per le prove è stato usato un flusso incidente di 50 kW/m<sup>2</sup>. Di fatti sono riportati in *figura 2.18* e *2.19* i risultati dei test con le

curve di HRR in funzione del tempo. Si nota che i compositi con sola carica portano a una lieve riduzione del pkHRR, tranne il composito con Caolino che sostanzialmente mostrano un picco quasi identico, ma soprattutto causano un ritardo notevole in termini di TTI (Time To Ignition). Anche da questo punto di vista il composito con caolino in realtà mostra un TTI quasi identico al riferimento di polimero puro.

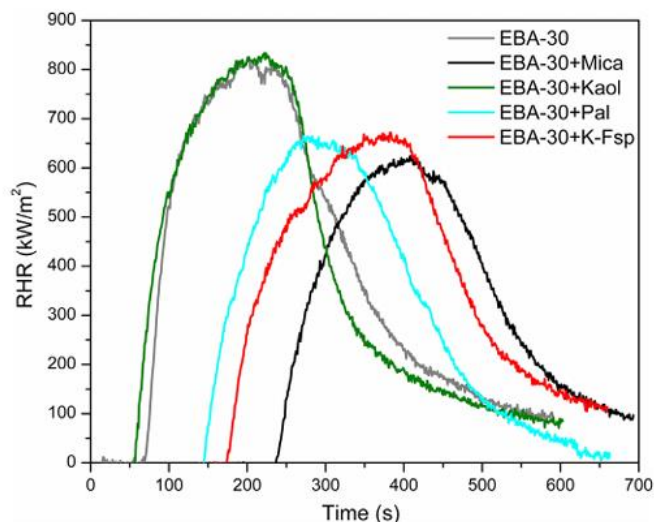


Figura 2.18 Andamento del HRR in funzione del tempo di compositi base EBA con confronto con EBA puro [16].

Se invece si prendono in considerazione i risultati (figura 2.19) relativi ai compositi con carica e miscela a comportamento intumescente, si notano delle curve di flusso con picchi decisamente più bassi, fino ad arrivare al caso del composito con miscela e palygorskite che restituisce una curva piatta, come se l'HRR fosse quasi nullo per tutta la durata della prova. Di fatti questo sistema non ha neanche subito ignizione nelle condizioni usate in questo studio. Probabilmente la palygorskite riesce a catalizzare la reazione di formazione del residuo carbonioso in sinergia con le reazioni di esterificazione proprie dei componenti usati nella miscela a comportamento intumescente.

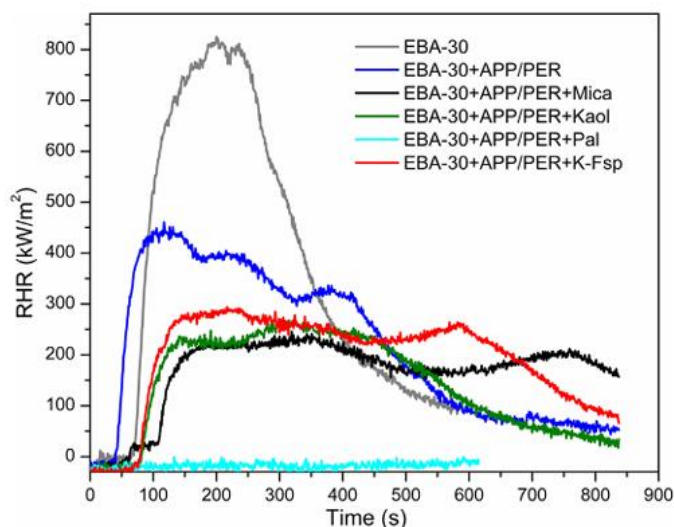


Figura 2.19 Andamento del HRR in funzione del tempo di compositi base EBA con miscela a comportamento intumescente, presente anche confronto con EBA puro [16].

### 2.3 Sviluppo di fiamme e incendi: generalità e focus sui materiali polimerici

Convenzionalmente, quando si fa riferimento a sostanze infiammabili, si presenta sempre il triangolo del fuoco: vale a dire la commistione dei tre elementi necessari a far avvenire la reazione di combustione. I tre elementi citati sono il combustibile, il comburente e il calore, come presentato schematicamente in *figura 2.20*.



*Figura 2.20 Triangolo del fuoco convenzionale. [17]*

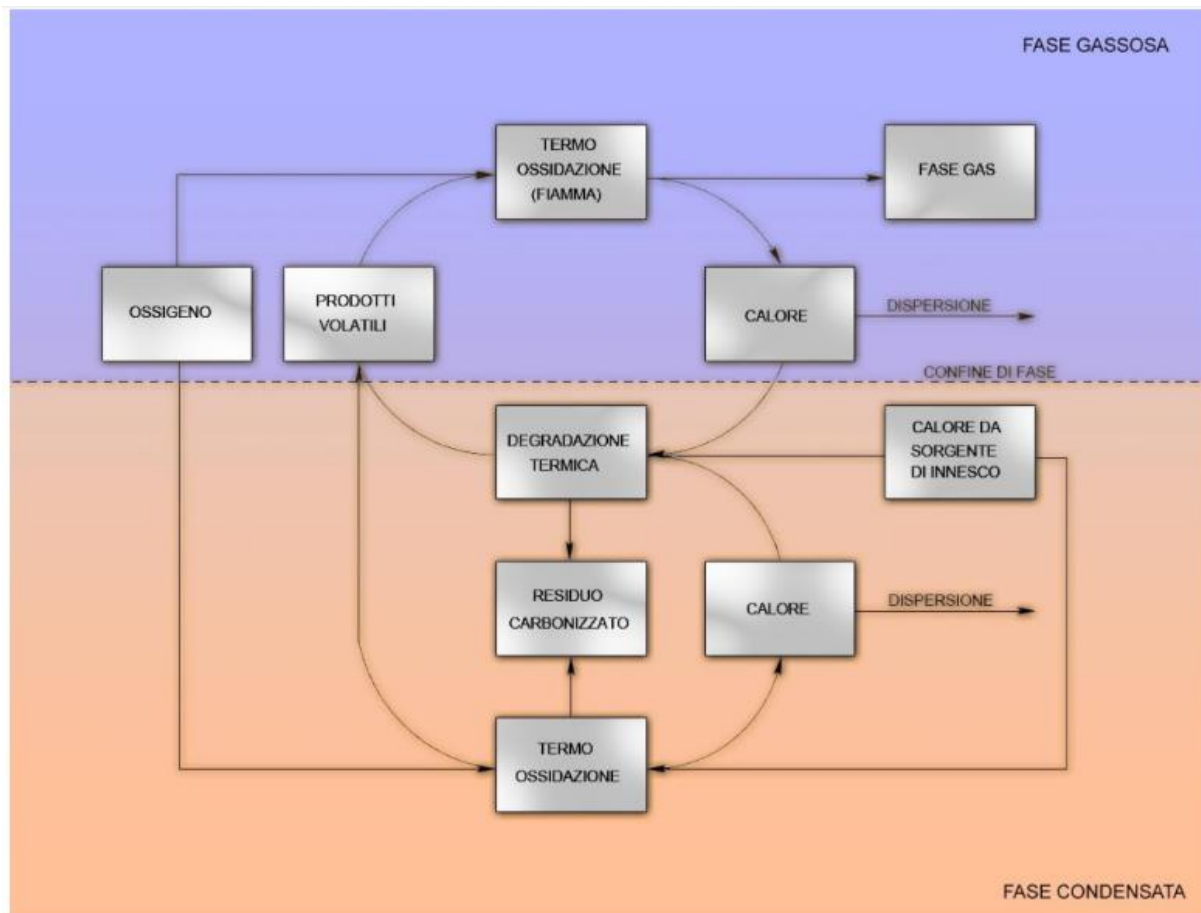
I polimeri non sono infiammabili in sé [17], non è la materia solida a bruciare quando su un componente polimerico divampano le fiamme. Ciò che brucia sono i gas che vengono prodotti a causa della degradazione termica del polimero. È dunque evidente che lo studio dei processi d'incendio delle materie plastiche è più complesso di quello relativo ai gas combustibili come ad esempio il metano.

Per i polimeri si deve necessariamente discernere quello che succede in fase gassosa da ciò che avviene in fase condensata. La fase condensata comprende sia il dominio della fase solida che quello della fase liquida costituita dal polimero fuso. Il meccanismo di combustione dei polimeri si può largamente riassumere in diverse fasi. La prima dinamica che va tenuta in considerazione è la pirolisi del polimero, ovvero il processo di degrado a cui non prende parte l'ossigeno. I prodotti volatili risultanti dalla pirolisi finiscono per andare incontro, come detto precedentemente, a termo-ossidazione, ovvero combustione. Proprio questa seconda reazione sarà la più veloce delle due proprio perché avviene in fase gas in presenza di ossigeno. Ma questo processo è fortemente esotermico, ciò vuol dire che il polimero verrà scaldato molto velocemente e intensamente dalla combustione, accelerando ancora di più la pirolisi. In altre parole, il ciclo concatenato di queste due reazioni è auto catalitico. Nonostante questo quadro iniziale, il ciclo si può ritardare e per farlo si può agire nei seguenti modi [17]:

1. Disperdere o dissipare il calore in fase gas;
2. Disperdere o dissipare il calore in fase condensata;
3. Limitare la produzione di volatili combustibili.

Il quadro completo di quello che succede durante la combustione di un materiale polimerico è presentato in *figura 2.21*. Ciò che si aggiunge grazie a questo schema rispetto a quanto esposto precedentemente è la possibilità di formazione di un residuo carbonizzato causata anche

eventualmente da termo-ossidazione in fase condensata. Lo schema di *figura 2.21* è il più generale possibile ma non è detto che gli ultimi due fenomeni siano presenti o comunque rilevanti.



*Figura 2.21* schema riassuntivo dei meccanismi che instaurano durante la combustione di un materiale polimerico. [18].

L'andamento della temperatura in un incendio è riportato in *figura 2.22*. L'innesco dell'incendio (ignition in figura) è contraddistinto da un tempo caratteristico, il TTI, time to ignition, e subito dopo l'innesco si osserva che la temperatura non aumenta sensibilmente. In questo intervallo di tempo è possibile intervenire per domare l'incendio, dopodichè non sarà più possibile. Raggiunto il flashover, ovvero in maniera orientativa il flesso della curva a campana finale l'incendio non si potrà più spegnere: si può solo evitare che si propaghi su oggetti o zone dove ancora non è arrivato il fuoco e attendere che ciò che sta bruciando finisca di farlo. [appunti del corso]. Complessivamente quindi oltre al TTI è rilevante anche il TTF, ovvero l'intervallo di tempo alla fine del quale si raggiunge la condizione di flashover. Dunque il TTF sarà uguale alla somma tra il TTI e il tempo di sviluppo dell'incendio, FGF (fire growth to flashover). Entrambi gli intervalli di tempo sono molto brevi, si parla di un ordine di grandezza variabile tra le decina di secondi e qualche minuto. Nell'ambito del TTI il polimero subisce termossidazione lenta in quanto si hanno bassi flussi di calore in gioco; invece durante il FGF il flusso di calore è maggiore e quindi anche la temperatura lo è, in questa fase i materiali polimerici subiscono degradazione termica per pirolisi. Si riesce ad intervenire sul TTI prevenendo o ritardando l'innesco della fiamma con additivi che prendono il nome di ritardanti di fiamma, invece si riesce ad agire sul FGF se si riesce a ritardare la velocità di combustione, gli additivi utilizzati in questa fase prendono il nome di ritardanti di incendio.



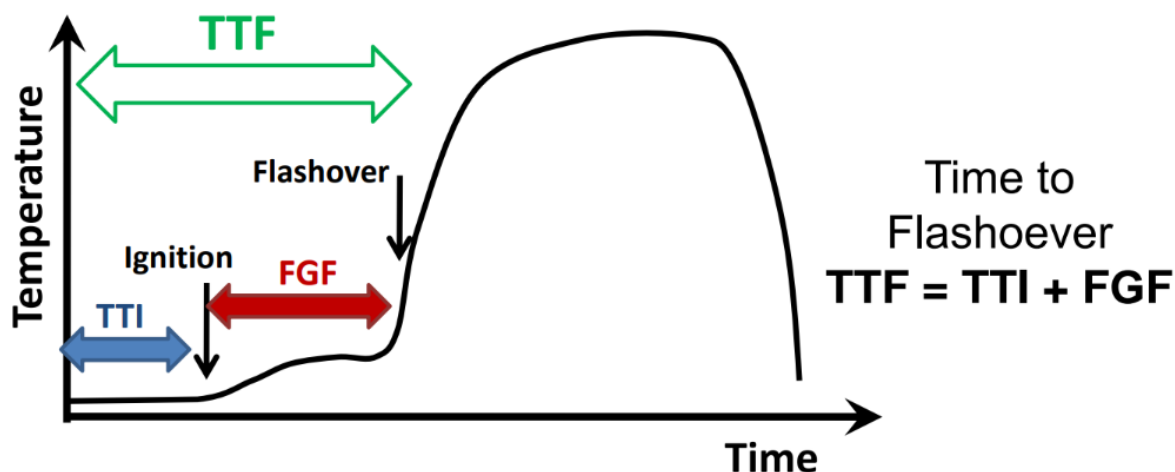


Figura 2.22 Variazione della temperatura nel corso di un incendio [17]

La maggior parte dei test antincendio cercano di simulare uno specifico scenario e di monitorare uno specifico rischio d'incendio o un pericolo per un campione all'interno di tale scenario, piuttosto che determinare le proprietà del materiale.

Inoltre, il modo in cui un campione risponde a un incendio o a un test antincendio può contribuire in modo significativo allo scenario generale dell'incendio. Di conseguenza, si possono fare tre osservazioni generali:

- Confrontare il comportamento al fuoco in diverse prove d'incendio è difficile. Le previsioni esatte spesso falliscono perché le proprietà dei materiali determinano le prestazioni in scenari diversi. Tuttavia, correlazioni approssimative o limitate a classi specifiche di materiali hanno avuto successo.

- La scalabilità è una sfida fondamentale nello studio degli incendi, poiché la scala di lunghezza gioca un ruolo così importante. In genere, i semplici approcci empirici non riescono a prevedere il comportamento dell'incendio in modo soddisfacente; in particolare i tentativi di coprire più ordini di scala di lunghezza. Negli ultimi decenni sono stati sviluppati modelli predittivi avanzati che si stanno avvicinando a previsioni affidabili del comportamento degli incendi.

- Le interazioni tra le proprietà dei componenti e le proprietà "intrinseche" dei materiali sono complesse e variabili.

Esistono circa 800 test di incendio e infiammabilità e possono essere divisi in test di combustione non forzata, test di combustione forzata e test di combustione forzata senza fiamma. Tra i diversi parametri che vengono analizzati da tali test spiccano innanzitutto il rischio di incendio, ovvero la probabilità che un incendio si propaghi, il fire hazard, le conseguenze dell'incendio, l'infiammabilità, velocità di innesco e anche la tossicità e l'opacità dei fumi prodotti.

### 2.3.1 Test di combustione forzata al cono calorimetrico a consumo di ossigeno

Il test al cono calorimetro è il più impiegato tra i test di combustione forzata [19], ovvero quelli in cui si induce il campione a bruciare in certe condizioni ben controllate. È un tipologia di test in cui si

correla la quantità di ossigeno consumata dal campione durante la combustione alla quantità di calore sviluppato. Tra queste due grandezze vige una relazione di diretta proporzionalità.

Il cono in sé è un macchinario molto complesso, i suoi principali componenti sono:

1. una resistenza che si trova in una struttura tronco-conica, ha il compito di fornire il flusso di calore prefissato al campione in maniera costante;
2. una scintillatrice che serve a forzare la combustione;
3. laser e sensore che servono a quantificare l'opacità dei fumi di combustione;

I campioni che si utilizzano hanno dimensioni normate, si parla di piastrine quadrate 100x100mm di spessore 3 mm, oppure campioni più piccoli con dimensioni in piano dimezzate (50 x 50 x 3 mm). Sebbene il cono dia la possibilità di irraggiare campioni posti in verticale (usando come base una superficie molto piccola), questo assetto non è molto utilizzato, principalmente a causa dei problemi di gocciolamento, crollo e fusione imprevedibile dei materiali termoplastici, che non vengono affrontati in modo adeguato da nessuna apparecchiatura di prova. Al contrario, l'orientamento orizzontale, in cui una faccia quadrata è direttamente esposta, è ormai consolidato per caratterizzare il comportamento alla combustione di un'ampia gamma di materiali, sebbene rappresenti uno scenario d'incendio molto specifico (in cui il calore viene applicato alla superficie dall'alto, evitando il gocciolamento della massa fusa).

Nonostante lo scenario appena descritto sia impostato per evitare il gocciolamento della fusione, alcuni materiali continuano a gocciolare nel portacampioni o addirittura a scorrere su di esso. Se ciò accade, i risultati non sono da considerare validi.

I portacampioni sono definiti in dettaglio per garantire risultati comparabili tra le prove, tra le possibili scelte vi è quella di usare un foglio di alluminio bifoderato per inglobare il campione anche lateralmente. La distanza tra elemento riscaldante e superficie del campione è regolabile. Il parametro chiave che va fissato, ed è quello che deve essere uguale affinché due misurazioni possano essere confrontate è il flusso di calore incidente sul campione.

Prima di iniziare un set di prove si fa una taratura con un bruciatore di metano, del quale si conosce il potere calorifico, che, nelle condizioni ambientali scelte, corrisponde ad una certa quantità di ossigeno molecolare consumato. In questo modo si ottiene un grafico di HRR speculare a quello di ossigeno consumato, dal quale ottenere le correlazioni tra ossigeno consumato e calore rilasciato anche per i campioni di interesse.

Il tipico assetto di prova orizzontale è mostrato in *figura 2.23*.



Figura 2.23 campione di materiale polimerico che brucia durante un test al cono calorimetrico a consumo di ossigeno.

L'output principale dei test è la curva di velocità di rilascio di calore [ $\text{kW}/\text{m}^2$ ] (Heat Release Rate) in funzione del tempo [s]. Questa fornisce diversi dati indicativi del comportamento al fuoco del materiale:

1. Time to ignition (TTI), ovvero l'istante di tempo nel quale il campione si accende;
2. Massima velocità di rilascio di calore (pkHRR);
3. Istante in cui si raggiunge il pkHRR, time to peak (TTP);
4. Tempo di estinzione della fiamma, flame out (FO);
5. Calore globalmente rilasciato, total heat released (THR), ovvero l'integrale definito della curva delimitato da TTI e FO;
6. Fire performing index (FPI), ovvero il rapporto tra TTI e pkHRR;
7. Fire growth rate (FIGRA), ovvero il rapporto tra pkHRR e TTP;

$$\text{FPI} = \frac{\text{TTI}}{\text{pkHRR}} ; \text{FIGRA} = \frac{\text{pkHRR}}{\text{TTP}} ;$$

Rispettivamente l'obiettivo è massimizzare il primo indice e minimizzare il secondo. Di fatti un FPI alto corrisponde a un TTI altrettanto alto o a un picco basso, se non a entrambe le condizioni. Per il FIGRA, più basso è il valore di questo indice più il picco sarà avanti nel tempo e contemporaneamente basso, quindi maggiore è il FIGRA minore è la pericolosità del materiale.

Pesando il campione, con annesso portacampione, prima e dopo il test, è possibile determinare la quantità di materiale residuo e rapportarla al peso iniziale del provino.

Le principali forme che le curve di HRR possono assumere sono mostrate in *figura 2.24 a,b,c,d,e,f*. Queste curve non sono altro che il diretto riflesso di un certo comportamento offerto dal materiale in fase di combustione.

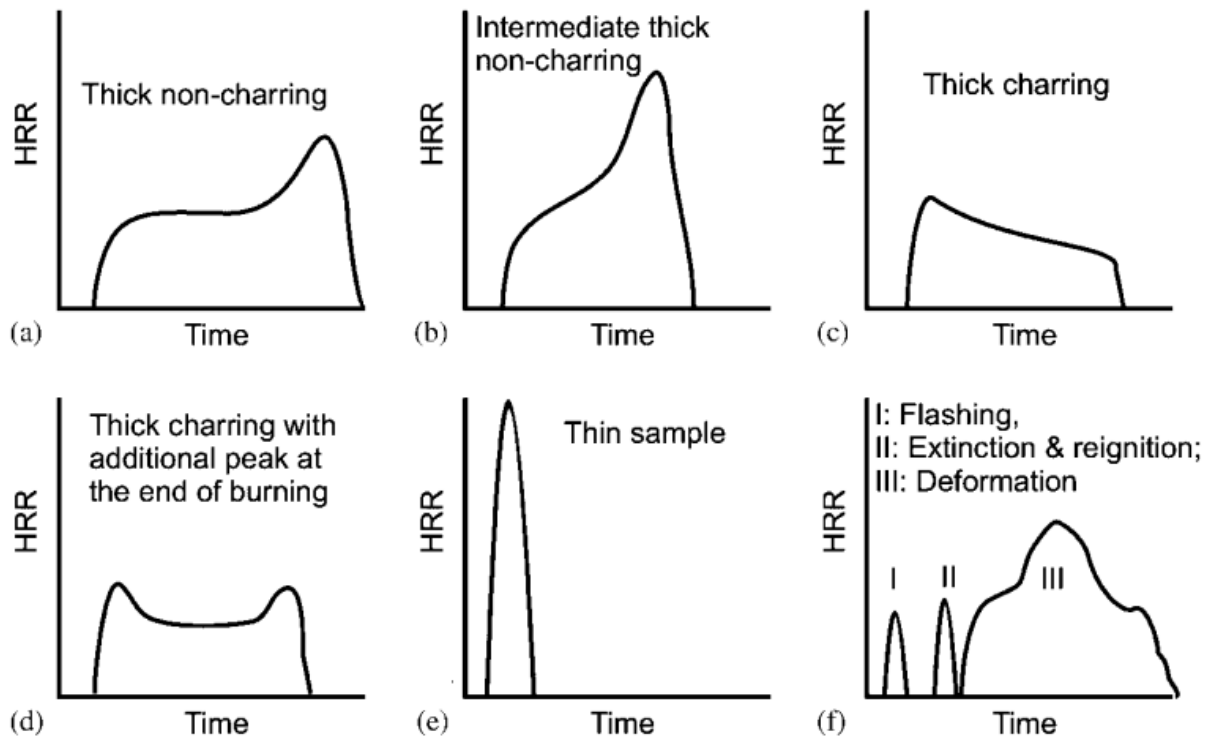


Figura 2.24 Tipologie di curve di HRR nel tempo [19].

(a) I campioni *thick non-charring* mostrano un forte aumento iniziale dopo l'accensione fino a un valore di HRR quasi statico, corrispondente all'“HRR medio o costante”. Questo plateau rimane fino alla fine della prova, quando si verifica il PHRR. Questo picco è causato dalla diminuzione di  $q'$  cond in quanto la lana di vetro che sostiene il campione impedisce il trasferimento di calore al supporto quando la zona di pirolisi si avvicina ad esso.

(b) Per i campioni *intermediate thick non-charring* il plateau scompare. L'HRR medio o costante è solo contrassegnato da una spalla. Il PHRR aumenta rispetto ai campioni termicamente spessi non carbonizzanti, poiché la sua origine si trova a metà strada tra il comportamento termicamente spesso non carbonizzante e quello termicamente sottile, che verrà discusso in seguito.

(c) I campioni con *thick charring* (formazione di residui) mostrano un aumento iniziale dell'HRR fino alla formazione di uno strato di carbone efficiente. L'ispessimento dello strato di carbone provoca una diminuzione dell'HRR. Il massimo raggiunto all'inizio è uguale sia all'HRR medio o costante che al PHRR.

(d) Alcuni materiali che si carbonizzano termicamente, come ad esempio il legno, tendono a mostrare un picco HRR all'inizio, prima della carbonizzazione, e un secondo picco HRR alla fine. Il secondo picco può essere causato dal cracking del residuo carbonioso o dall'aumento della pirolisi effettiva, come osservato con i materiali *thick non-charring*.

(e) I campioni *thermally thin* sono caratterizzati da un picco netto nell'HRR, poiché l'intero campione viene pirolizzato nello stesso momento. In questo caso, il PHRR dipende dal carico di fuoco totale.

(f) Alcuni campioni mostrano curve HRR caratterizzate da uno sviluppo instabile della combustione. Le ragioni possono essere l'intermittenza (accensione e autoestinzione) prima di una fiamma sostenuta o durante l'intera misurazione o deformazione durante la combustione che modifica la superficie e/o la distanza dal cono riscaldante.

Variando il flusso di calore che viene fornito al materiale di prova variano di conseguenza anche TTI e pkHRR, ciò che invece deve rimanere costante è l'area sottesa alla curva, in quanto footprint del materiale. In particolare se si riduce il flusso si osserverà un aumento del TTI e una diminuzione del pkHRR. Proprio settando il flusso a diversi valori si può ricavare una correlazione lineare tra pkHRR e flusso stesso la cui intercetta con l'asse delle ordinate,  $HRR_0$ , risulta essere la pericolosità intrinseca del materiale in termini di comportamento al fuoco, mentre la pendenza della retta prende il nome di fire response. Un esempio di plot è riportato in *figura 2.25*.

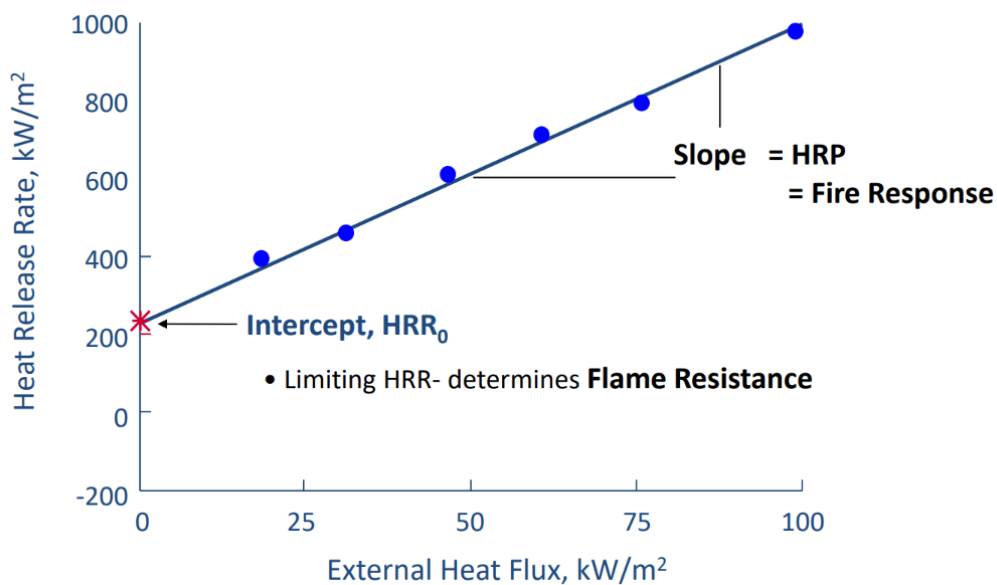


Figura 2.25 Plot lineare di pkHRR in funzione del flusso di calore applicato dall'esterno in prove al cono

L'ignizione è un argomento complesso, che è stato affrontato per il calorimetro a cono e per le plastiche in tantissimi articoli. L'accensione di un provino che viene testato al cono avviene quando il tasso di perdita di massa produce una quantità sufficiente di volatili il cui calore effettivo di combustione, al flusso d'aria caratteristico del calorimetro a cono, li rende una miscela di gas in grado di essere accesa da una scintilla. Questa condizione critica è descritta dal tasso di perdita di massa misurato all'accensione. Per il calorimetro a cono, i valori riportati si aggirano intorno a  $1-6 \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Il tasso di rilascio di calore risultante  $HRR_{ig}$  è di circa  $20-100 \text{ kW m}^{-2}$ .

Il tasso di perdita di massa critico per l'accensione viene raggiunto nel calorimetro a cono se la temperatura superficiale del materiale uguaglia la sua temperatura di accensione. Nel cono questa temperatura di accensione si comporta come una proprietà intrinseca del materiale, poiché non dipende dall'irraggiamento applicato. Il time to ignition è quindi il tempo necessario alla superficie per raggiungere la temperatura di accensione. Per campioni thick:

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} \kappa \rho c \left[ \frac{T_{ig} - T_0}{\dot{q}_{ext} - CHF} \right]^2$$

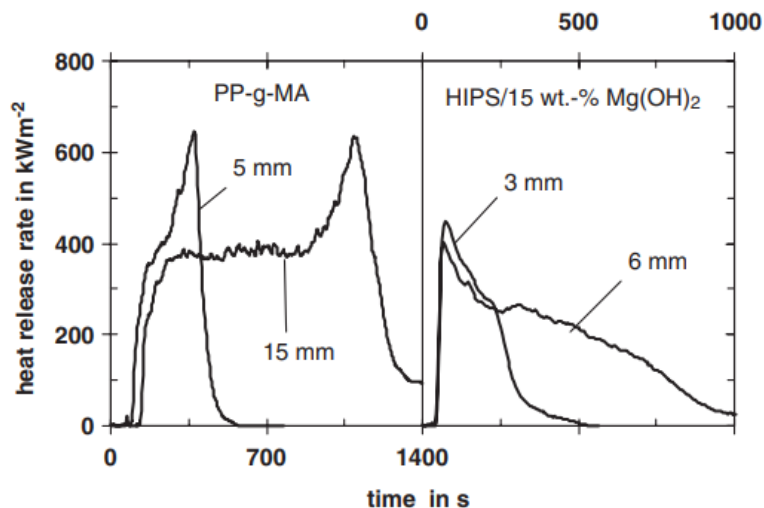
dove  $\kappa$  è la conducibilità termica,  $c$  la capacità termica,  $\rho$  la densità,  $T_{ig}$  e  $T_0$  sono rispettivamente la temperatura ambiente e quella di ignizione,  $CHF$  il flusso di calore critico per l'accensione e  $\dot{q}'_{ext}$  il flusso di calore applicato.

Esiste quindi una relazione lineare tra il flusso di calore esterno e  $t_{ig}^{-0.5}$ , ed esiste un flusso di calore critico necessario per raggiungere la temperatura di accensione. Nel cono colorimetrico, il flusso di calore critico è caratteristico per ogni materiale. Pertanto, oltre al tempo di accensione ed eventualmente alla temperatura di accensione, il flusso di calore critico può essere utilizzato per descrivere l'*ignitability* di un materiale.

È da notare che questi valori caratteristici cambiano in modo significativo se il calorimetro a cono viene modificato, ad esempio utilizzando una fiamma pilota invece di uno scintillatore o cambiando la distanza tra il riscaldatore a cono e la superficie del campione.

Tutte le proprietà importanti del fuoco, come la propagazione della fiamma, l'infiammabilità e l'ignizione, dipendono dallo spessore del provino. Non sorprende quindi che i risultati del calorimetro a cono dipendano fortemente dallo spessore del campione. L'influenza dello spessore è illustrata nella *Figura 2.26* per un *non charring material*, nello specifico si tratta di PP-g-MA e anche per un materiale in cui si forma residuo, si tratta di HIPS additivato con idrossido di magnesio, ritardante di fiamma convenzionale. I campioni *thermally thin* mostrano un tempo di accensione ridotto al diminuire dello spessore dal momento che per questi materiali la dipendenza lineare dalla conducibilità è sostituita da quella in funzione dello spessore  $l$

$$t_{ig} = l\rho c \frac{(T_{ig} - T_0)}{\dot{q}'_{ext} - CHF}$$



*Figura 2.26* Influenza dello spessore dei campioni sulle prove di combustione al cono. A sinistra PP-g-MA per cui il  $t_{ig}$  varia visibilmente al variare dello spessore, a destra un materiale thick charring (HIPS+  $Mg(OH)_2$ ) per cui il tempo di ignizione non varia. [19]

### *2.3.3 Ritardanti di fiamma: usi, proprietà e tipologie*

I ritardanti di fiamma sono delle strutture chimiche che hanno il compito di interrompere il ciclo autoalimentato di combustione, riducendo la velocità dei processi chimici e/o fisici propri del ciclo stesso. [18]

Di base tali strutture possono essere introdotte nei polimeri sia in modo permanente tramite modificazione chimica o copolimerizzazione, sia sottoforma di additivi. Il primo approccio risulta avere alcuni vantaggi, tra i quali l'uniformità di distribuzione del ritardante di fiamma e l'eliminazione di fenomeni come migrazione ed estrazione, che si possono verificare, ad esempio, durante il lavaggio dei tessuti. Tuttavia, quest'approccio è limitato ai casi in cui la struttura macromolecolare viene sintetizzata contestualmente alla produzione degli oggetti finali. In sostanza si sta parlando dei termoindurenti.

L'uso di additivi è più flessibile e permette di attribuire caratteristiche di ritardo alla fiamma senza modificare il processo di sintesi delle catene polimeriche. Di contro questo approccio però può causare problematiche come estrazione ed evaporazione, oppure bassa efficacia a causa della non compatibilità chimica tra cariche e matrice.

In questo paragrafo si farà riferimento esclusivamente all'approccio degli additivi, sia perché è quello che stato utilizzato dal punto di vista pratico nel lavoro di tesi, sia perché in realtà le considerazioni espresse sono valide anche per l'altro approccio.

I ritardanti di fiamma possono essere classificati in base al tipo di meccanismo di azione. Esso può essere fisico o chimico e può manifestarsi in fase condensata o in fase gas. In realtà si è visto sperimentalmente che i ritardanti di fiamma, a seconda del polimero d'interfaccia, spesso agiscono con un meccanismo misto. In ogni caso il loro effetto è quello di ridurre la velocità di trasferimento di calore alla fase condensata, fino a scendere al di sotto del valore minimo richiesto per l'autoalimentazione del ciclo di combustione.

L'efficacia di questi additivi però è limitata alle prime fasi degli incendi. Quando l'incendio diventa divampante, ovvero quando si raggiunge la condizione di "flashover" la combustione non può più essere interrotta ma solo confinata.

Le caratteristiche ricercate per i ritardanti di fiamma, oltre a fornire l'effetto già descritto, sono: stabilità alla temperatura di trasformazione del polimero d'interfaccia, non interferire con altri additivi o cariche, non devono essere tossici e non devono produrre fumi oscuranti, corrosivi o tossici a loro volta.

È variabile invece la percentuale in peso di additivo richiesta per avere ritardo alla fiamma: si passa da alcuni sistemi in cui bastano poche parti per milione, come ad esempio il platino nelle gomme siliconiche, ad altri sistemi, come gli idrossidi nelle guaine per cavi elettrici elastomerici, in cui una percentuale inferiore al 60 % viene ritenuta insufficiente.

Esistono diverse categorie di ritardanti di fiamma, la più celebre è sicuramente quella degli idrossidi inorganici, più precisamente idrossido di magnesio e idrossido di alluminio. Brevemente ciò che conferisce loro proprietà di ritardo alla fiamma è la reazione di disidratazione che li porta a trasformarsi nella loro forma ossidica (rispettivamente  $MgO$  e  $Al_2O_3$ ). La perdita d'acqua è una reazione fortemente endotermica e inoltre, a questo effetto di raffreddamento va sommato quello di evaporazione dell'acqua stessa. La sovrapposizione di questi due effetti è il meccanismo chimico-fisico che agisce per raffreddare la fase condensata. In fase gas il meccanismo che agisce è quello fisico della diluizione con acqua, per l'appunto, dei gas combustibili. La diluizione stessa porta anche a una diminuzione della temperatura dei gas.

Un grande vantaggio degli idrossidi inorganici è sicuramente quello che il loro impatto ambientale non è negativo, dal momento che ciò che rilasciano nell'atmosfera altro non è che acqua che, tra l'altro, abbatte anche la densità ottica dei fumi.

Il lato prettamente negativo è che la loro efficacia è legata a percentuali non inferiori al 50-60 percento. Ciò vuol dire che possono essere impiegati solo in oggetti che prevedono già di base l'aggiunta di una carica al 50-60 percento, questa carica viene sostituita dall'idrossido di competenza. La conseguenza di ciò è un impatto drasticamente negativo sulle proprietà meccaniche dell'oggetto prodotto, con una percentuale così elevata di una carica ceramica si perde flessibilità e si aumenta di molto la fragilità del prodotto.

#### 2.3.4 Ritardo di fiamma nei nanocompositi a matrice polimerica [libro]

Il meccanismo di combustione dei nanocomposti a matrice polimerica è dato dalla combinazione di due effetti: uno fisico di barriera e uno chimico di azione catalitica delle nanoparticelle nei confronti della formazione del *char*.

L'ablazione del polimero per degradazione termica favorisce fortemente la migrazione della carica verso la superficie. Il nuovo strato ceramico è termicamente stabile e si comporta da barriera al trasferimento di calore e ossigeno dalla fiamma al materiale e dei prodotti di degradazione dal materiale alla fiamma. Questo processo è tanto più facilitato quanto più le cariche sono ben distribuite e disperse. L'accumulo di carica in superficie che finisce per dare effetto barriera è stato proposto come meccanismo per un grande numero di nanocariche come, ad esempio, cariche lamellari del tipo dei filosilicati, nanotubi/nanofibre di carbonio e anche particelle isotropiche.

Durante la combustione è anche possibile che la presenza di nanocariche promuova la formazione di prodotti carboniosi residui come mostrato in *figura 2.27*. La formazione di un residuo carbonioso incombusto è un grande risultato nel campo del ritardo di fiamma, in quanto limita la formazione di composti volatili che costituiscono il combustibile dell'incendio. È stato proposto che il meccanismo chimico che permette la formazione di residui carboniosi termicamente stabili in presenza di nanocariche sia la deidrogenazione ossidativa, che è schematizzata in *figura 2.28* per un nanocomposito caricato con filosilicati. La catalisi può essere effettuata da metalli di transizione presenti nei filosilicati ad esempio.

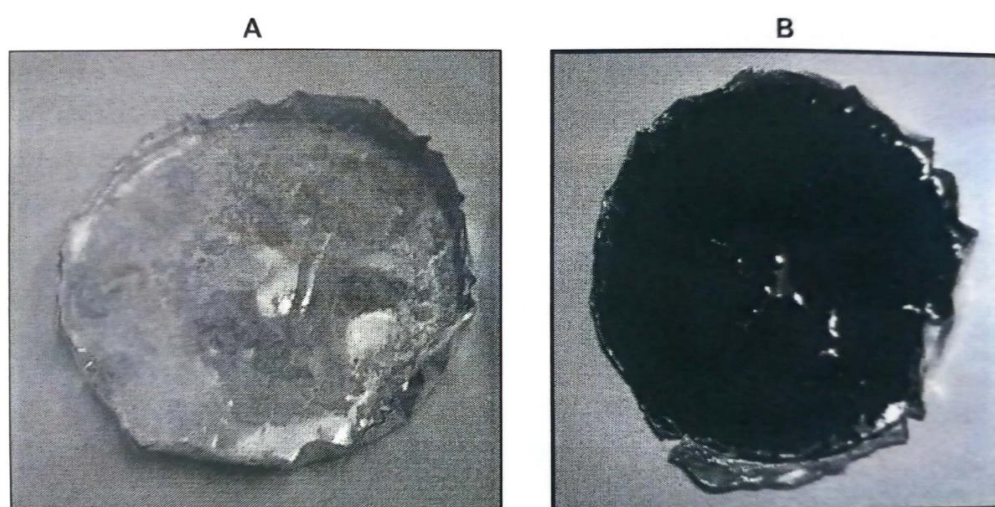


Figura 2.27 Residui di prove al cono calorimetrico di (A) PA6 e (B) PA6+ 5% di filosilicato in nanocomposito [18].



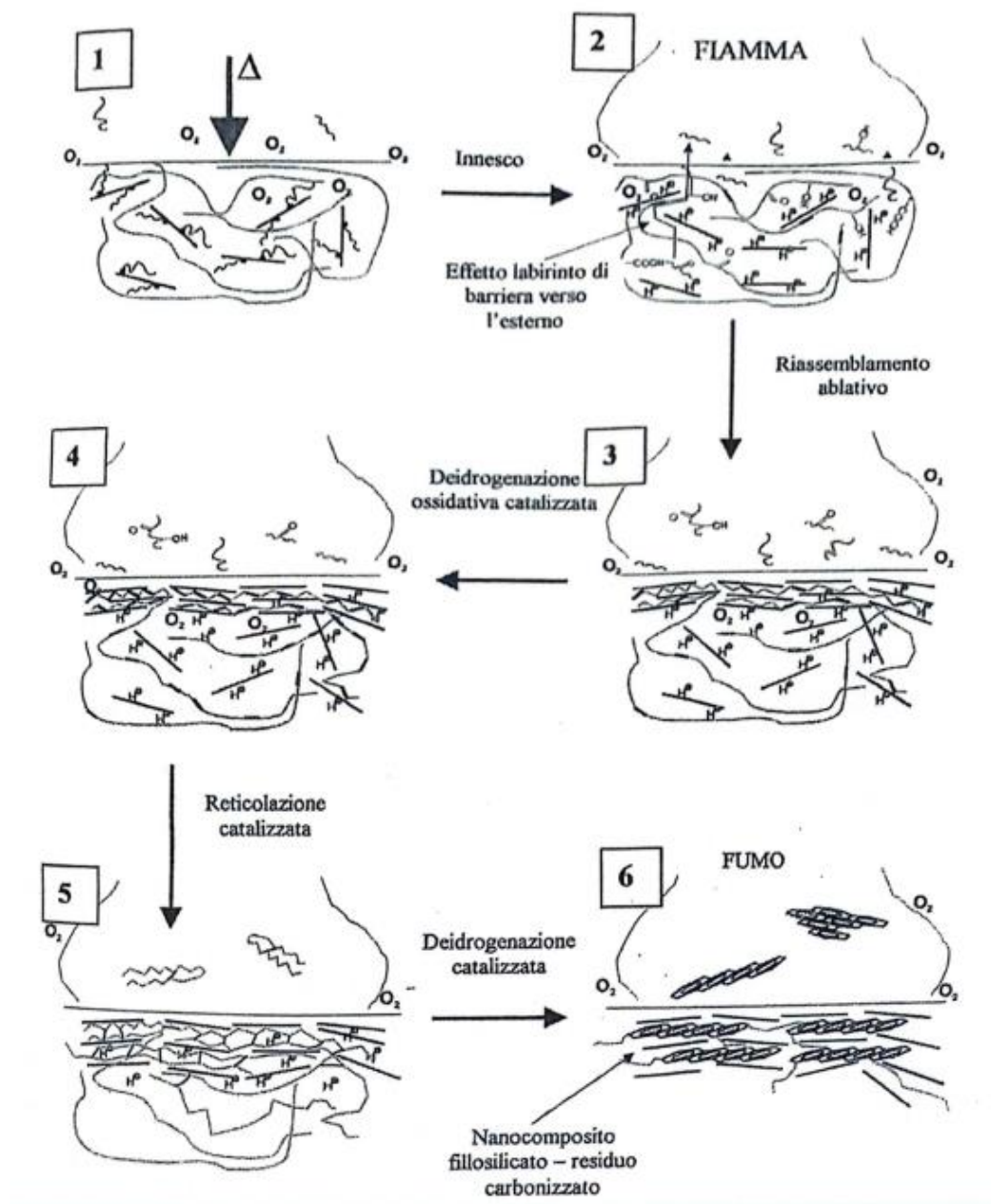


Figura 2.28 Meccanismo di formazione di residui carboniosi durante la combustione di un materiale polimerico caricato con nanocariche fillosilicatiche [18].

L'efficacia delle nanocariche come ritardanti di fiamma per sistemi polimerici è evidente in test caratterizzati da uno scenario specifico come la combustione orizzontale o l'irraggiamento superficiale. In prove come UL-94 e indice d'ossigeno, spesso richieste per la commercializzazione dei materiali, nelle quali la combustione procede verticalmente, i nanocompositi sono penalizzati ma anche in queste prove i nanocompositi fanno registrare sia una riduzione di velocità della combustione sia la riduzione del consumo di materiale rispetto ai polimeri puri.

## *2.4 Ruolo del flusso elongazionale nella dispersione e distribuzione di cariche in matrici polimeriche*

Il flusso elongazionale è un tipo particolare di flusso coinvolto in molte operazioni di lavorazione dei materiali termoplastici, come la filatura delle fibre, il soffiaggio dei film, la schiumatura e la termoformatura [20]. In generale è un tipo di flusso in cui il gradiente di velocità si sviluppa parallelamente alla direzione del moto, a differenza del flusso di taglio, in cui il gradiente si sviluppa perpendicolarmente. In alcune applicazioni il flusso elongazionale è monoassiale, come ad esempio nella filatura delle fibre o nel calendaring, in altre è più complesso ed è biassiale, come ad esempio nella filmatura in bolla.

Al fine di valutare il comportamento di lavorazione dei polimeri per questi tipi di operazioni, la valutazione delle proprietà reologiche dei materiali che subiscono questo tipo di flusso è di fondamentale importanza; inoltre, la conoscenza del comportamento reologico elongazionale ci permette di ottenere criteri semplici ed efficaci per la scelta del materiale appropriato e l'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione.

È stato ampiamente dimostrato che l'applicazione del flusso elongazionale, soprattutto in condizioni non isoterme, induce una significativa modifica della morfologia dei sistemi a base di polimeri. Ciò si è dimostrato valido sia per i sistemi polimerici omogenei, sia per i blend non omogenei, sia per i compositi a matrice polimerica.

Concentrando l'attenzione sui compositi, i risultati più eclatanti in termini di evoluzioni morfologiche indotte dal flusso elongazionale sono stati ottenuti per i nanocompositi polimerici contenenti silicati stratificati. In primis, infatti, si è visto sperimentalmente che, in funzione dello stiro applicato, si ottiene un orientamento delle argille nella direzione di elongazione. Questo comportamento in realtà è tipico per i polimeri carichi, ciò che invece è peculiare è che si è anche dimostrato che piccole quantità di argille ben disperse possono facilitare anche l'orientazione delle macromolecole della matrice, visto che le lamelle ben disperse riescono a sopprimere il rilassamento delle catene polimeriche.

Okamoto et al. [21] hanno riportato per la prima volta il verificarsi di fenomeni di orientazione delle nanoparticelle incorporate sotto estensione uniassiale in nanocompositi PP-argilla organomodificata (montmorillonite intercalata con ioni di stearilammonio) che mostrano una morfologia esfoliata. È interessante notare che per i campioni allungati a basse velocità di deformazione, gli autori hanno riportato il verificarsi di una sorta di fenomeno di riaggregazione dei nanostrati di argilla, con la formazione di strutture a "castello di carte". In particolare, durante l'applicazione del flusso elongazionale, gli strati di argilla singolarmente dispersi sono in grado di riorganizzarsi, dando luogo a eventi di microfloculazione derivanti dalle interazioni elettrostatiche fra i bordi carichi positivamente e le facce caricate negativamente delle lamelle di argilla.

Risultati simili sono stati ottenuti per una serie di nanocompositi a base di EVA e contenenti argilla bentonite modificata con ioni di cetil-dimetil-etilammonio, la cui morfologia si è evoluta da uno stato di dispersione delle cariche (presenza di strutture intercalate/esfoliate) a uno stato meno disperso (riformazione di tattoidi di argilla) durante l'applicazione di un flusso elongazionale monoassiale [22]. La riorganizzazione osservata delle argille incorporate al momento dell'allungamento è stata spiegata considerando che lo stiramento del campione in una direzione durante l'estensione monoassiale provoca la contrazione del materiale nelle altre due direzioni, inducendo quindi una diminuzione dell'area della sezione trasversale e, di conseguenza, una riduzione della distanza tra le due direzioni.

Oltre al fenomeno della flocculazione che porta le cariche a riavvicinarsi, c'è un altro aspetto fondamentale che è stato osservato nei sistemi polimeri-silicati stratificati. La Mantia et al. [23] ha documentato una sorta di transizione indotta dal flusso elongazionale dalla morfologia intercalata a quella esfoliata. Ciò è stato osservato in fibre di nanocompositi a base di PE contenenti una

montmorillonite commerciale modificata con cationi di ammonio quaternario. In particolare, l'applicazione del melt spinning e, soprattutto, la trafilatura delle fibre hanno favorito l'aumento della distanza tra gli strati nei tattoidi dando luogo alla formazione di morfologie esfoliate o strutture intercalate, caratterizzate da una maggiore distanza interstrato rispetto ai materiali isotropi.

Inoltre, nelle fibre trafilate, le lamelle di argilla disperse erano orientate preferenzialmente lungo la direzione del flusso. La formazione di disposizioni esfoliate e l'aumento della distanza interstrato nelle strutture intercalate al momento dell'estensione è stata spiegata considerando che i nanocompositi polimero/argilla, quando sono sottoposti al flusso elongazionale, mostrano un comportamento intermedio tra quello di un materiale composito "tradizionale", contenente particelle indeformabili che possono essere orientate lungo la direzione del flusso, e quello dei blend, in cui la fase dispersa può essere deformata, rotta e orientata dall'azione del flusso.

In *figura 2.29A e B*, sono presentati schematicamente i possibili meccanismi che si manifestano nei composti polimero-argilla stratificata sottoposti a flusso elongazionale che portano all'esfoliazione delle cariche. Nello scenario rappresentato nella *Figura 2.29A*, a causa della componente del gradiente di velocità lungo la direzione del flusso, gli strati di argilla sono sottoposti a velocità diverse e si può verificare l'esfoliazione delle particelle. Inoltre, lo sforzo di allungamento derivante dal gradiente di velocità può separare ulteriormente i nanostrati.

Diversamente, quando le lamelle di argilla sono orientate parallelamente al flusso, si verifica un meccanismo di scorrimento (*Figura 2.29B*). In entrambi i casi, se la sollecitazione applicata è sufficientemente alta da superare le forze elettrostatiche che tengono unite le lamelle di argilla (già indebolite dalla presenza del polimero intercalato), si ottengono strati singolarmente dispersi, con conseguente formazione di strutture esfoliate.

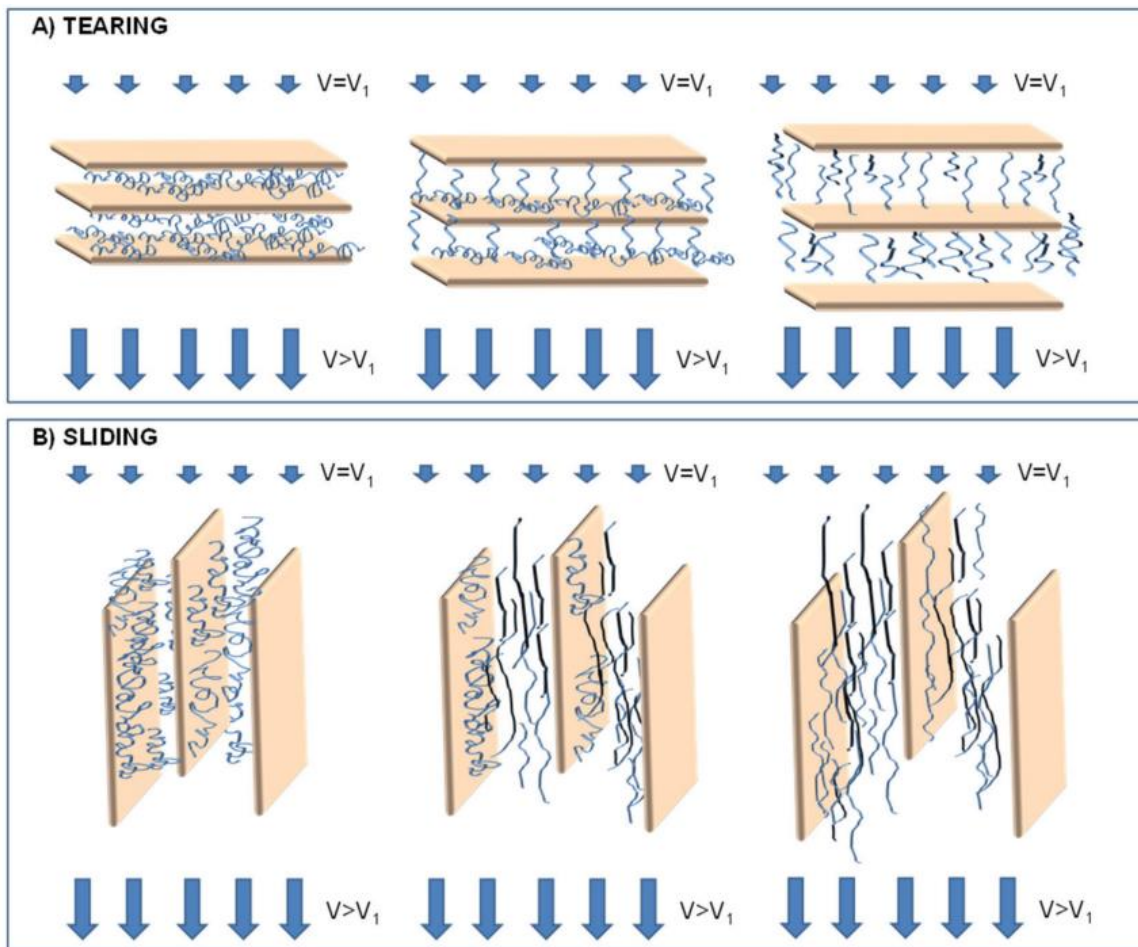


Figura 2.29 Possibili meccanismi di esfoliazione delle argille stratificate in nanocompositi polimero-silicati stratificati sottoposti a flusso elongazionale.

Le modifiche morfologiche osservate, indotte dall'applicazione del flusso elongazionale, condizionano profondamente anche il comportamento meccanico dei nanocompositi. Le proprietà meccaniche per giunta variano anche al variare dell'intensità dello stiro applicato

In particolare, diversi studi hanno dimostrato che la modifica delle proprietà meccaniche derivante dall'applicazione del flusso estensionale è spesso associata a diversi fattori, tra cui (i) l'evoluzione del grado di dispersione delle particelle di argilla, (ii) il loro grado di orientamento e (iii) il cambiamento della struttura cristallina e/o del contenuto della matrice polimerica, a causa della presenza di nanostrati orientati. Inoltre, sono stati ottenuti risultati diversi in termini di proprietà meccaniche a seconda del meccanismo prevalente di riarrangiamento della microstruttura del nanocomposito al momento dell'allungamento. In genere, è stata documentata una diminuzione della rigidità e della resistenza del materiale in funzione dell'allungamento è stata registrata per quei sistemi in cui l'applicazione del flusso elongazionale induce la formazione di cluster di argilla, mentre un miglioramento delle proprietà di trazione è stato osservato per i nanocompositi, in cui la dispersione e l'orientamento delle particelle sono stati migliorati in seguito allo stiro.

Inoltre, in alcuni casi è stata osservata una sorta di fragile-duttile.

Quest'ultimo comportamento è stato generalmente osservato nei i nanocompositi in cui il flusso allungato applicato ha favorito il raggiungimento di morfologie esfoliate e un elevato grado di orientamento delle particelle incorporate. Ciò è dovuto al fatto che l'orientamento delle lamelle di

argilla individualmente disperse lungo la stessa direzione delle catene polimeriche elimina la concentrazione di tensioni intorno al riempimento, facilitando così la deformazione del materiale.

### 3. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno dapprima presentati i materiali utilizzati nel lavoro di tesi, a seguire verranno illustrati sia i macchinari impiegati per la produzione di film e provini, sia i macchinari coinvolti nella caratterizzazione dei materiali.

#### 3.1 Materiali impiegati

In questa sezione vengono descritti i materiali utilizzati, vale a dire i due polimeri impiegati come matrici, EVA ed EBA, e le cariche, idrotalciti e fosfato di zirconio.

##### 3.1.1 Etilen-Vinil Acetato

Il primo materiale usato come matrice è l'EVA Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA, dove 'BA' sta per 'bio attributed'. Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA offre la stessa composizione chimica e le stesse prestazioni fisico-meccaniche del grado tradizionale, in più è accompagnato da una dichiarazione di sostenibilità che certifica la quota di prodotto di origine bio. È un copolimero di etilene vinilacetato (EVA) pensato per stampaggio a iniezione e compounding. La produzione di Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA avviene partendo da bionaftha che a sua volta deriva da risorse rinnovabili (ad esempio, oli vegetali). Il Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA è bio-based per l'81%.

Viene riportata in *figura 3.1* la scheda tecnica del prodotto appena presentato

MAIN PROPERTIES			
Resin Properties	Value	Unit	Test method
Melt Flow Rate (190 °C/2,16 kg)	12	g/10min	ISO 1133
Vinyl acetate content	19	%	Internal Method
Density	0,941	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Melting Point	83	°C	Internal Method
Brittleness temperature	< -80	°C	ASTM D 746
Vicat softening point (1 kg)	54	°C	ISO 306/A
Mechanical Properties *	Value	Unit	Test method
Tensile stress at yield	4	MPa	ISO 527
Tensile stress at break	-	MPa	ISO 527
Elongation at break	-	%	ISO 527
Flexural modulus	40	MPa	ISO 178
ShoreA:	89	Shore A	ISO 868 A
ShoreD:	33	Shore D	ISO 868 A

(\*) Values are referred to injection moulded specimens. Actual properties are typical and may vary depending upon operating conditions.

Figura 3.1 Scheda tecnica dell'EVA Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA

### 3.1.2 Etilen-Butil Acrilato

L'altra matrice polimerica considerata è l'EBA Lucofin® 1400 MN, prodotto dall'azienda Lucobit. Questo polimero è pensato principalmente per essere impiegato nello stampaggio a iniezione e nell'estrusione, con particolare riferimento all'estrusione di film e a quella di cavi. Risulta essere più flessibile dei gradi di polietilene di simile densità a causa della sua struttura chimica. In generale la scelta delle matrici è ricaduta su EVA ed EBA perché questi due polimeri hanno, a differenza delle poliolefine di base come PP e PE, dei pendagli polari di natura chimica molto simile, che favoriscono la dispersione delle lamelle di carica inorganica e anche l'adesione delle stesse.

In *figura 3.2* è riportata la scheda tecnica di questa seconda matrice.

Technical data			
	Standard	Unit	Standard value
Density (23 °C)	ISO 1183-1	g/cm <sup>3</sup>	0,924
MFR <sup>4</sup> (190 °C/2.16 kg)	ISO 1133-1	g/10 min	7
Comonomer n-BA <sup>5</sup>	DIN 51451	%	17
Melting temperature	ISO 3146	°C	95
Vicat softening temperature A/50	ISO 306	°C	60
ESCR	ASTM D1693	hrs	>1600
Module of Elasticity (23 °C)	ISO 178	MPa	42
Stress at break – Type 5 A	ISO 527-1, -2	MPa	11
Elongation at break – Type 5 A	ISO 527-1, -2	%	>800
Shore Hardness D	ISO 868	-	30
Notched Izod Impact Strength (-40°C)	ISO 180	kJ/m <sup>2</sup>	NB <sup>6</sup>
HAZE	ASTM D1003	%	8
Tensile strength MD (50µm blow ratio1:2,5)	ISO 527-1, -2, -3	MPa	17
Tensile strength TD (50µm blow ratio1:2,5)	ISO 527-1, -2, -3	MPa	16
Elongation at brake MD (50µm blow ratio1:2,5)	ISO 527-1, -2, -3	%	450
Elongation at brake TD (50µm blow ratio1:2,5)	ISO 527-1, -2, -3	%	600

*Figura 3.2 Scheda tecnica dell'EBA Lucofin® 1400 MN,*

### 3.1.3 Idrotalciti: grande, media e fine

Le matrici sopra presentate sono state abbinate a 4 tipi diversi di carica, in questo paragrafo verranno presentate le tre tipologie di idrotalciti che hanno medesima chimica e differiscono per la distribuzione dimensionale delle particelle, e anche leggermente per il grado di idratazione. Nello specifico si tratta di idrotalciti Mg/Al con i seguenti codici identificativi: MgAl grande, MgAl media, MgAl fine. Da sottolineare (*figura 3.3*) che la specie anionica che si posiziona nella zona interlayer è lo ione oleato e che il rapporto tra catione bivalente e catione trivalente è 2:1. Tali cariche sono state prodotte dall'azienda Prolabin&Tefarm.

MgAl_ole 24DL25 grande	$[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2] (C_{18}H_{33}O_2)_{0.34} \times 0.9 H_2O$
MgAl_ole 24DL17 media	$[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2] (C_{18}H_{33}O_2)_{0.34} \times 0.9 H_2O$
MgAl_ole 24DL13 fine	$[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2] (C_{18}H_{33}O_2)_{0.34} \times 0.8 H_2O$

Figura 3.3 Formule chimiche delle idrotalciti Mg/Al oleate

Le idrotalciti di partenza Mg/Al sono state sintetizzate in forma nitrato utilizzando vari metodi di sintesi per modulare la dimensionalità delle particelle. Le idrotalciti in forma nitrato sono state successivamente messe a contatto con una soluzione dell'anione da intercalare sotto agitazione magnetica; dunque, l'oleato è stato intercalato per scambio anionico. In un secondo momento le polveri sono state recuperate mediante filtrazione e lavati 2 volte con acqua.

Le successive fasi di lavorazione hanno previsto un'essiccazione in stufa e una macinazione. La Laser diffraction analysis ha permesso di ricavare le distribuzioni dimensionali delle particelle con annessi valori medi, riportati in *figura 3.4*

MgAl_ole 24DL25 grande	D <sub>50</sub> = 18.67 μm	D <sub>90</sub> = 48.91 μm
MgAl_ole 24DL17 media	D <sub>50</sub> = 8.39 μm	D <sub>90</sub> = 20.74 μm
MgAl_ole 24DL13 fine	D <sub>50</sub> = 5.60 μm	D <sub>90</sub> = 28.78 μm

Figura 3.4 50esimo e 90esimo percentile delle distribuzioni dimensionali delle particelle dei 3 tipi di granulometrie differenti

Da sottolineare come, in termini di D<sub>50</sub> il gap tra granulometria più grossolana e intermedia sia praticamente il quadruplo rispetto al gap che intercorre tra particelle fini e particelle medie.

A titolo di esempio in *figura 3.5* si riporta la distribuzione della taglia delle particelle dell'idrotalcite media.

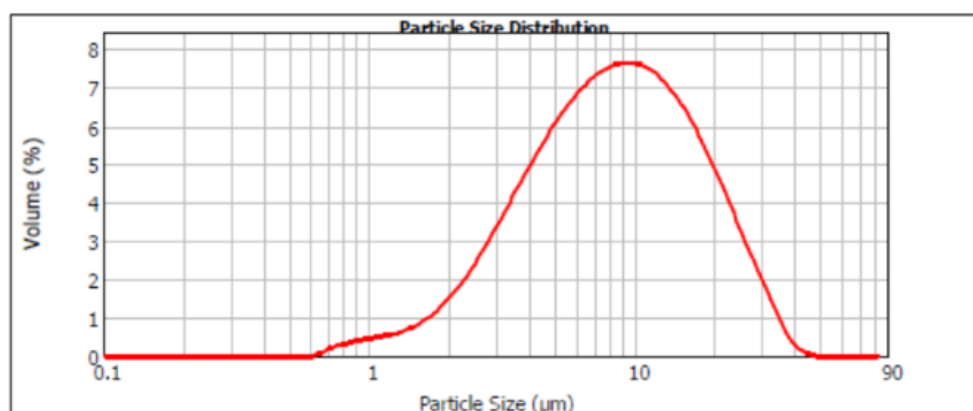
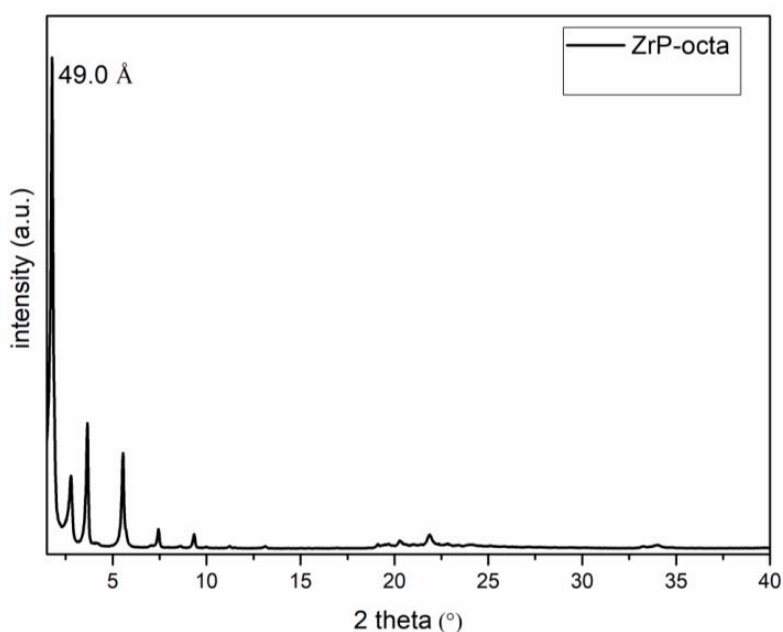


Figura 3.5 Distribuzione della taglia delle particelle di idrotalcite media. Nel grafico in alto in ascissa si riporta la dimensione delle particelle, in ordinata la percentuale in volume associata alla taglia. In basso la tabulazione delle percentuali in volume per dati intervalli dimensionali.



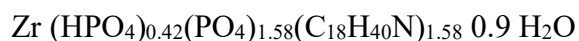
### 3.1.4 Fosfato di zirconio

Come seconda tipologia di carica dal punto di vista chimico è stato scelto il fosfato di zirconio (ZrP) fine prodotto dall'azienda Prolabin&Tefarm. La carica è stata prima precipitata in forma amorfa e poi fatta ricristallizzare in acido fosforico. Il precipitato recuperato è stato lavato 3 volte con acqua e seccato in stufa. Si è ottenuto un materiale con la seguente formula chimica:  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . Dalla formula è stata calcolata la capacità di scambio cationico. Successivamente, per ottenere l'intercalazione con la specie desiderata, il fosfato è stato messo a contatto con una soluzione di octadecilammina sotto agitazione magnetica. Il campione è stato recuperato mediante filtrazione e lavato 2 volte con acqua. Il campione è stato poi sottoposto a analisi di tipo granulometrico, diffrattometrico e termogravimetrico al fine di determinare, rispettivamente, la distribuzione dimensionale delle particelle, la distanza interlamellare e il rapporto stechiometrico dei costituenti del sistema. In *figura 3.6* è riportato lo spettro XRPD del campione ZrP\_octa 24DL16 fine. La distanza interstrato osservata (circa 49 Å) conferma l'avvenuta intercalazione dell'ammina.



*Figura 3.6* Spettro XRPD dell'ZrP\_octa 24DL16 fine

Di seguito in *figura 3.7* si riporta la distribuzione dimensionale delle particelle mentre dall'analisi termogravimetrica si è ricavata la seguente formula chimica del materiale:



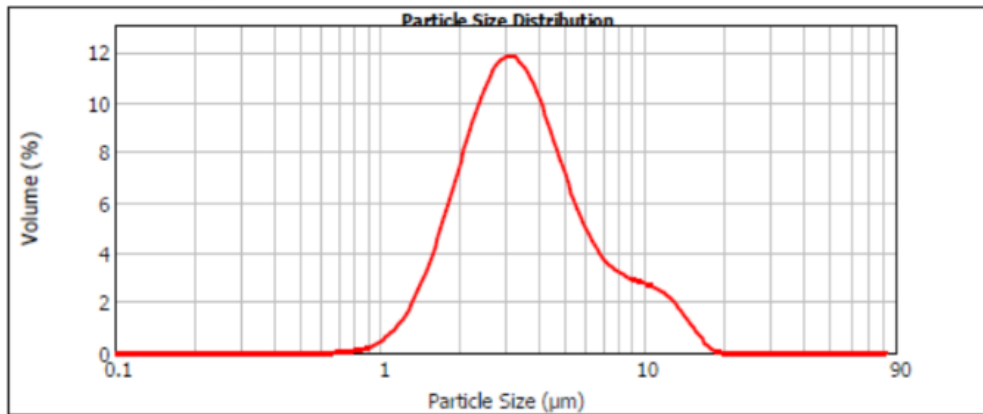


Figura 3.7 In alto la distribuzione della dimensione delle particelle di ZrP<sub>octa</sub> 24DL16 fine con grafico e tabulazione, in basso la formula chimica della suddetta polvere.

I valori di  $D_{50}$  e  $D_{90}$  del fosfato di zirconio impiegato sono rispettivamente 3.39 e 8.29  $\mu\text{m}$ . È bene sottolineare che il fosfato risulta avere dimensioni medie inferiori anche alla più fine delle idrotalciti e si evidenzia anche una distribuzione delle taglie ben più stretta data la vicinanza dei valori di  $D_{50}$  e  $D_{90}$ .

### 3.2 Strumentazioni impiegate per la realizzazione dei materiali

In questa sezione vengono illustrati i macchinari che sono stati utilizzati per produrre i film e i provini, sia quelli che sono stati testati al cono, sia quelli che sono stati impiegati per prove reologiche e meccaniche.

#### 3.2.1 Estrusione in testa piana con calandratura

I film sono stati prodotti tramite un estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific™, utilizzando una testa piana di 25 mm di larghezza e 1mm di spessore (figura 3.8). Fuoriusciti dalla bocca della testa, i film sono passati al sistema di calandre e infine sono stati raccolti intorno a un rocchetto.



*Figura 3.8 Testa piana*

Partendo dall'estrusore, esso è dotato di due viti co-rotanti (11 mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D con 8 zone riscaldate. La massima temperatura che è possibile impostare è 350°C mentre la massima velocità di rotazione delle viti è 1000 rpm. I polimeri e le cariche si possono introdurre utilizzando due diversi dosatori. Tramite il pannello di controllo touchscreen è possibile regolare i parametri di estrusione: le temperature delle zone del cilindro e velocità delle viti. Inoltre, è possibile monitorare il valore della pressione in testa all'estrusore.

In *figura 3.9* si può osservare una vista dall'alto delle viti utilizzate, mentre il loro profilo è riportato in *figura 3.10*, dove le sigle che si trovano sotto i vari elementi sono:

- **FS** che sta per elementi di trasporto;
- **PS** che sta per elementi di alimentazione, a passo maggiore rispetto a quelli di trasporto;
- **F30, F60, A90**, che sono elementi di masticazione dove il numero indica l'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo;
- **EXT**, ovvero elemento di scarico.

Sempre in *figura 3.10* sono indicate anche le porte d'ingresso che sono state utilizzate per alimentare polimero e carica.



*Figura 3.9 Vista dall'altro delle viti*

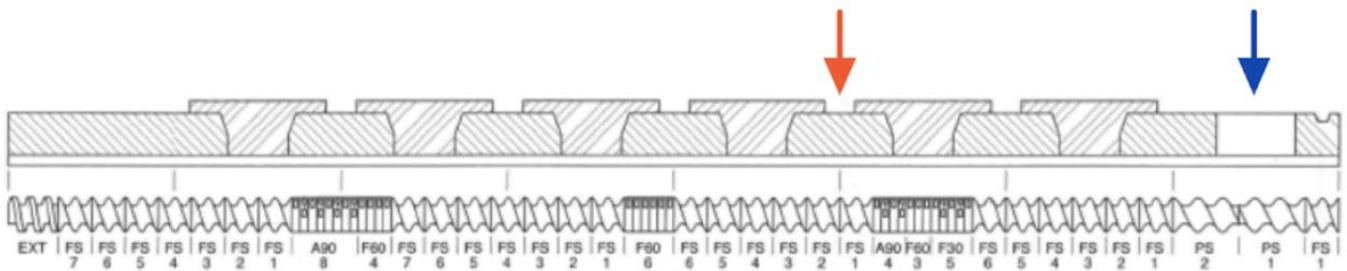


Figura 3.10 Profilo delle viti impiegate per le estrusioni. In blu la freccia che indica la bocca d'ingresso del polimero, invece in arancione la freccia simboleggiante l'ingresso della carica.

All'inizio è stato necessario ottimizzare i parametri di estrusione per i polimeri puri. Al fine di fare ciò sono state condotte delle prove di estrusione sulle sole matrici. È stato fissato il valore di RPM a 150, questo valore è stato utilizzato per tutte le estrusioni. In maniera preliminare, infatti, si era pensato di alzare gli RPM per l'estrusione dell'EBA dato il suo MFI maggiore, ma da una prova si è capito che anche con questo polimero si poteva lavorare con 150 RPM.

Dopodichè è stato necessario scegliere un profilo di temperatura adeguato alla lavorazione dei polimeri. Per l'EBA è stato scelto un profilo 160-165-170-180-190-190-190 per le zone dell'estrusore, per poi finire con la testa che è stata settata a 190°C. Questo profilo si è dimostrato subito ottimale dal momento che non si è osservata la formazione di grumi all'ingresso dei pellet. L'EVA è stato invece processato con un profilo 140-160-170-180-180-180-180-180 e anche per la testa è stata usata una temperatura di 180°C. Una prova preliminare condotta con un profilo termico di 160-165-170-175-180°C, fino alla testa, ha mostrato la formazione di grumi all'ingresso del polimero, indicando che questa configurazione non era ottimale. Pertanto, si è optato per temperature più basse per prevenire la formazione di grumi di pellet semifusi. Questi profili di temperatura ridotti sono stati successivamente utilizzati anche per l'estrusione dei film caricati.

Per quanto riguarda la portata ci si è tarati su un valore di 500 g/h per l'EVA e 550 g/h per l'EBA, e, in base a questi valori ci si è regolati per settare la portata di carica. La *tabella 3.1* illustra il quadro delle portate di carica e polimero, tenendo conto che si è scelto di realizzare nanocompositi al 5 e al 10 % in peso di carica rispetto al polimero. Per regolare le portate è stato necessario operare delle tarature dei dosatori che sono regolabili tramite la modifica della velocità della coclea, nel caso del dosatore di polimero, e della velocità delle viti, per quanto riguarda il dosatore di polveri.

	Portata di polimero [g/h]	Portata di carica per il 5% in peso [g/h]	Portata di carica per il 10% in peso [g/h]
Base EVA	500	26	56
Base EBA	550	29	61

Tabella 3.1 Valori di portata usati per i compositi al 5 e 10 % wt

Il sistema di calandre utilizzato è il modello Process 11 Sheet Take Off Unit della Thermofisher, mostrato in *figura 3.11*. Si tratta di un sistema costituito da diversi elementi:

- una **prima coppia di rulli** la cui reciproca distanza è regolabile, proprio questo parametro è quello che controlla più di tutti lo spessore che si ottiene;
- un terzo **rullo** che serve a **tensionare** il film;
- una **seconda coppia di rulli** la cui velocità di rotazione può essere uguale a quella dei rulli precedenti o maggiore di una percentuale non superiore al 10 %;
- Un **sistema di raccolta del film**.

La velocità dei primi tre rulli è regolabile con una manopola e dal punto vista teorico si può arrivare fino a 10 che corrisponde a 60 RPM, questo significa che, per quanto riguarda la seconda coppia di rulli, la massima velocità raggiungibile è 66 RPM.

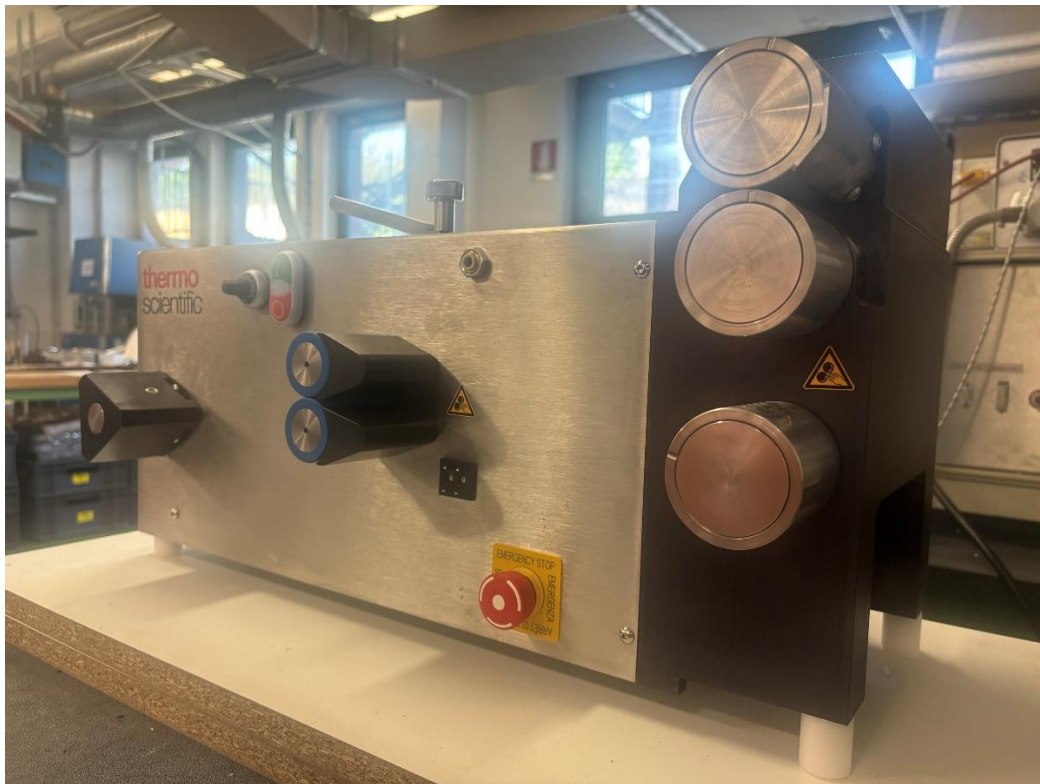


Figura 3.11 Process 11 Sheet Take off Unit della Thermofisher

Durante le operazioni si sono riscontrati 2 tipi principali di problemi: il surriscaldamento dei rulli e la graffiatura dei film.

Il surriscaldamento ha interessato i rulli d'imbocco, quelli più vicini alla testa, e ha principalmente rallentato le estrusioni perché, dopo un certo lasso di tempo, anche mezz'ora, era necessario raffreddare i rulli e pulirli con l'aria compressa, pena l'attaccamento del film ai rulli con attorcigliamento.

Con graffiatura dei film si intende la formazione di rigature e di strappi superficiali dei film. Queste rigature si sono formate in pattern periodici e ovviamente i tratti di film che presentavano questo tipo di difetti sono stati scartati e le condizioni di stiro sono state modificate. Infatti, si è osservato che la graffiatura si manifestava in condizione di stiro ben specifiche, ovvero quando l'apertura dei primi rulli era troppo piccola per la velocità di stiro o viceversa. Per ovviare al problema, dunque, si è dovuto regolare in maniera diversa velocità di stiro e apertura, modificandole in sinergia per arrivare ai risultati di spessore e larghezza attesi.

Nella *tabella 3.2* è riportato il riepilogo dei film prodotti, per i quali si è mirato a una larghezza superiore a 2,5 cm. Questa scelta è stata dettata dalla necessità di coprire completamente la superficie

quadrata di 5 cm dei campioni per le prove di resistenza al fuoco, come descritto nel paragrafo 3.2.2. Per garantire un margine sufficiente, si è cercato di ottenere film con larghezza minima di 2,6-2,7 cm, considerando l'eliminazione dei bordi spesso più spessi, non utilizzati per tale motivo. Tuttavia, per i film più sottili, non sempre è stato possibile raggiungere tale dimensione, accettando larghezze inferiori (2,5-2,55 cm), e in questi casi i bordi non sono stati rimossi.

Per arrivare agli spessori target nella maggior parte dei casi è stato utilizzato il metodo trial and error. Infatti, nonostante siano state fatte delle prove di ottimizzazione dei parametri di processo sulle matrici, le condizioni di materiale in materiale per ottenere un certo spessore si sono dimostrate diverse, soprattutto in virtù della necessità di non avere film troppo stretti.

L'obiettivo in termini di spessore per i film è stato quello di ottenere 2 spessori per ogni materiale, ovvero circa 180 micron e 280, in modo da avere poi sui bordi uno spessore non troppo superiore a, rispettivamente, 200 e 300 micron. Si è però ottenuta una certa variabilità nello spessore sia in lunghezza che in larghezza; quindi, i dati di spessore sono da intendere, tralasciando i bordi, con un errore di circa 20 micron.

<b>Tipologia</b>	<b>Velocità primi rulli</b>	<b>Surplus Velocità rulli finali [%]</b>	<b>Apertura [micron]</b>	<b>Spessore [micron]</b>
<b>EVA puro</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>180</b>	<b>170</b>
<b>EBA puro</b>	<b>2.5</b>	<b>10</b>	<b>200</b>	<b>200</b>
<b>EVA con 5% ZrP</b>	<b>2.5</b>	<b>10</b>	<b>190</b>	<b>180</b>
<b>EVA con 5% di MgAl media</b>	<b>2.5</b>	<b>10</b>	<b>190</b>	<b>180</b>
<b>EVA con 5% di MgAl fine</b>	<b>2.7</b>	<b>9</b>	<b>180</b>	<b>180</b>
<b>EVA con 5% di MgAl grande</b>	<b>2.1</b>	<b>9</b>	<b>180</b>	<b>180</b>
<b>EVA con 10% di MgAl media</b>	<b>2.4</b>	<b>10</b>	<b>200</b>	<b>190</b>
<b>EBA con 5% di ZrP</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>180</b>	<b>180</b>
<b>EBA con 5% di MgAl media</b>	<b>2.8</b>	<b>10</b>	<b>190</b>	<b>180</b>
<b>EBA con 5% di MgAl fine</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>170</b>	<b>170</b>
<b>EBA con 5% di MgAl grande</b>	<b>2.5</b>	<b>4</b>	<b>180</b>	<b>170</b>
<b>EBA con 10% di MgAl media</b>	<b>2.9</b>	<b>10</b>	<b>170</b>	<b>170</b>
<b>EVA puro</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>300</b>	<b>290</b>
<b>EBA puro</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>300</b>	<b>300</b>
<b>EVA con 5% di ZrP</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>280</b>	<b>280</b>
<b>EVA con 5% di MgAl media</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>280</b>	<b>280</b>
<b>EVA con 5% di MgAl fine</b>	<b>1.9</b>	<b>9</b>	<b>280</b>	<b>280</b>

<b>EVA con 5% di MgAl grande</b>	<b>2</b>	<b>9</b>	<b>280</b>	<b>280</b>
<b>EVA con 10% di MgAl media</b>	<b>2.1</b>	<b>5</b>	<b>290</b>	<b>280</b>
<b>EBA con 5% di ZrP</b>	<b>2</b>	<b>9</b>	<b>280</b>	<b>280</b>
<b>EBA con 5 % di MgAl media</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>290</b>	<b>290</b>
<b>EBA con 5% di MgAl fine</b>	<b>2.2</b>	<b>5</b>	<b>280</b>	<b>280</b>
<b>EBA con 5% di MgAl grande</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>290</b>	<b>280</b>
<b>EBA con 10% di MgAl media</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>320</b>	<b>280</b>

*Tabella 3.2 Film estrusi con riferimento ai parametri utilizzati per il sistema di calandre.*

### *3.2.2 Compression moulding dei provini per il cono calorimetrico*

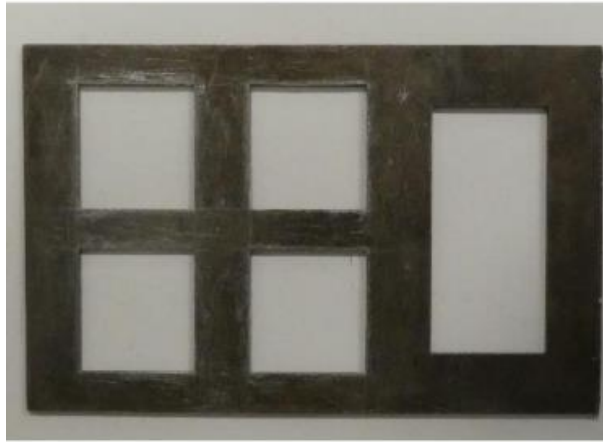
Dopo aver estruso i film si è passati alla realizzazione dei provini che sono stati successivamente testati al cono calorimetrico. I provini sono stati realizzati per stampaggio a compressione usando una pressa Collin P 200 T che è una pressa a piatti piani paralleli riscaldati, uno fisso e l'altro mobile. Per la lavorazione, due lastre metalliche vengono foderate con il materiale più adatto: fogli di alluminio, teflon o carta da forno, a seconda del polimero utilizzato. In questo lavoro, per i provini a base di EVA ed EBA, è stata scelta la carta da forno. Una prova preliminare con l'alluminio ha mostrato una forte adesione al polimero, rendendo difficile la rimozione e rischiando di danneggiare i provini. Al contrario, la carta da forno ha garantito un facile distacco e una buona finitura superficiale. Dopo aver foderato le piastre si prepara lo stampo che riproduce la forma dello o degli oggetti che si vuole o vogliono ottenere e lo si posiziona a sandwich tra le piastre. L'intero sistema così preparato si può posizionare tra i piatti procedendo con lo stampaggio. In *figura 3.12* è mostrata una foto della pressa.



*Figura 3.12 Pressa Collin P 200 T*



I provini che sono stati realizzati sono dei piccoli parallelepipedi a base quadrata con dimensioni pari a 5cm x 5cm x 0.3 cm, lo stampo che è stato utilizzato è presentato in *figura 3.13*.



*Figura 3.13* Stampo usato per realizzare i provini, 4 cavità da riempire per ogni stampata più una di forma diversa

Le stampate sono state di due tipi perché all'inizio bisognava produrre i campioni di materiale puro e successivamente, con un'altra stampata, incollare per fusione le striscette di film protettivo.

Per la prima tipologia di stampate è stato necessario partire dai granuli di polimero puro. Dal punto di vista dei parametri di processo la temperatura è stata scelta in funzione del materiale, ovvero 190 per l'EBA e 180 per l'EVA, questi valori sono stati derivati dalle temperature usate per la testa dell'estrusore durante la filmatura, visto che in tale processo avevano dimostrato di essere ottimali. Fatta eccezione per la temperatura, l'iter di processo che è stato seguito per i due materiali è identico. Per prima cosa si è preriscaldato il materiale per 3 minuti con i piatti vicini ma non chiusi, dopodiché si è passati all'applicazione di 100 bar di pressione al sistema con l'effettuazione di 15 degasaggi. Successivamente si è lasciato il materiale in pressione per 2 minuti per poi passare al raffreddamento, con estrazione al raggiungimento della temperatura di 60 gradi.

Nel modo appena descritto sono stati prodotti i campioni puri. Una parte di questi, 4 per materiale, sono stati conservati come provini di materiale puro da bruciare al cono, gli altri sono stati rivestiti con i film. I film a matrice EVA ed EBA sono stati quindi applicati su campioni puri omologhi. Nello specifico, data la ridotta larghezza dei nastri che sono stati estrusi, è stato necessario affiancare due tratti di film per il rivestimento dei provini, come illustrato in *figura 3.14*. I tratti sono stati inizialmente appoggiati sulla superficie esposta dei puri, dopodiché si è passati all'incollaggio via *compression moulding*. Per questa seconda fase sono state impiegate temperature di 90 gradi per l'EBA e 85 gradi per l'EVA, infatti, bisognava solo incollare i film senza rifondere integralmente il provino. Anche in questo caso è stato usato il medesimo processo per entrambi i materiali. Si è partiti con 1 minuto di preriscaldamento per poi azionare la pressione a 20 bar ed effettuare 5 degasaggi. In seguito, si è passati a 30 secondi di mantenimento in pressione e temperatura per poi raffreddare, estraendo anche in questo caso a 60. Per promuovere l'adesione, il sistema stampo più piastre, dopo l'estrazione, è stato messo tra due piastre massicce d'acciaio.



*Figura 3.14 Esempio di preparazione dei provini rivestiti, i due tratti di nastro affiancati vengono appoggiati sulla base di matrice, segue lo stampaggio.*

In *tabella 3.3* si presenta il quadro dei provini realizzati per le successive prove al fuoco. Sono indicati anche i codici con cui, d'ora in avanti, verranno chiamati i campioni.

<b>Tipologia</b>	<b>Quantità</b>	<b>Codice</b>
<b>EVA puro</b>	4	<b>EVA</b>
<b>EBA puro</b>	4	<b>EBA</b>
<b>EVA +film EVA con 5% ZrP 280 mm</b>	2	<b>EVA5Z3</b>
<b>EVA+ film EVA con 5% di MgAl media 280 mm</b>	2	<b>EVA5IM3</b>
<b>EVA+ film EVA con 5% di MgAl fine280 mm</b>	2	<b>EVA5IF3</b>
<b>EVA+ film EVA con 5% di MgAl grande 280 mm</b>	2	<b>EVA5IG3</b>
<b>EVA+ film EVA con 10% di MgAl media 280 mm</b>	2	<b>EVA10IM3</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di ZrP 280 mm</b>	2	<b>EBA5Z3</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl media 280mm</b>	2	<b>EBA5IM3</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl fine 280 mm</b>	2	<b>EBA5IF3</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl grande 280 mm</b>	2	<b>EBA5IG3</b>
<b>EBA+ film EBA con 10% di MgAl media 280 mm</b>	2	<b>EBA10IM3</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl media 180 mm</b>	2	<b>EBA5IM2</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl grande 180 mm</b>	2	<b>EBA5IG2</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di MgAl fine 180 mm</b>	2	<b>EBA5IF2</b>
<b>EBA+ film EBA con 5% di ZrP 180 mm</b>	2	<b>EBA5Z2</b>

*Tabella 3.3 Tabella riportante tipologia, quantità e codice dei provini realizzati alla pressa.*

### 3.2.3 Preparazione di altri provini

Oltre a una caratterizzazione del comportamento al fuoco, per i film, come già detto, è stata realizzata una caratterizzazione meccanica, reologica e microstrutturale. In questo paragrafo si passano in rassegna le modalità di preparazione dei provini destinati a tali prove.

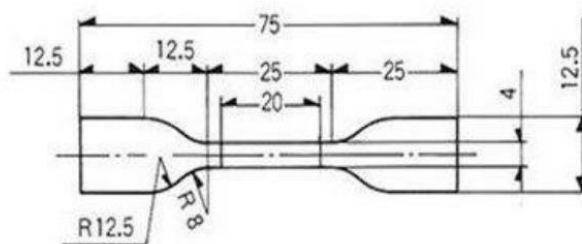
Per l'ottico è bastato semplicemente tagliare dei tratti di film di dimensioni conformi a quelle del vetrino di sostegno, ponendo attenzione alla concavità naturale del film dovuta alla modalità di stoccaggio, ovvero l'arrotolamento intorno a un rocchetto. Sono stati osservati all'ottico solo i film della categoria dei 280 micron di spessore.

I campioni per le prove meccaniche e quelle reologiche sono stati fustellati direttamente dai film usando una fustellatrice pneumatica AMSE, mostrata in *figura 3.15*



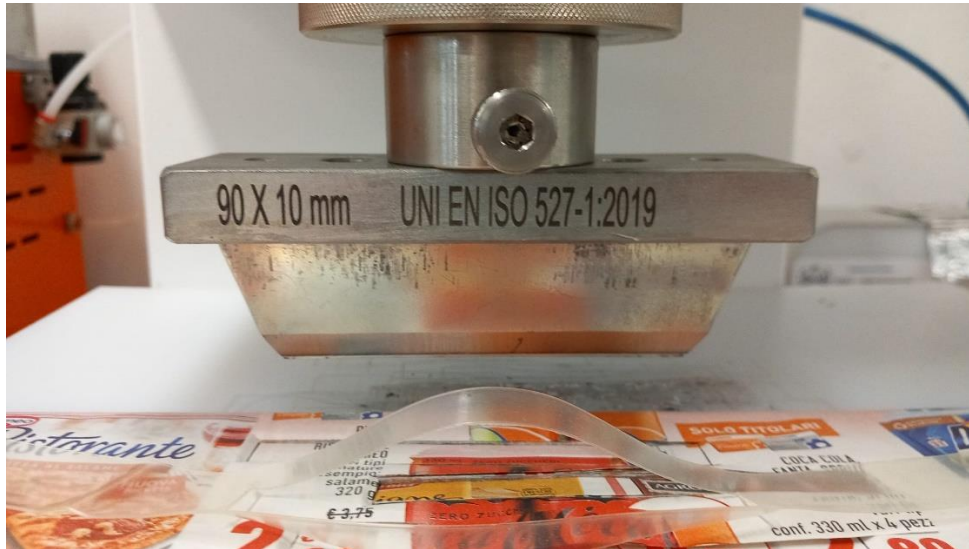
*Figura 3.15 Fustellatrice pneumatica AMSE*

Per la prova di trazione sono stati inizialmente realizzati dei provini a osso di cane normati secondo la ISO 527-2 Tipo 5A, le cui dimensioni sono presentate in *figura 3.16*. Lo spessore dei provini in questo caso è sola funzione dello spessore del film e quindi anche della sua variabilità dal centro ai bordi. Si è cercato di fustellare campioni che fossero quanto più paralleli possibili alla direzione di filmatura. Per ogni materiale, considerando che sono stati fustellati solo i film spessi circa 280 micron, sono stati ricavati 8 provini.



*Figura 3.16 Dimensioni normate dei provini di trazione secondo la norma ISO 527-2 Tipo 5A*

Nelle prime prove di trazione è emerso che questo tipo di provini non fosse adatto alla trazione di film sottili dal momento che si è riscontrata quasi in ogni caso rottura al confine con gli afferraggi. Dunque, si è provveduto a fustellare dei provini rettangolari 90 x 10 mm, anche in questo caso lo spessore dei provini ottenuti è dipeso dalla variabilità dello spessore dei film usati, sempre quelli di 280 micron di spessore medio. In *figura 3.17* è mostrata la testa usata per fustellare tali provini. Sono stati ricavati 4 provini per materiale.



*Figura 3.17 Testa usata per fustellare i campioni rettangolari 90 x 10 mm*

I provini per la reologia sono dei dischetti di diametro pari a 25 mm, anche qui lo spessore è dipeso da quello dei film e anche in questo caso sono stati fustellati solo i film più spessi, con 3 provini per materiale. In questo caso si è avuta un po' di difficoltà nel processo dato che la larghezza di alcuni film era in larga parte sui 2.4-2.5 cm. In effetti in alcuni casi sono stati ottenuti dei dischetti leggermente tagliati, ma questo tipo di difetto minimale non compromette la buona riuscita delle prove al reometro.

La preparazione dei campioni per il SEM è passata per la frattura fragile dei film. Per realizzare tale rottura i campioni sono stati immersi in azoto liquido per diversi minuti e poi rotti in maniera fragile, una deformazione plastica modificherebbe la natura del campione. I frammenti di film ottenuti sono stati fissati a un supporto grazie ad uno scotch di alluminio e successivamente metallizzati con uno strato di oro (Au) per ottenere la superficie conduttiva ed evitare l'accumulo di cariche che creerebbe fastidiose interferenze e disturbo nell'immagine.

In *figura 3.18* vengono mostrati i campioni a fine preparazione.



*Figura 3.18 campioni preparati per l'analisi al SEM*

### *3.3 Strumentazioni impiegate per la caratterizzazione dei materiali*

In questa sezione si presentano gli strumenti utilizzati per caratterizzare le prestazioni dei film. Nello specifico si è effettuata una caratterizzazione al fuoco, tramite prove al cono calorimetrico, ed è questo l'argomento del primo paragrafo di questa sezione. Seguono caratterizzazione meccanica, tramite prove di trazione, caratterizzazione reologica e infine caratterizzazione microstrutturale che è stata effettuata prima al microscopio ottico e poi al SEM.

#### *3.3.1 Prove al cono calorimetrico*

Le prove al fuoco sono state condotte con il cono calorimetrico (secondo norma ISO 5660) della Noselab ats mostrato in *figura 3.19*.

Nelle prove al cono, il campione viene posizionato sotto un elemento riscaldante tronco conico che lo irraggia in maniera uniforme. Ciò, accoppiato all'azione di uno scintillatore, forza il campione a bruciare. Una cappa di aspirazione raccoglie i fumi di combustione e calcola le percentuali di ossigeno, monossido di carbonio e anidride carbonica contenute in essi; l'opacità dei fumi, invece, viene calcolata grazie ad un sensore laser.

L'output di prova è la curva di heat release rate (HRR) in funzione del tempo [s] da cui sono estrapolabili diversi parametri. Tra questi sono stati presi in considerazione, per lo studio del

comportamento al fuoco dei materiali, il Time To Ignition (TTI), il Total Heat Release (THR), il picco di HRR (pHRR), il tempo di flame out, il Fire Performance Index (FPI) e i Fire Growth Rate (FIGRA)



Figura 3.19 Cono calorimetrico della Noselab ats.

I test sono stati effettuati con flussi di calore incidente di  $30 \text{ kW/m}^2$ , e di  $25 \text{ kW/m}^2$ . Per ottenere un flusso di  $30 \text{ kW/m}^2$  è stata necessaria una temperatura di  $618^\circ\text{C}$ , mentre per ottenere il flusso meno intenso una temperatura di  $582^\circ\text{C}$ .

In tutti le prove, indistintamente dal materiale testato, la distanza tra campioni e fonte radiante è stata fissata a 25 mm.

In *figura 3.20* è presentata la foto di un campione sistemato all'interno del suo porta campione, il puntino rosso che si intravede è stato fatto con un pennarello al fine di segnare la superficie non rivestita, in modo da non confondersi nell'orientazione del provino in fase di caricamento.

Per l'attuazione dei test si è seguito il seguente iter:

1. Pesata del campione;
2. Pesata del porta campione di alluminio di forma quadrata e di dimensioni  $6 \times 6 \text{ cm}^2$ ;
3. Inglobamento del provino nel porta campione;
4. Caricamento del provino sulla base costituita da due mattonelle refrattarie incolonnate;
5. Svolgimento della prova;
6. Rimozione di base e porta campione contenente eventuali residui solidi carboniosi dal cono;
7. Attesa del raffreddamento del porta campione con misura del suo peso, per valutare la quantità di residuo.

Per quanto riguarda il residuo, esso è stato calcolato in forma percentuale, previa sottrazione del peso di tara del porta campione.



*Figura 3.20 campione di EVA rivestito con film EVA+ 5% di ZrP (280 micron)*

### *3.3.2 Prove di trazione*

Le prove di trazione sono state svolte utilizzando il dinamometro modello 5966 Instron (*Figura 3.21*). Lo strumento è costituito da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica per il bloccaggio dei provini. La velocità di avanzamento della traversa mobile è stata impostata, per tutti i provini, a 1 mm/min nella prima parte della prova, per ricavare con precisione il modulo elastico, e pari a 50 mm/min una volta superata una deformazione di 0,25%, in modo da accelerare la rottura dei provini.

I parametri d'interesse che sono stati ricavati graficamente dalle curve sforzo deformazione sono: modulo elastico [MPa], sforzo massimo [MPa] e deformazione a rottura (%).

Per ogni prova, all'inizio, è stato necessario misurare spessore, con un apposito micrometro, e larghezza del provino. Forniti questi dati di input al sistema, il provino è stato posizionato fra gli afferraggi con orientamento il più possibile perpendicolare rispetto alla traversa. Dei 4 provini rettangolari per materiale solo 3 sono stati effettivamente usati, salvo casi di anomalie. In questi casi è stato necessario effettuare una prova in più, scartando quella anomala.





*Figura 3.21 dinamometro 5966 della Instron*

### *3.3.3 Prove reologiche*

Il reometro rotazionale a piatti paralleli utilizzato, un modello Ares prodotto da TA Instruments (*Figura 3.22*), opera in modalità di controllo della deformazione. Il piatto inferiore è collegato a un motore che lo fa ruotare, applicando così una deformazione al materiale polimerico in esame. Il piatto superiore, invece, è collegato a un trasduttore di forza, il quale permette di misurare lo sforzo generato dalla deformazione del polimero.

Lo strumento è inserito in una camera con pareti refrattarie, che garantiscono il mantenimento della temperatura durante il test e permettono anche di effettuare prove in atmosfera controllata. All'interno di questa camera, il campione viene riscaldato tramite resistenze, mentre la temperatura desiderata viene mantenuta costante grazie a un flusso di aria compressa preriscaldata. La temperatura alla quale il campione è sottoposto durante la prova corrisponde a quella di lavorazione.

I campioni di EVA sono stati testati alla temperatura di 180 °C, mentre quelli di EBA a 190°C; temperature che corrispondono a quelle usate in testa all'estrusore durante la filmatura. Per ogni materiale testato è stata effettuata una prova di dynamic strain sweep per individuare il campo di viscoelasticità lineare, dopodiché, individuato l'estremo superiore di questo intervallo esso è stato usato come valore di riferimento per la deformazione nella successiva prova di dynamic frequency

sweep. Le prove di strain sweep sono state effettuate considerando una frequenza di 10 rad/s; invece, le prove di frequency sweep sono state svolte in un intervallo di frequenze compreso tra 0.1 e 100 s<sup>-1</sup> per i materiali puri, mentre per i caricati si è scelto di ampliare l'intervallo, partendo da 0.01. Questa scelta è stata effettuata per cercare di evidenziare l'eventuale presenza di una caratteristica risalita della curva di viscosità, sintomo della presenza di uno yield stress. In tabella 3.4 vengono riportati i valori di strain usati per le prove di dynamic frequency sweep, in cui sono indicati anche i film testati. Sono stati testati, oltre ai puri, il peggiore base EVA e il peggiore base EBA, in termini di TTI e, contestualmente i 2 migliori base EVA e il migliore base EBA, tutti di spessore di 280 micron.

<b>Materiale</b>	<b>Strain [%]</b>
<b>EVA</b>	30
<b>EBA</b>	30
<b>EBA+10% MgAl media</b>	8
<b>EBA+5% MgAl media</b>	10
<b>EVA+10% MgAl media</b>	15
<b>EVA+5% MgAl fine</b>	10
<b>EVA+5% ZrP</b>	10

*Tabella 3.4 Valori di strain usati per le prove di dynamic frequency sweep*

È stato necessario posizionare il materiale con cura in modo da arrivare a una configurazione in cui le superfici dei piattini fossero interamente a contatto con il materiale, evitando così di avere interferenze con l'azoto e la sua bassa viscosità.



Figura 3.22 Reometro ARES di TA Instruments

### 3.3.4 Microscopia ottica

Per una prima caratterizzazione della microstruttura è stato usato il microscopio ottico Eclipse LV 100 della Nikon (figura 3.23).

Il microscopio ottico è uno strumento che utilizza la luce visibile e una serie di lenti per ingrandire immagini di piccoli oggetti o dettagli, rendendoli visibili all'occhio umano. Il suo funzionamento si basa su un sistema di lenti, solitamente composto da una lente obbiettivo, vicina al campione, e una lente oculare, attraverso cui l'osservatore guarda. La luce passa attraverso il campione e viene raccolta dalla lente obbiettivo, che crea un'immagine ingrandita del campione. Questa immagine viene ulteriormente ingrandita dalla lente oculare, che la proietta all'occhio dell'osservatore o su uno schermo.

I tratti di film sono stati posizionati sul vetrino di base e sono state acquisite prima delle immagini con ingrandimento 10 x, grazie alla lente con marker giallo, dopodichè, per indagare in maniera più approfondita certi aspetti si è passati a ingrandimento 50x.

Tra le difficoltà registrate durante questo tipo di indagine la principale è stata quella legata alla curvatura dei film, come già sottolineato nel paragrafo 3.2.3. Nei tratti selezionati per l'osservazione, nonostante fossero i meno curvi, non è stato possibile ispezionare alcune aree proprio a causa della curvatura.



Figura 3.23 Piano di osservazione del microscopio ottico Eclipse LV 100 della Nikon

### 3.3.5 Microscopia elettronica

Per la microscopia elettronica è stato utilizzato il microscopio modello LEO-1450VP, prodotto da Zeiss (figura 3.24).

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento che utilizza un fascio di elettroni per analizzare e visualizzare la morfologia e la composizione di superfici di campioni con una risoluzione molto superiore rispetto ai microscopi ottici. Il SEM funziona emettendo un fascio di elettroni da una sorgente di elettroni (generalmente un filamento di tungsteno o una sorgente a emissione di campo). Questo fascio di elettroni viene accelerato e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche, che lo riducono a un fascio molto sottile, diretto sulla superficie del campione in esame. Quando il fascio di elettroni colpisce la superficie del campione, si verificano diverse interazioni con gli atomi che costituiscono il campione stesso. Queste interazioni generano vari tipi di segnali, che vengono raccolti da specifici rivelatori. I principali sono:

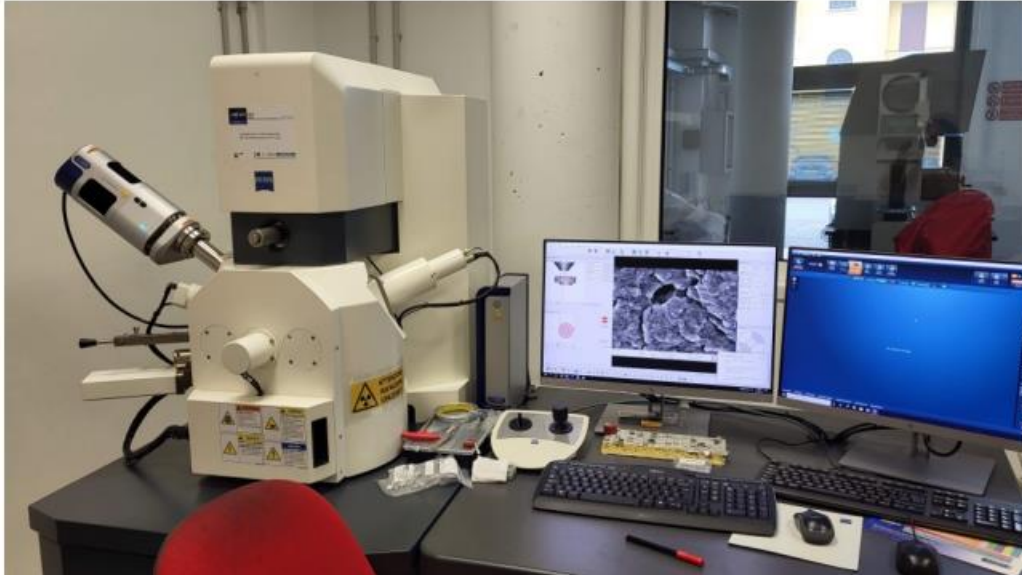
- Elettroni secondari (**SE**). Quando il fascio di elettroni primari colpisce il campione, parte della loro energia viene trasferita agli elettroni degli atomi del campione stesso, provocandone l'espulsione. Questi elettroni espulsi, detti elettroni secondari, hanno un'energia relativamente bassa e provengono principalmente dagli strati superficiali del campione. I rivelatori di elettroni secondari vengono utilizzati per produrre immagini ad alta risoluzione della topografia superficiale, poiché gli SE sono molto sensibili alle variazioni della superficie, rivelando dettagli come rugosità, forma e struttura fine.

- Elettroni retrodiffusi (**BSE**). Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni del fascio primario che vengono deviati dal loro percorso originale a causa di interazioni elastiche con il nucleo degli atomi del campione. A differenza degli SE, i BSE hanno energie maggiori e provengono da strati più profondi del campione. I rivelatori di BSE producono immagini che sono sensibili alla composizione chimica del campione, poiché elementi con numero atomico più alto tendono a riflettere più elettroni rispetto a quelli con numero atomico più basso, generando un contrasto chiaro/scuro basato sulla composizione.

- Fotoni X. Quando il fascio di elettroni primari colpisce il campione, può espellere elettroni dagli strati più interni degli atomi del materiale. Questa espulsione lascia una lacuna profonda che viene poi riempita da un elettrone di uno strato più esterno. Durante questo processo di riempimento, l'energia in eccesso viene rilasciata sotto forma di fotone, che è un raggio X caratteristico. L'energia di questi raggi X è specifica per ogni elemento chimico e può quindi essere utilizzata per identificare la composizione del campione. Dal punto di vista dell'informazione composizionale, però, l'analisi

SEM-EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*) è solo semiquantitativa, le percentuali atomiche che si ottengono sono da prendere con le pinze.

La scelta dei materiali da analizzare al SEM è stata la stessa seguita per la reologia, salvo il fatto che i puri non sono stati osservati



*Figura 3.24 SEM LEO-1450 VP*

D'ora in avanti, eccezion fatta per i test al cono, ove omissso si sottintende che i materiali testati siano film della categoria di 280 micron di spessore. La scelta di approfondire solo questa categoria risiede principalmente nella contingenza che scendere con lo spessore rende l'operazione di filmatura più complessa e meno riproducibile, inoltre i risultati al cono confermano che non vi è sostanziale differenza in termini di prestazioni tra i film più sottili e quelli più spessi.

## 4. Risultati e discussione

In questo capitolo i risultati delle prove sperimentali che sono state effettuate vengono presentati e analizzati criticamente, tramite supporto di materiale proveniente dalla letteratura e anche tramite confronti. Nella prima sezione si trattano i risultati delle prove al fuoco mediante cono calorimetrico, con analisi delle curve di HRR e dei parametri derivati. Nella seconda sezione invece si presentano i risultati delle prove reologiche, con le curve di viscosità dei materiali. Nella terza parte invece si hanno i risultati delle prove al dinamometro con focus su curve sforzo deformazione e parametri associati. L'ultima sezione è dedicata invece all'analisi critica di micrografie ottiche e SEM, per correlare il legame microstruttura- proprietà- tecnica di produzione.

### 4.1 Risultati delle prove al cono calorimetrico

In *tabella 4.1 e 4.2* si presentano i risultati delle prove di combustione al cono. Nello specifico, oltre ai dati di input come tara e peso campione, figurano il peso del residuo, il Time To Ignition ( $t_{ig}$ ), il Time To Flame Out ( $t_{fo}$ ), il picco di Heat Release Rate (pkHRR) e infine il TTP (Time To Peak). In tutte le prove si è riscontrata una presenza di residuo quasi nulla, del tutto trascurabile. In effetti visto che la carica è dispersa solo nei film che fungono da coating, questo risultato è atteso. Il materiale sottostante, difatti, non è in contatto con la carica che catalizza la formazione di residuo carbonioso. In *figura 4.1* si mostrano a titolo di esempio i residui dei campioni base EVA post- prova.



Figura 4.1 Residui dei campioni base EVA bruciati al cono

	Peso iniziale [g]	Peso residuo [g]	Tara [g]	t <sub>ig</sub> [s]	t <sub>fo</sub> [s]	pkHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	TTP [s]
<b>EBA 1</b>	6.19	0.30	0.29	<b>96</b>	252	1163	210
<b>EBA 2</b>	6.27	0.30	0.29	<b>94</b>	268	1228	200
<b>EBA5I3G 1</b>	6.86	0.30	0.29	<b>114</b>	332	1200	218
<b>EBA5I3G 2</b>	6.86	0.31	0.29	<b>108</b>	252	1334	218
<b>EBA5I3M 1</b>	6.88	0.30	0.29	<b>104</b>	266	1268	202
<b>EBA5I3M 2</b>	6.81	0.31	0.29	<b>104</b>	300	1164	220
<b>EBA5Z3 1</b>	6.75	0.31	0.29	<b>106</b>	268	1329	222
<b>EBA5Z3 2</b>	6.68	0.30	0.29	<b>112</b>	248	1238	216
<b>EBA5I2G 1</b>	6.61	0.30	0.29	<b>112</b>	264	1239	222
<b>EBA5IG 2</b>	6.58	0.31	0.29	<b>110</b>	246	1233	218
<b>EBA5I2M 1</b>	6.57	0.34	0.31	<b>98</b>	254	1406	212
<b>EBA5I2M 2</b>	6.65	0.31	0.29	<b>120</b>	266	1260	224
<b>EVA 1</b>	6.12	0.30	0.29	<b>102</b>	248	1453	212
<b>EVA 2</b>	6.18	0.33	0.31	<b>100</b>	214	1543	208
<b>EVA5Z3 1</b>	6.57	0.31	0.29	<b>92</b>	250	1289	212
<b>EVA5Z3 2</b>	6.65	0.32	0.29	<b>96</b>	242	1426	222
<b>EVA5I3M 1</b>	6.69	0.30	0.29	<b>100</b>	262	1418	218
<b>EVA5I3M 2</b>	6.86	0.30	0.29	<b>92</b>	242	1468	220
<b>EVA10I3M 1</b>	6.68	0.32	0.29	<b>156</b>	328	1446	262
<b>EVA10I3M 2</b>	6.86	0.30	0.29	<b>96</b>	278	1276	214
<b>EVA5I3G 1</b>	6.83	0.32	0.29	<b>148</b>	322	1362	260
<b>EVA5I3G 2</b>	6.81	0.32	0.29	<b>122</b>	300	1437	250
<b>EVA5I3F 1</b>	6.90	0.31	0.29	<b>130</b>	278	1405	246
<b>EVA5I3F 2</b>	6.91	0.31	0.30	<b>136</b>	318	1520	258

Tabella 4.1 Risultati preliminari delle prove al cono effettuate con flusso incidente pari a 30 kW/m<sup>2</sup>

	Peso iniziale [g]	Peso residuo [g]	Tara [g]	t <sub>ig</sub> [s]	t <sub>fo</sub> [s]	pkHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	TTP [s]
<b>EBA 3</b>	6.11	0.30	0.29	<b>124</b>	300	1085	260
<b>EBA 4</b>	6.08	0.30	0.30	<b>124</b>	284	1082	260
<b>EBA5Z2 1</b>	6.61	0.35	0.29	<b>138</b>	288	1241	266
<b>EBA5Z2 2</b>	6.61	0.31	0.30	<b>142</b>	298	1104	276

<b>EBA5I2F 1</b>	6.60	0.30	0.29	<b>164</b>	322	1291	304
<b>EBA5I2F 2</b>	6.56	0.31	0.30	<b>182</b>	342	1090	310
<b>EBA10I3M 1</b>	6.92	0.32	0.29	<b>180</b>	346	1132	312
<b>EBA10I3M 2</b>	6.86	0.32	0.29	<b>190</b>	364	1118	322

Tabella 4.2 Risultati preliminari delle prove al cono effettuate con flusso incidente pari a 25 kW/m<sup>2</sup>

Ciò che subito si evince è che per alcuni materiali vi è una grande variabilità in termini di risultati delle prove, esemplari i casi di **EVA5I3G** e **EVA10I3M** per i quali le due prove hanno restituito TTI molto diversi. Difatti queste differenze riflettono in fatto che, per entrambi i materiali, in un caso si è formata una patina protettiva e in un altro no. Questo strato protettivo si è progressivamente gonfiato fino a collassare ed è stato proprio questo fenomeno a rallentare così tanto l'ignizione. Il rigonfiamento è dovuto all'accumulo di prodotti di decomposizione della matrice sottostante. Nel caso dell'**EVA10I3M** addirittura l'ignizione si è avuta solo quando lo strato è stato bucato dalla scintillatrice, proprio per questo si è ritenuto che questo film abbia delle potenzialità ancora superiori a ciò che si è osservato. Per quanto riguarda **EVA5I3F** si è osservato rigonfiamento in entrambe le prove, come testimoniato dagli alti TTI ottenuti.

Invece i materiali base EBA hanno fornito risultati diversi: nello specifico i provini testati con 30 kW/m<sup>2</sup> di flusso non hanno presentato nessun segno di rigonfiamento, mentre per quanto riguarda i provini bruciati a 25 kW/m<sup>2</sup>, in alcuni, si è osservato la formazione di una barriera protettiva. In queste prove si è infatti assistito alla formazione di bolle sparse e non coese, a differenza delle prove descritte precedentemente dei film di EVA. Inoltre, di frequente si è osservato che l'ignizione ha avuto luogo in parti periferiche dei provini, proprio nelle zone lasciate scoperte dal film protettivo. Nonostante il rigonfiamento fosse meno preponderante, i campioni base EBA che hanno mostrato la formazione di una barriera protettiva, hanno portato a un netto ritardo in termini di TTI.

In *figura 4.2* si mostra il meccanismo di ritardo alla fiamma offerto da un film per rigonfiamento.



Figura 4.2 Rigonfiamento del campione EVA5I3F 2, in primo piano la barriera protettiva



Di seguito si riportano tramite istogrammi i valori di Fire Performance Index e Fire Growth Rate Index dei materiali testati, con annessa deviazione standard che è stata inserita solo per avere un'idea della reale dispersione dei dati; di per sé, essendo le popolazioni di dati ristrette a 2 elementi, non è un valore attendibile. In *figura 4.3 e 4.4* si hanno i grafici relativi ai campioni testati con flusso pari a  $30 \text{ kW/m}^2$ , mentre nelle figure successive, *4.5 e 4.6* si hanno i risultati dei materiali sottoposti a un flusso di  $25 \text{ kW/m}^2$ . Di seguito le *tabelle 4.3, 4.4 e 4.5* riepilogano le variazioni percentuali di alcuni parametri chiave per i campioni testati, dove le variazioni sono da riferirsi ai campioni puri usati come base di partenza.

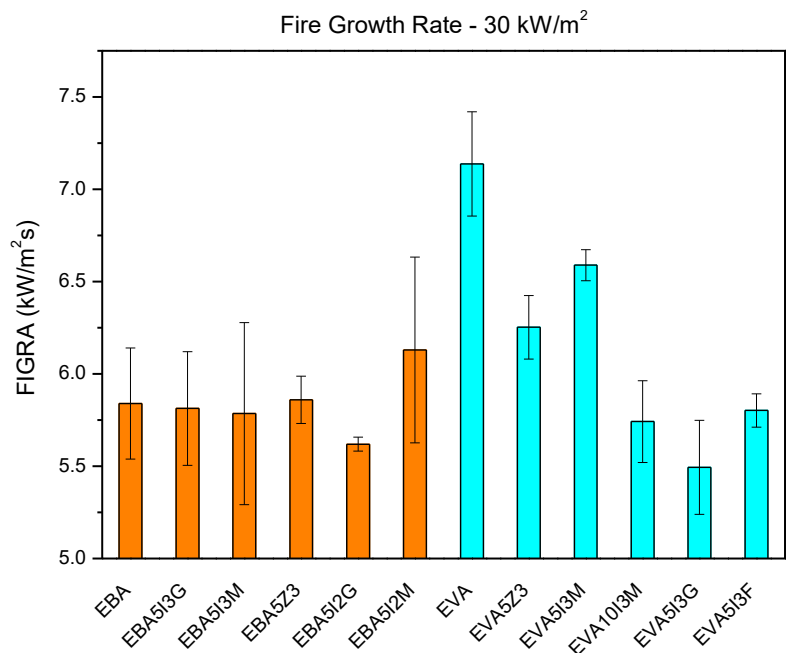


Figura 4.3 FIGRA dei materiali testati con flusso  $30 \text{ kW/m}^2$

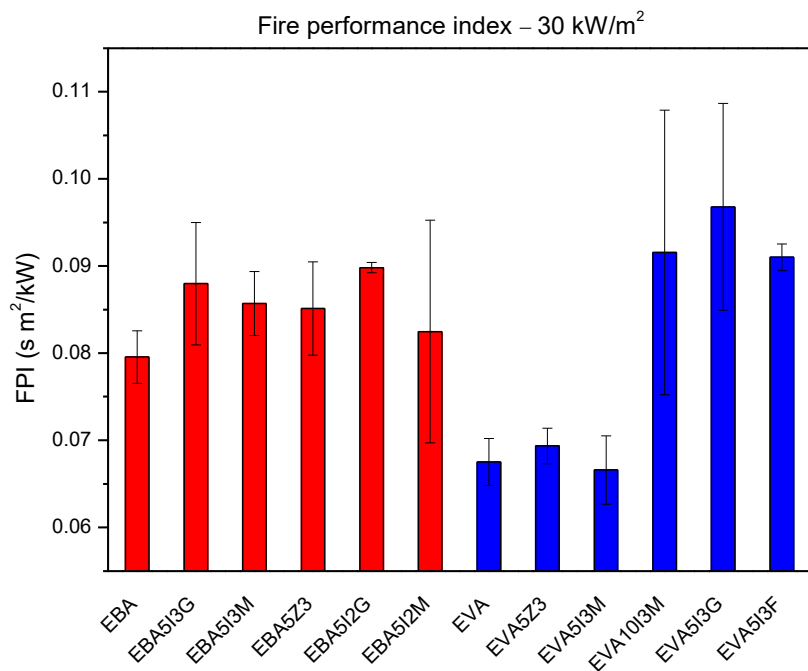


Figura 4.4 FPI dei materiali testati con flusso  $30 \text{ kW/m}^2$

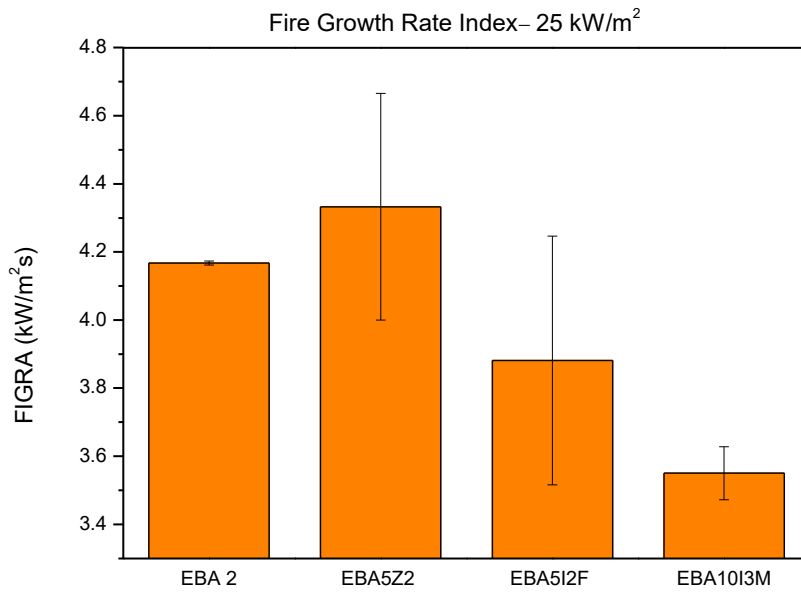


Figura 4.5 FIGRA dei materiali testati con flusso 25 kW/m<sup>2</sup>

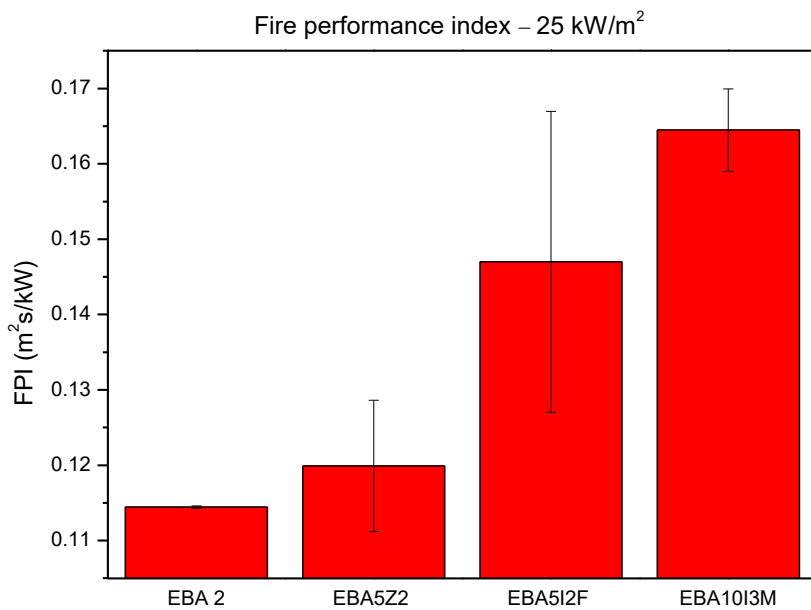


Figura 4.6 FPI dei materiali testati con flusso 25 kW/m<sup>2</sup>

	<b>EBA</b>	<b>EBA5I3G</b>	<b>EBA5I3M</b>	<b>EBA5Z3</b>	<b>EBA5I2G</b>	<b>EBA52IM</b>
<b>t<sub>ig</sub> [s]</b>	95	<b>+17%</b>	<b>+9%</b>	<b>+15%</b>	<b>+17%</b>	<b>+14%</b>
<b>TTP [s]</b>	205	<b>+6%</b>	<b>+4%</b>	<b>+7%</b>	<b>+7%</b>	<b>+6%</b>
<b>FPI</b>	0.08	<b>11%</b>	<b>8%</b>	<b>7%</b>	<b>13%</b>	<b>4%</b>
<b>FIGRA</b>	5.84	<b>-0.5%</b>	<b>-1%</b>	<b>+0.3%</b>	<b>-4%</b>	<b>+5%</b>

Tabella 4.3 Variazioni percentuali dei valori medi di parametri chiave nel comportamento al fuoco per campioni base EBA bruciati con flusso 30 kW/m<sup>2</sup>

	<b>EVA</b>	<b>EVA5Z3</b>	<b>EVA5I3M</b>	<b>EVA10I3M</b>	<b>EVA5I3G</b>	<b>EVA5I3F</b>
<b>t<sub>ig</sub> [s]</b>	110	-7%	-5%	+24%	34%	32%
<b>TTP [s]</b>	210	+3%	+4%	+13%	+21%	+20%
<b>FPI</b>	0.07	+3%	-1%	+36%	+43%	+35%
<b>FIGRA</b>	7.14	-13%	-8%	-20%	-23%	-19%

Tabella 4.4 Variazioni percentuali dei valori medi di parametri chiave nel comportamento al fuoco per campioni base EVA bruciati con flusso 30 kW/m<sup>2</sup>

	<b>EBA 2</b>	<b>EBA5Z2</b>	<b>EBA5I2F</b>	<b>EBA10I3M</b>
<b>t<sub>ig</sub> [s]</b>	124	+13%	+40%	+50%
<b>TTP [s]</b>	260	+4%	+18%	+22%
<b>FPI</b>	0.11	+5%	+28%	+44%
<b>FIGRA</b>	4.17	+4%	-7%	-15%

Tabella 4.5 Variazioni percentuali dei valori medi di parametri chiave nel comportamento al fuoco per campioni base EBA bruciati con flusso 25 kW/m<sup>2</sup>

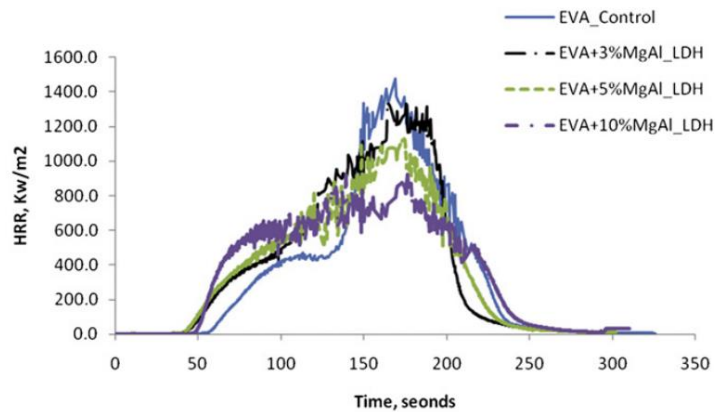
Si nota che, per quanto riguarda i campioni base EBA testati con flusso di 30 kW/m<sup>2</sup>, sia il FPI che il FIGRA non cambiano in maniera rilevante rispetto al riferimento di materiale puro. Si notano solo delle piccole oscillazioni ma in sostanza si deduce, come anche dai dati di TTI e TTP che la protezione offerta dai film base EBA, a questo valore di flusso, non è efficace.

Discorso diverso se si prendono in considerazione i campioni base EBA testati a 25 kW/m<sup>2</sup> di flusso. Si osserva una generale diminuzione del FIGRA e un incremento del FPI, caratteristiche che culminano con il sistema EBA10I3M che abbina, in riferimento ai campioni base EBA testati a parità di condizioni, il massimo TTI e il massimo TTP al miglior FPI e al minimo FIGRA, garantendo anche una buona ripetibilità tra prima e seconda prova, come sottolineato dalle piccole deviazioni standard. Da sottolineare come proprio il sistema EBA10I3M abbia offerto un TTI medio pari a 185, ovvero superiore ai 3 minuti che sono una soglia temporale di fondamentale importanza: corrisponde mediamente al tempo necessario per l'evacuazione completa di un edificio in cui si verificasse un incendio.

In generale l'aumento dell'FPI è un risultato auspicato, proprio come la diminuzione del FIGRA. Se infatti nell'FPI il TTI è al numeratore, nel FIGRA al denominatore compare il TTP. Dunque, considerando che in questo studio il pkHRR varia poco ed è meno rilevante, avere FPI più alto e FIGRA più basso significa aver ritardato l'innescò della fiamma e contestualmente anche la massima velocità rilascio di calore, ovvero la condizione più pericolosa.

In generale i provini rivestiti non mostrano picchi di HRR più bassi rispetto ai campioni di materiale puro. Questo fenomeno è riconducibile a quanto detto precedentemente per i residui: il materiale sottostante i film è pur sempre polimero puro; quindi, una volta innescata la fiamma il meccanismo di combustione sarà del tutto sovrapponibile a quello del solo polimero.

Ad esempio, Wang et al [24] hanno realizzato dei nanocompositi EVA- LDH MgAl oleato variando la percentuale in peso di carica e successivamente hanno testato questi materiali al cono calorimetrico a consumo di ossigeno ottenendo i risultati in *figura 4.7*, ovvero un progressivo abbassamento del pkHRR all'aumentare della percentuale di carica. Di fatti, come già sottolineato, visto che nel caso di questo lavoro di tesi solo i film in superficie sono dotati di carica, non si ottiene il progressivo abbassamento del pkHRR.



*Figura 4.7 Curve di HRR di nanocompositi EVA-LDH MgAl O testati da Wang et al [24]*

I provini rivestiti con film nanocompositi contenenti ZrP non hanno restituito risultati positivi in termini di ritardo alla fiamma, inoltre non è stato osservato nessun tipo di rigonfiamento.

## 4.2 Prove meccaniche

In figura 4.8 e 4.9 e in tabella 4.6 sono sintetizzati i risultati delle prove di trazione effettuate sui campioni base EVA. Rispettivamente sono riportati istogrammi con deviazione standard di sforzo a rottura (MPa) e deformazione a rottura (MPa). Il modulo E (MPa) è stato inizialmente misurato ma i risultati non sono stati riportati perché essi risentono, dato che si tratta di film sottili e gommosi messi in trazione, di tanti possibili errori, tra cui la possibilità che un film venga messo in trazione quando inizialmente non è teso ma leggermente piegato. In tal caso si registra un modulo decisamente più basso rispetto a quello reale visto che la macchina all'inizio non risentirà del vero sforzo che il materiale oppone: dovrà semplicemente allineare il film.

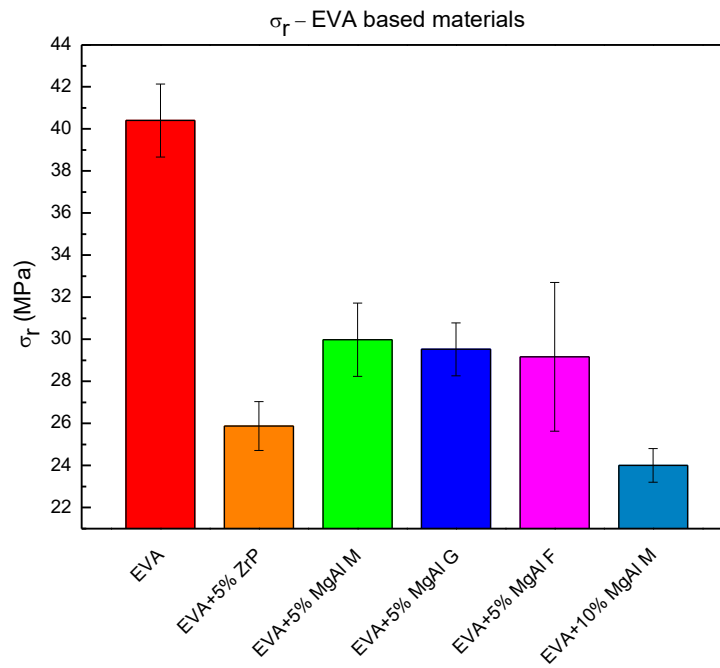


Figura 4.8 Sforzo a rottura dei film base EVA

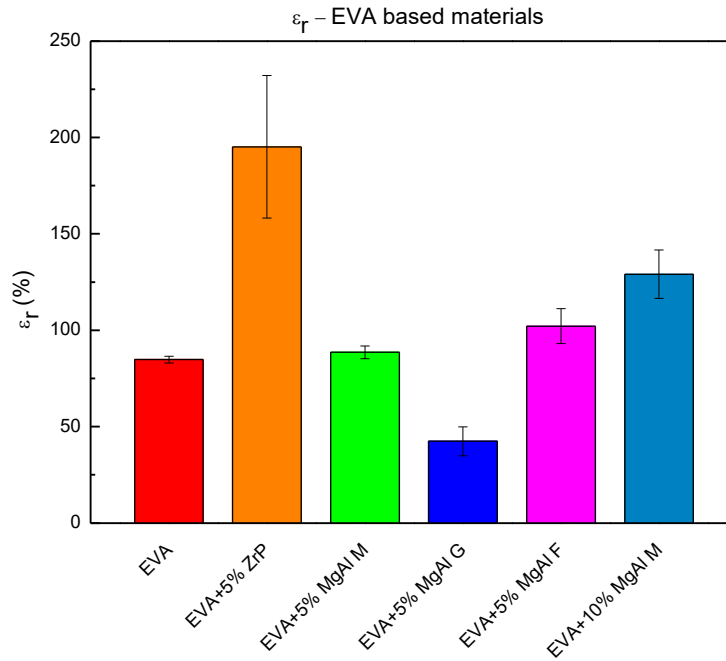


Figura 4.9 Deformazione a rottura dei film base EVA

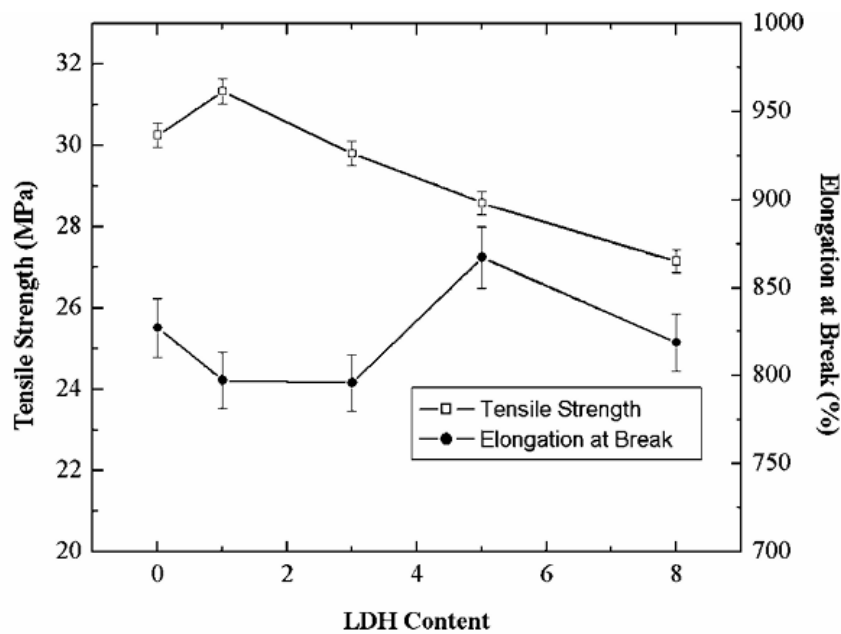
	EVA	EVA+5% ZrP	EVA+5% MgAl M	EVA+5% MgAl G	EVA+5% MgAl F	EVA+10% MgAl M
<b>ε<sub>r</sub> [%]</b>	84.74	<b>+130%</b>	<b>+5%</b>	<b>-50%</b>	<b>+20%</b>	<b>+52%</b>
<b>σ<sub>r</sub> [MPa]</b>	40.4	<b>-36%</b>	<b>-26%</b>	<b>-27%</b>	<b>-28%</b>	<b>-41%</b>

Tabella 4.6 Variazioni percentuali delle proprietà meccaniche medie dei film nanocompositi base EVA

Dai risultati ottenuti ciò che si evince è che lo sforzo a rottura subisce una netta diminuzione quando si aggiunge la carica, sia il fosfato che le idrotalciti. La matrice tal quale risulta essere più resistente ma il trend per la deformazione a rottura è diverso: per i film con idrotalciti non si registrano differenze enormi rispetto alla matrice, mentre per il fosfato si raggiunge una deformazione a rottura media superiore del 130% rispetto alla sola matrice. Questo risultato ha comunque una deviazione molto alta, come si evince dall'istogramma presentato in figura w. Inoltre, ciò che si osserva per i film con fosfato durante le prove è il fenomeno della cristallizzazione sotto sforzo: fenomeno che non si osserva né per la matrice pura, né per gli altri caricati. Di fatti la cristallizzazione sotto sforzo (figura 4.13) è stata osservata anche per il nanocomposito base EBA con fosfato, mentre per tutti gli altri film base EBA non si è manifestata.

Si nota che, per i caricati con idrotalcite media, all'aumentare della percentuale di carica aumenta la duttilità, contemporaneamente crolla drasticamente lo sforzo a rottura. Questo potrebbe essere un trend inatteso, dato che di solito le cariche inorganiche provocano infragilimento e irrigidimento dei compositi rispetto ai polimeri puri.

Kuila et al [25] però hanno effettuato delle prove di trazione su dei nanocompositi EVA- DS-LDHs all' 1%, al 3, al 5 e all'8% in peso (DS= dodecilsolfato). Tra l'altro il grado di EVA usato ha una percentuale in peso (18%) di VA molto simile a quella usata in questo lavoro. Dalle prove si è evinto che la tensile strength per il nanocomposito EVA-18 con l'1 % in peso di LDH è superiore rispetto a quella relativa all'EVA-18 puro. Tuttavia, l'ulteriore aggiunta di LDH provoca una riduzione della TS. Sembra quindi che, con una piccola quantità di carica, il rinforzo dell'EVA-18 da parte del DS-LDH sia massimo. Tuttavia, con una quantità maggiore, è probabile che si verifichi un'agglomerazione che sopprime l'effetto di rinforzo e che, in ultima analisi, porta alla diminuzione della TS. In queste prove è stato riscontrato una prima diminuzione della deformazione a rottura che poi ricomincia ad aumentare al crescere della percentuale di carica. Questo dovrebbe essere dovuto all'orientazione dei nanolayer di idrotalciti [26]. I risultati appena discussi sono presentati in *figura 4.10*



*Figura 4.10* Andamento di TS e EB di nanocompositi EVA- LDH in funzione della percentuale di carica [25].

In *figura 4.11* e *4.12* si presenta invece il quadro riassuntivo dei risultati delle prove effettuate sui campioni base EBA, in *tabella 4.7* vi è il riepilogo delle variazioni percentuali delle proprietà medie dei nanocompositi.

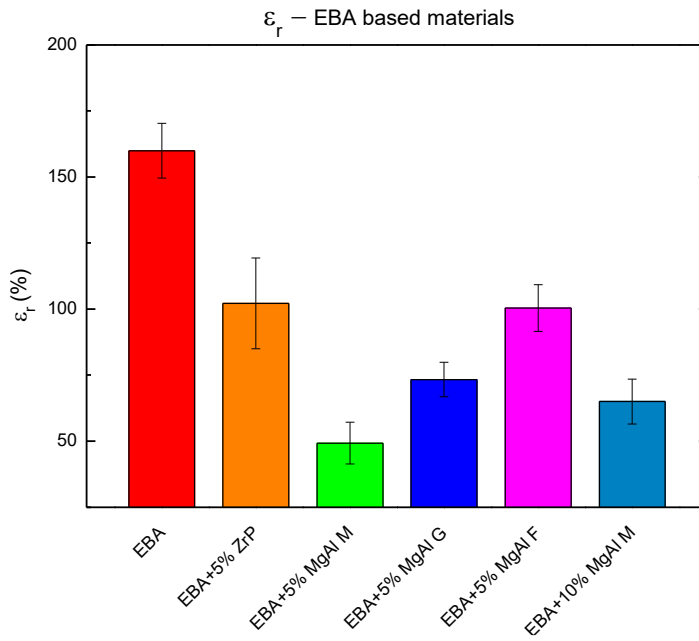


Figura 4.11 Valori di deformazione a rottura dei campioni base EBA

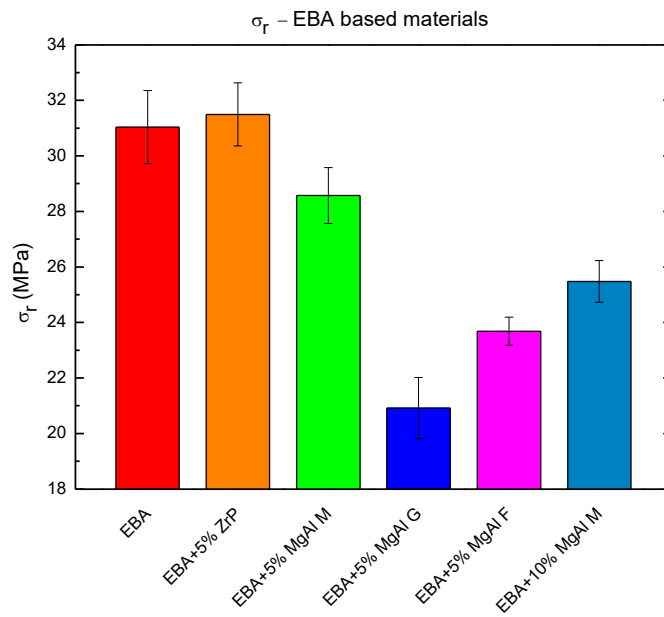


Figura 4.12 Valori di tensile strength dei campioni base EBA



	EBA	EBA+5% ZrP	EBA+5% MgAl M	EBA+5% MgAl G	EBA+5% MgAl F	EBA+10% MgAl M
$\epsilon_r$ [%]	159.92	<b>-36%</b>	<b>-69%</b>	<b>-54%</b>	<b>-37%</b>	<b>-59%</b>
$\sigma_r$ [MPa]	31.04	<b>+1%</b>	<b>-8%</b>	<b>-33%</b>	<b>-24%</b>	<b>-18%</b>

Tabella 4.7 Variazioni percentuali delle proprietà meccaniche medie dei film nanocompositi base EBA

Una parte consistente dei caricati base EBA ha prodotto rotture molto irregolari con strappo graduale dei provini, ciò è stato testimoniato sia visivamente (*figura 4.14*) sia dal punto di vista grafico dal momento che dopo l'innesco della rottura in tali casi lo sforzo è diminuito a step e non verticalmente, testimoniando la presenza di legamenti residui che gradualmente si sono rotti.

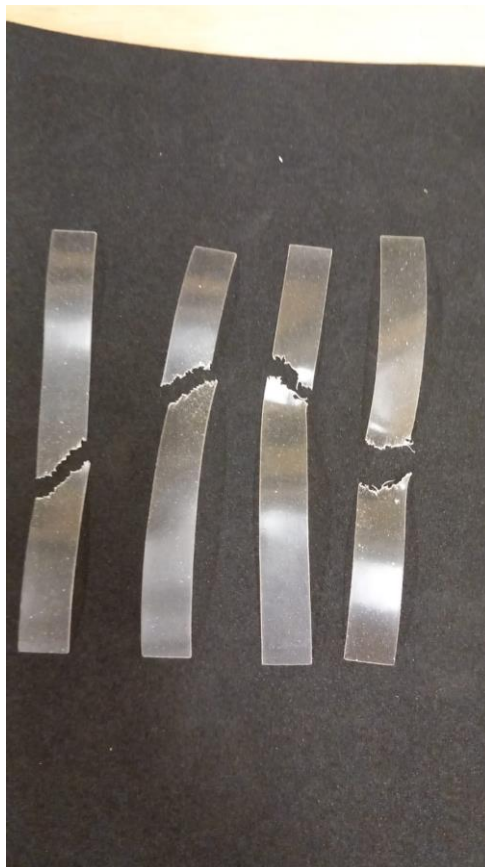
Inoltre, si è riscontrato, per tutti i caricati, un netto abbassamento della duttilità, risultato in netta controtendenza rispetto ai materiali base EVA, per i quali solo il caricato con idrotalcite grande ha mostrato un allungamento a rottura medio inferiore a quello della matrice tal quale. Non vi è una dipendenza chiara dell' $\epsilon_r$  in funzione della dimensione delle particelle però si può osservare che tra i caricati i più duttili risultano essere i nanocompositi con cariche mediamente più piccole, ovvero zirconio e idrotalcite fine.

Se l'abbinamento EVA-ZrP 5% ha portato a riduzione della  $\sigma_r$  e a un sostanziale aumento della duttilità, l'abbinamento EBA-ZrP 5% ha determinato risultati completamente inverso, con l'unica caratteristica comune della cristallizzazione sotto sforzo. Questo tipo di risultato è maggiormente in accordo con ciò che viene comunemente riportato in letteratura.

Di fatti Brandao [27] ha riscontrato che realizzando dei nanocompositi PET/ZrP l'aumento della percentuale di carica dal 2 al 5 % provoca un aumento del modulo e dello sforzo di rottura, mentre la deformazione a rottura diminuisce. Lo stesso trend è stato riscontrato da Xue et al [28] in nanocompositi PVA/ZrP.



*Figura 4.13 Provino di EVA+5% ZrP rotto in seguito a test di trazione*



*Figura 4.14 Provini di EBA+5% MgAl media rotti a trazione*

### 4.3 Reologia

In figura 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 sono presenti le curve di dynamic strain sweep dei materiali testati. I grafici sono stati organizzati raggruppando i materiali con stessa matrice e le curve di viscosità e componenti del modulo complesso sono state separate.

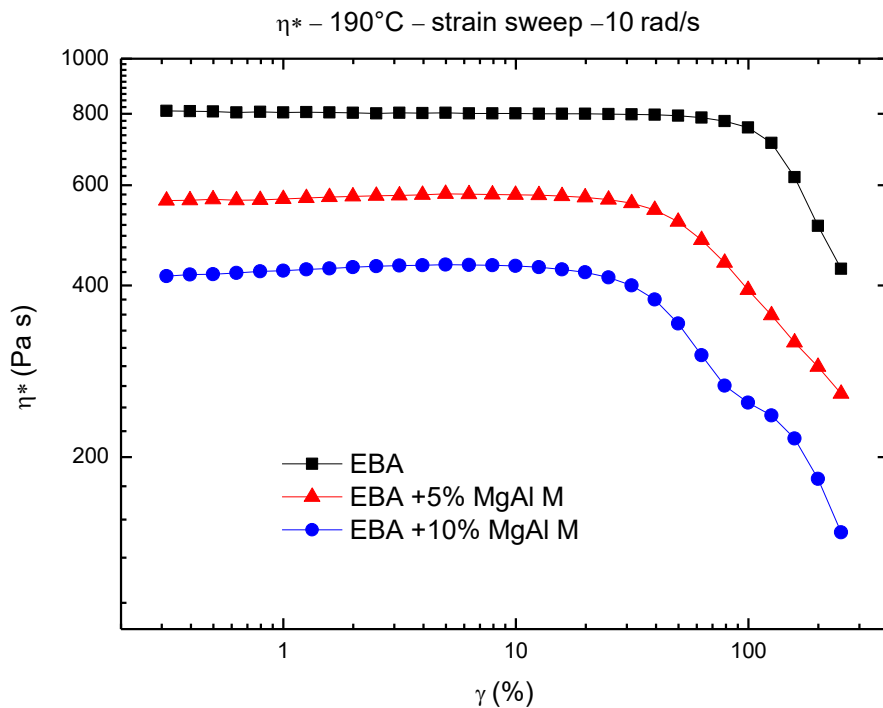


Figura 4.15 Andamento della viscosità complessa dei materiali base EBA in prove strain sweep

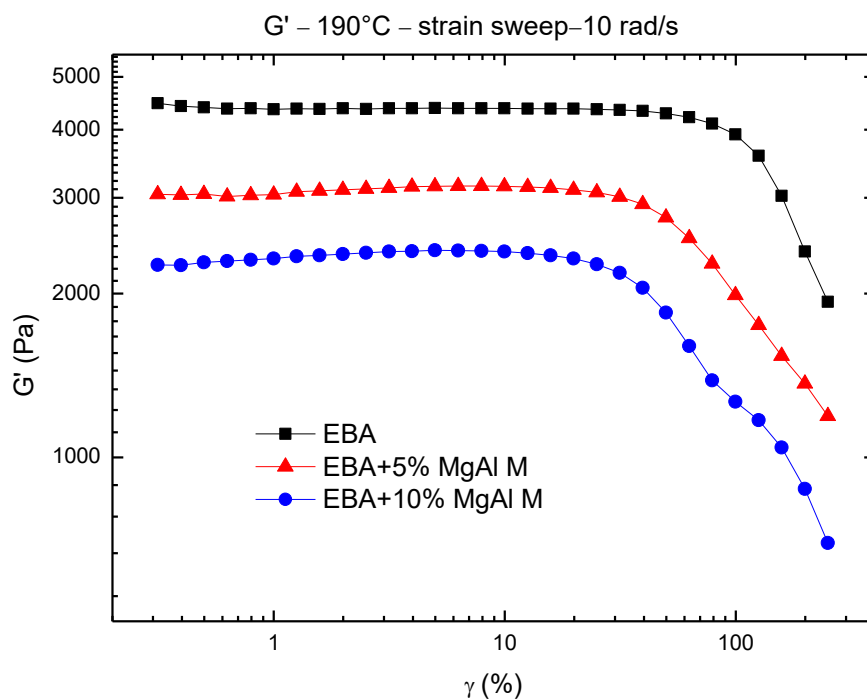


Figura 4.16 Andamento di  $G'$  dei materiali base EBA in prove strain sweep

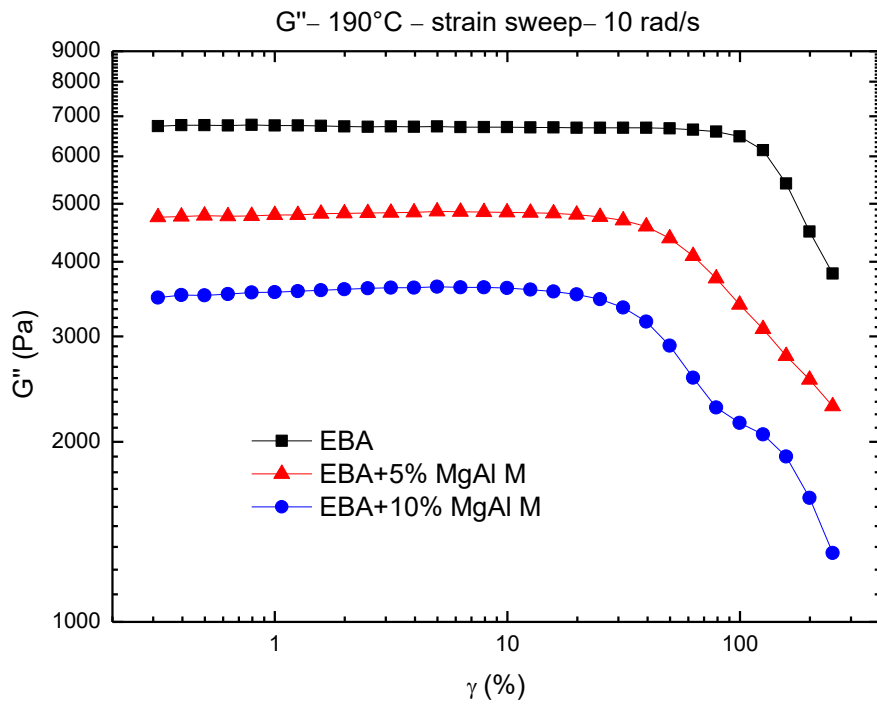


Figura 4.17 Andamento di  $G''$  dei materiali base EBA in prove strain sweep

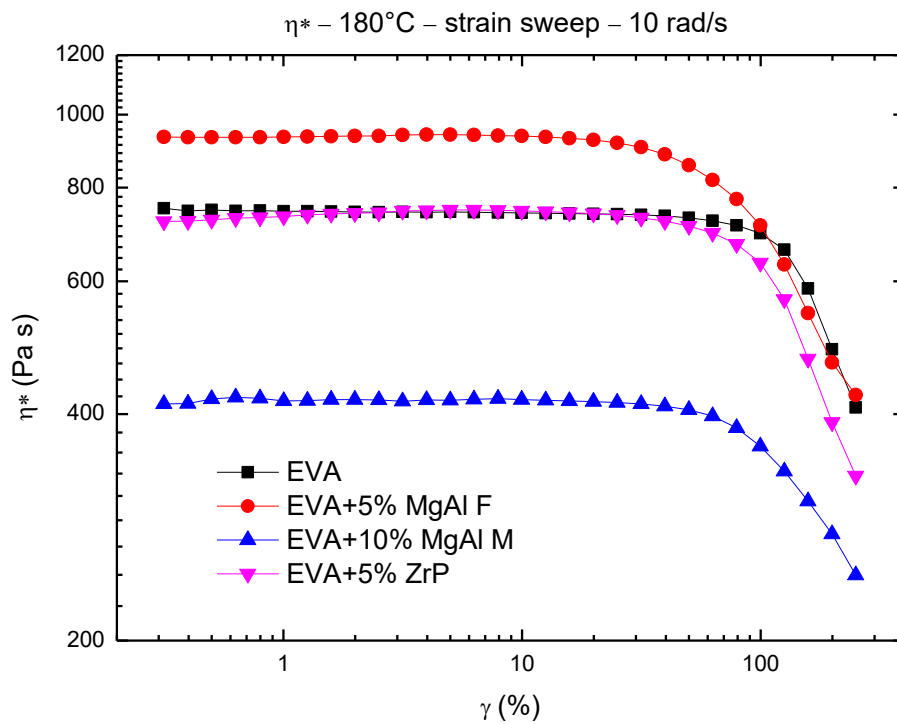


Figura 4.18 Andamento della viscosità complessa dei materiali base EVA in prove strain sweep

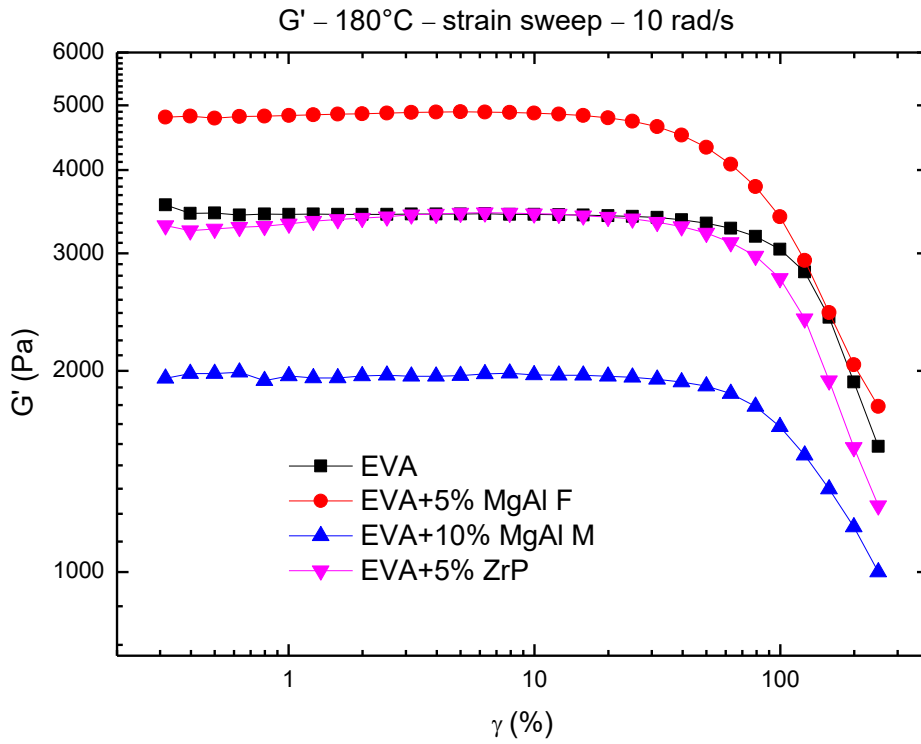


Figura 4.19 Andamento di  $G'$  dei materiali base EVA in prove strain sweep

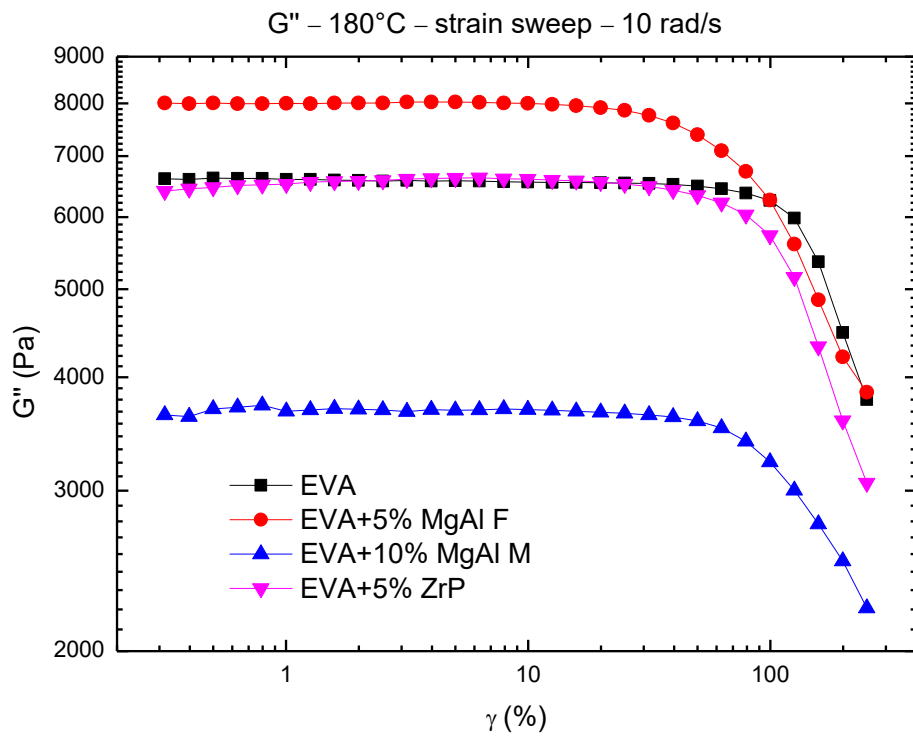


Figura 4.20 Andamento di  $G''$  dei materiali base EVA in prove strain sweep

Già da queste prove preliminari, volte alla determinazione del LVR (linear viscoelastic regime) ovvero quell'intervallo di deformazione per cui le proprietà viscoelastiche dei materiali risultano indipendenti dalla deformazione applicata, si nota che le curve ricavate per il film EVA+5% ZrP sono praticamente sovrapponibili a quelle relative all'EVA puro. Più in generale per i materiali base EBA l'aggiunta di carica provoca un abbassamento dei valori di plateau, per tutte i parametri sondati, e parallelamente un restringimento del campo di viscoelasticità lineare. Per i materiali base EVA, oltre al caso del fosfato di zirconio, si ha che il film 10% mostra comportamento speculare all'omologo base EBA, viceversa il film caricato con MgAl fine mostra un aumento delle grandezze a plateau, pur registrando un restringimento del LVR. In *tabella 4.8* sono mostrati i valori di strain selezionati per le successive prove di dynamic frequency sweep, ovvero gli estremi superiori dei rispettivi intervalli di LVR dei materiali analizzati.

<b>Materiale</b>	<b>Strain [%]</b>
<b>EVA</b>	30
<b>EBA</b>	30
<b>EVA+10% MgAl M</b>	15
<b>EVA+5% MgAl F</b>	10
<b>EVA+5% ZrP</b>	10
<b>EBA+10% MgAl M</b>	8
<b>EBA+5% MgAl M</b>	10

*Tabella 4.8 Valori di strain usati per le prove di dynamic frequency sweep*

A seguire, in *figura 4.21 ,4.22 ,4.23 ,4.24 ,4.25, 4.26*, si riportano le curve ottenute dalle prove di dynamic frequency sweep, l'organizzazione dei grafici è la stessa che è stata utilizzata per le curve risultanti dai test di dynamic strain sweep.

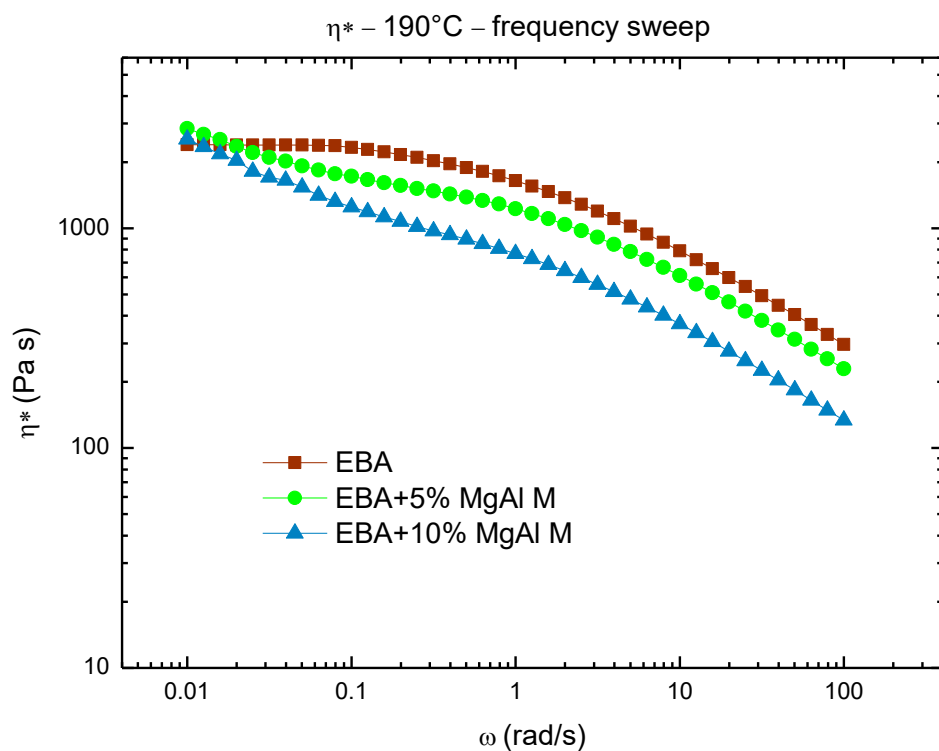


Figura 4.21 Andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza dei materiali base EBA

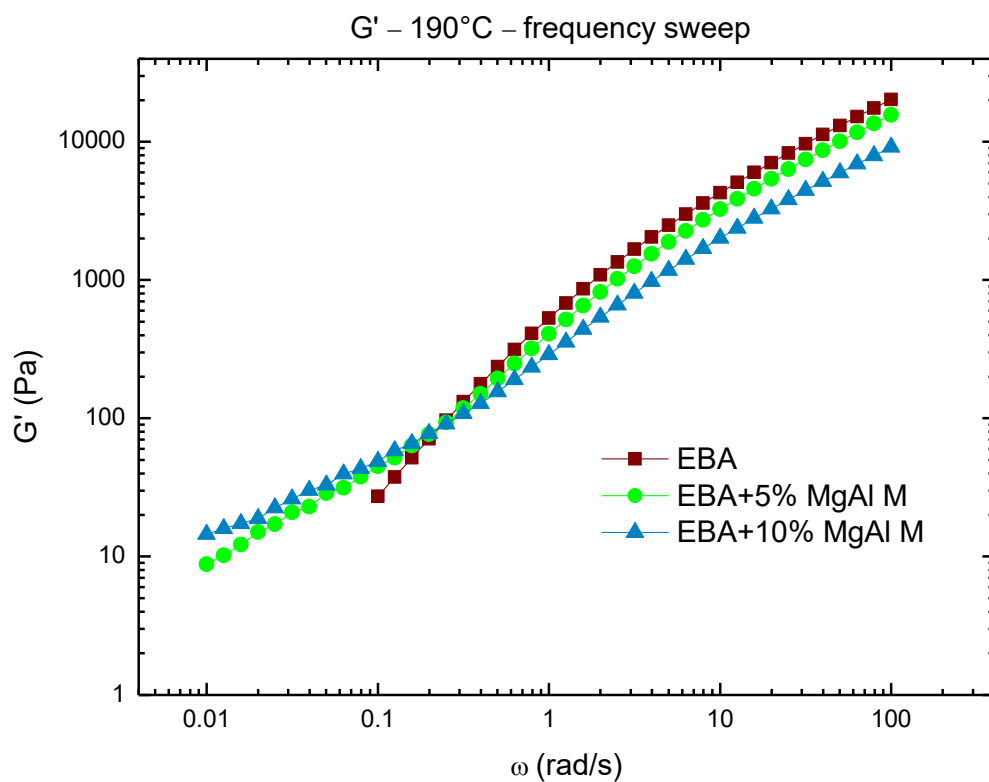


Figura 4.22 Andamento di  $G'$  in funzione della frequenza dei materiali base EBA

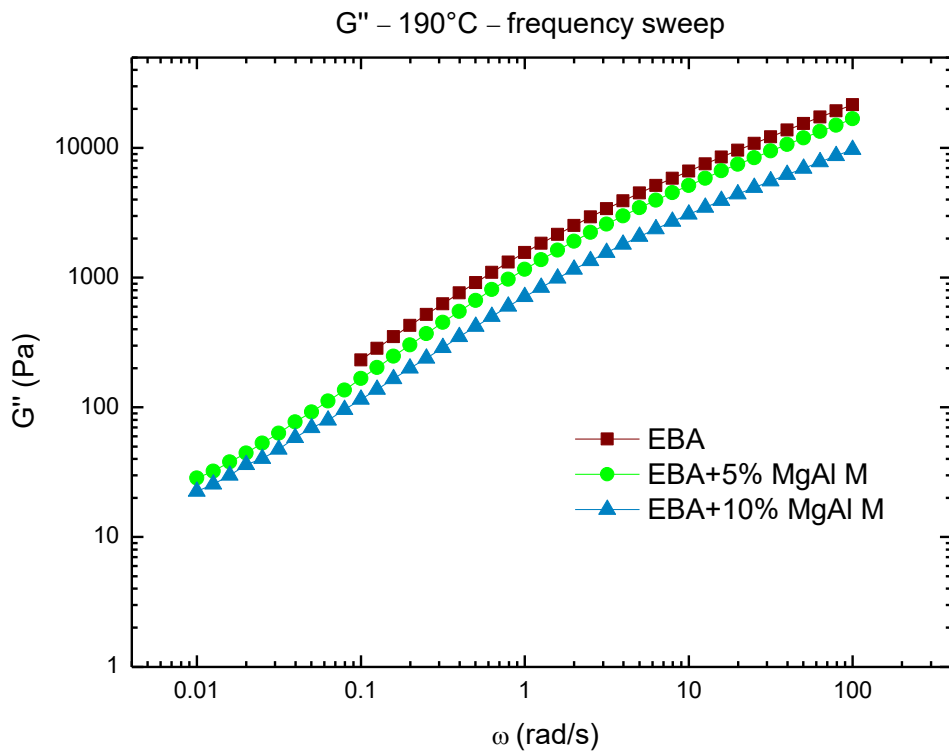


Figura 4.23 Andamento di  $G''$  in funzione della frequenza dei materiali base EBA

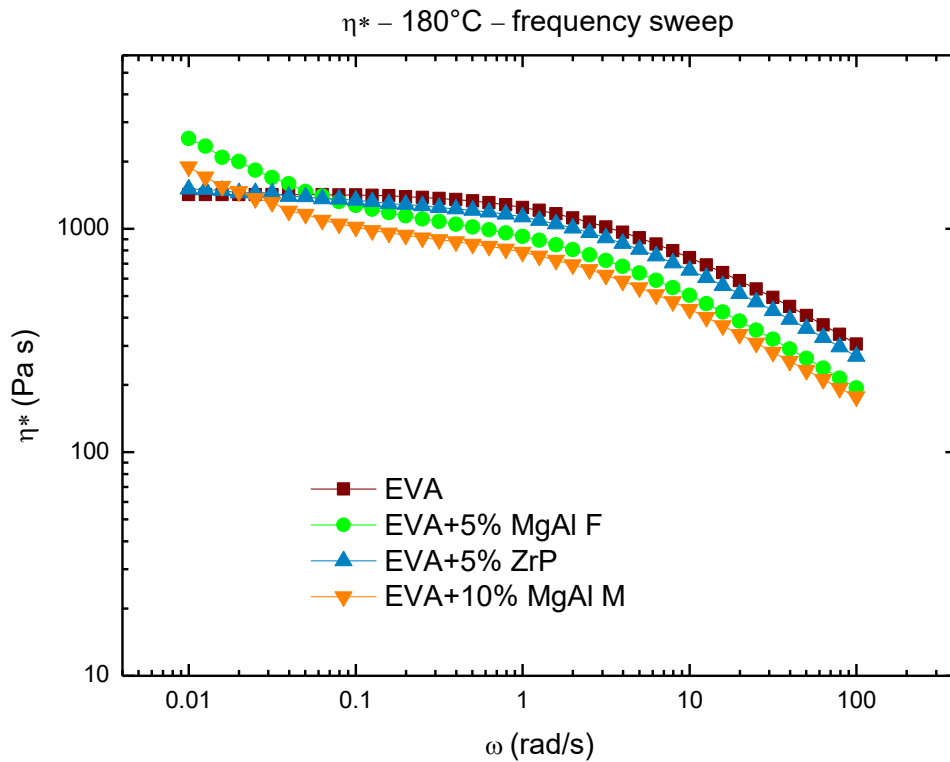


Figura 4.24 Andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza dei materiali base EVA



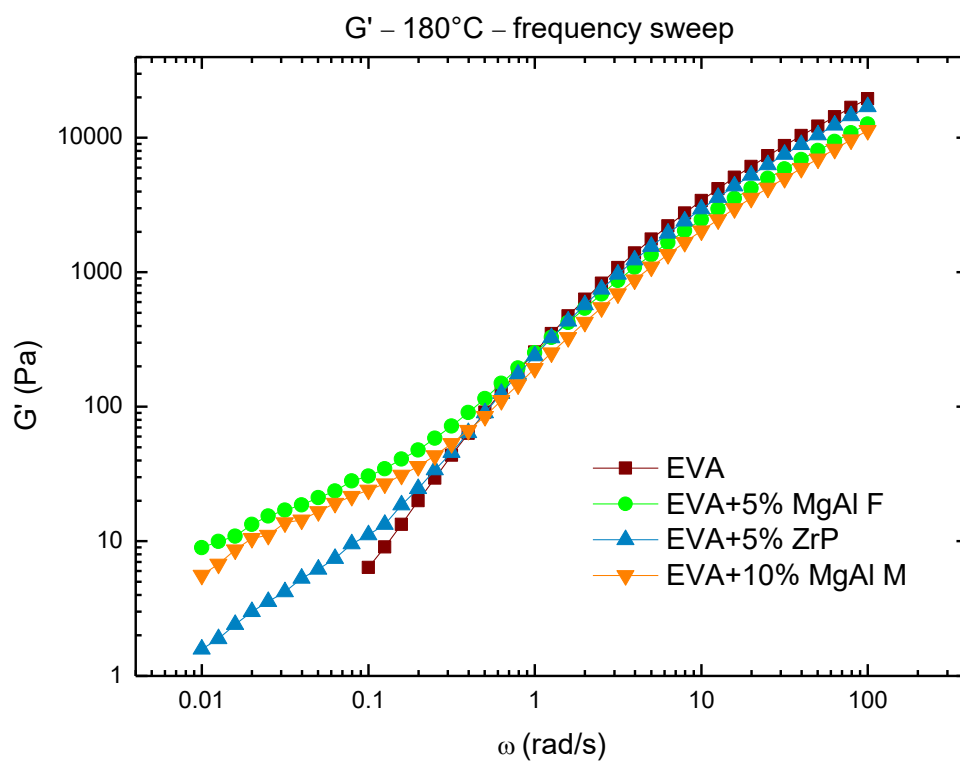


Figura 4.25 Andamento di  $G'$  in funzione della frequenza dei materiali base EVA

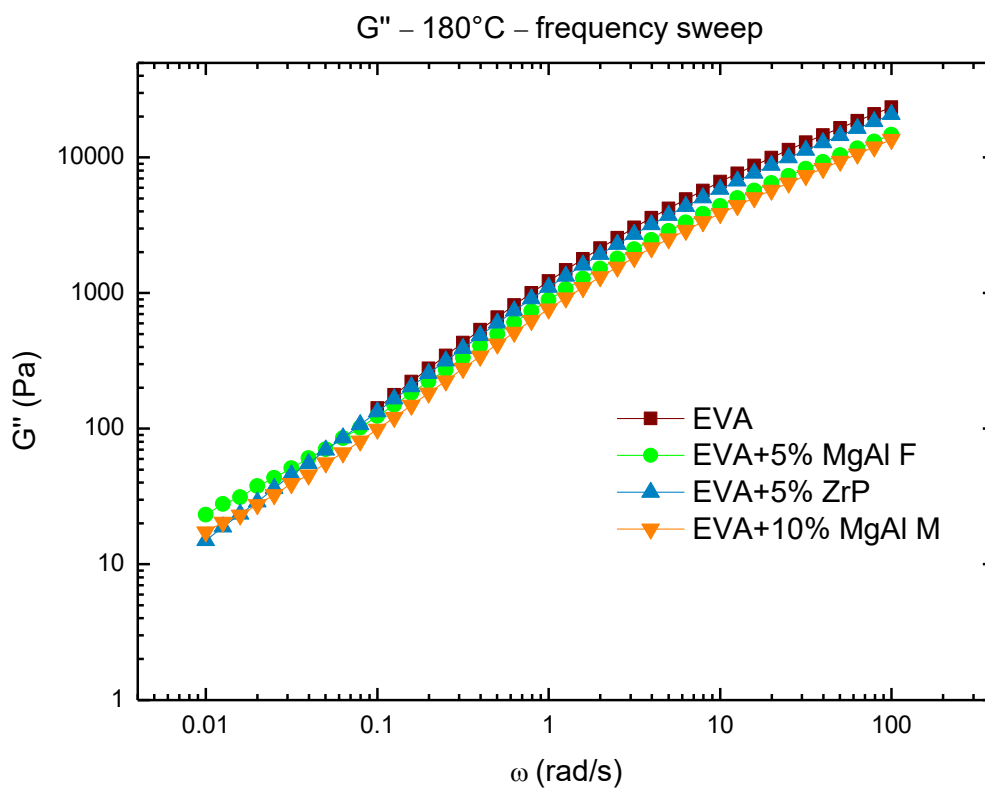


Figura 4.26 Andamento di  $G''$  in funzione della frequenza dei materiali base EVA

Le prove di frequency sweep effettuate sui puri mostrano un comportamento newtoniano a basse frequenze, tale per cui le macromolecole riescono a rilassare completamente nel campo di frequenze interessato, portando ad una invarianza sostanziale del numero di entanglements. Gradualmente con l'aumentare della frequenza ci si sposta dal plateau newtoniano al tratto di shear thinning tipico dei polimeri termoplastici.

In termini di componenti dei moduli i polimeri hanno, come previsto, riportato un comportamento terminale liquid-like, con una proporzionalità diretta tra  $G''$  e frequenza e una proporzionalità quadratica tra  $G'$  e la frequenza stessa.

Le curve di viscosità in funzione della frequenza angolare dei materiali puri sono state fittate con il modello di Carreau tramite il software TA Instruments; sono stati dunque trovati i valori dei parametri caratteristici di tale modello che sono presentati in *tabella 4.9*

	$\eta_0$ [Pa s]	$\lambda$ [s]	a	n
EVA (180°C)	1460	0.32	0.87	0.56
EBA (190°C)	2653	0.97	0.68	0.53

Tabella 4.9 Parametri di Carreau delle curve dei materiali puri

Per i nanocompositi il fitting è stato effettuato con il modello di Carreau modificato che tiene conto del fenomeno dello yield stress; di fatti il parametro  $\sigma_0$  del modello matematico illustrato in *figura 4.27.a e 4.27.b* risulta proprio essere lo yield stress. Si nota che la  $\eta_0$  è la viscosità che il materiale avrebbe idealmente in condizioni di 0 shear se non presentasse il fenomeno dello yield stress; invece, n è correlato alla pendenza del tratto di shear thinning e il reciproco del tempo di rilassamento  $\lambda$  è invece corrispondente alla frequenza che provoca un dimezzamento della viscosità di 0 shear, è dunque un'indicazione della posizione del ginocchio di viscosità. Infine, lo yield stress graficamente è la pendenza dell'impennata di viscosità a basse frequenze dovuto al comportamento solid like del nanocomposito d'interesse. In *tabella 4.10* sono riportati i valori dei parametri caratteristici del Carreau modificato per i nanocompositi testati.

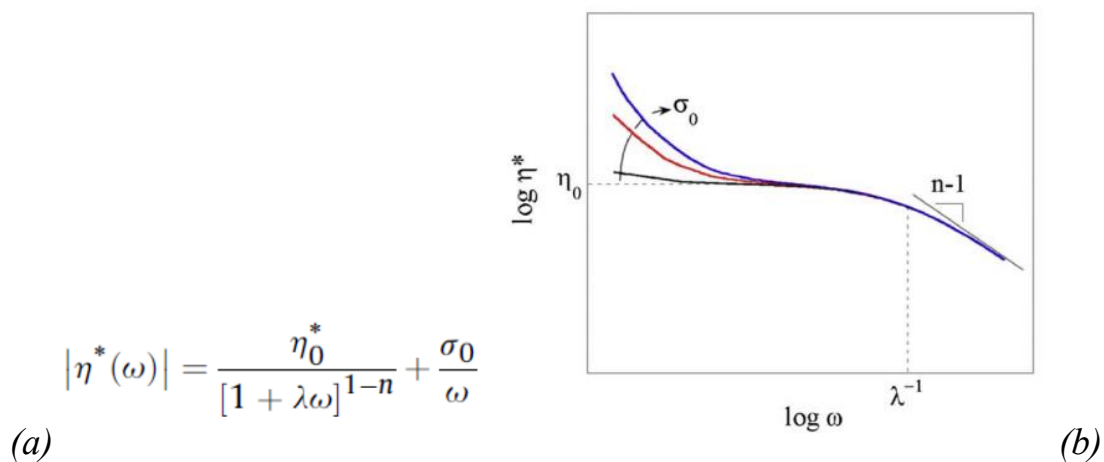


Figura 4.27 (a) Formulazione matematica del modello di Carreau modificato ;(b) Spiegazione grafica del significato dei parametri caratteristici del modello

	$\eta_0$ [Pa s]	$\lambda$ [s]	n	$\sigma_0$ [Pa]
EVA+ 5% ZrP	1327	0.47	0.59	2.71
EVA+ 5% MgAl F	1114	0.56	0.57	16.95
EVA+10% MgAl M	929	0.53	0.58	10.59
EBA+5% MgAl M	1600	0.86	0.57	15.91
EBA+10% MgAl M	1079	1.23	0.57	19.79

Tabella 4.10 Parametri del modello di Carreau modificato delle curve dei caricati

Se per i caricati con idrotalciti si registra uno yield stress non trascurabile, ovvero una soglia di sforzo che deve essere superata per far scorrere i materiali stessi. Ciò risulta essere sintomo di comportamento solid-like a bassi shear, per il nanocomposito caricato con fosfato di zirconio non si può dire lo stesso. Di fatti come evidenziato dalla *figura 4.27*, l'andamento della viscosità complessa per questo materiale è del tutto sovrapponibile a quello della matrice pura, mentre, sempre nello stesso grafico, si nota un tratto di yield stress terminale per i caricati EVA+ MgAl analizzati. Il fatto che lo yield stress per il caricato al 10% sia più basso di quello al 5 si potrebbe spiegare ipotizzando che con questa maggiore quantità di carica introdotta nel composito si limita la dispersione della carica, favorendo la formazione di aggregati nel prodotto finale.

Per l'EBA, invece, il trend è opposto, aumenta la percentuale di carica, aumenta lo yield stress.

Un trend comune alle matrici è la diminuzione della viscosità di 0 shear all'aumentare della percentuale di carica, evidenziato sia dalla *tabella 4.10* che dalle curve di viscosità di confronto con la matrice.

Le differenze in termini di comportamento reologico che si registrano in seguito all'introduzione delle particelle di idrotalcite possono essere attribuite all'instaurarsi di forti interazioni tra le particelle stesse, che hanno un elevato alto aspect ratio, e le catene polimeriche. Queste interferiscono con le dinamiche di rilassamento delle macromolecole polimeriche. Inoltre, come già dimostrato per simili nanocompositi contenenti LDHs modificati l'effetto delle nanoparticelle sul comportamento reologico della matrice potrebbe essere attribuito anche alla mobilità limitata delle catene macromolecolari, a causa della parziale immobilizzazione delle macromolecole sulla superficie dell'LDH o tra le lamelle (nel caso di strutture intercalate). Infine, il fatto che la viscosità complessa sia leggermente più bassa nei nanocompositi, rispetto alle matrici pure, nella regione delle alte frequenze può essere associata all'allineamento preferenziale dei nanofiller incorporati lungo il flusso.

Per quanto riguarda gli andamenti dello storage modulus ( $G'$ ) si nota la tendenza dei nanocompositi a mostrare un plateau a basse frequenze. Si perde dunque il comportamento terminale liquid like tipico dei polimeri puri in favore di un comportamento solid like, legato al superamento della soglia di percolazione reologica della carica. Nel caso del nanocomposito EVA+5% ZrP questo comportamento è molto meno accentuato rispetto ai caricati con idrotalciti, ciò è in accordo con quanto visto con gli andamenti della viscosità complessa. Tenendo in considerazione anche il risultato in termini di viscosità complessa si può affermare che per questa tipologia di film probabilmente, data la ridottissima dimensione longitudinale delle particelle, l'intercalazione delle catene polimeriche

all'interno delle piastrine è avvenuta in maniera minoritaria rispetto ai nanocompositi con idrotalciti. Da sottolineare che nel confronto tra nanocompositi EVA con idrotalcite nel caso della carica fine si ha un plateau leggermente più alto rispetto a quello relativo al 10 %. Ciò si potrebbe spiegare considerando che le particelle fini primarie sono mediamente più piccole del 50%, dunque riescono a creare una rete di interconnessione con le catene polimeriche ancora più fitta di quella che può essere formata dalla carica più grossolana. Per i film EBA invece si nota che, a parità di tipologia di carica, avere un percentuale più alta significa anche avere un plateau più accentuato, ovvero con pendenza minore, rispetto al caricato con 5%.

Gli andamenti della componente dissipativa del modulo ( $G''$ ) invece sono quasi sovrapponibili nel confronto tra nanocompositi e matrici.

Le differenze in termini di comportamento al fuoco tra i sistemi base EVA e i sistemi base EBA potrebbero essere spiegate se si considera la maggiore viscosità a bassi shear dell'EBA Lucofin<sup>®</sup> 1400 rispetto all'EVA Greenflex<sup>®</sup> MQ 40 BA. Di fatti si evidenzia, dai fitting effettuati con il modello di Carreau, che la viscosità newtoniana dell'EBA, misurata a 190°C, è quasi il doppio di quella relativa all'EVA ricavata a 180 °C. Questa differenza porterebbe l'EBA a opporsi di più alla migrazione delle cariche verso la superficie, con la diretta conseguenza che a più alti flussi esse non riescono a creare uno strato protettivo, mentre abbassando il flusso si aumenta il tempo che le cariche hanno a disposizione per formare la barriera desiderata.

#### 4.4 Micrografie ottico

In figura 4.28 e 4.29 sono riportate rispettivamente una micrografia a ingrandimento 10x e una a ingrandimento 50 x di un campione del film EVA+5 % ZrP di spessore circa 300 micron.



Figura 4.28 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 50X di film EVA+5% ZrP

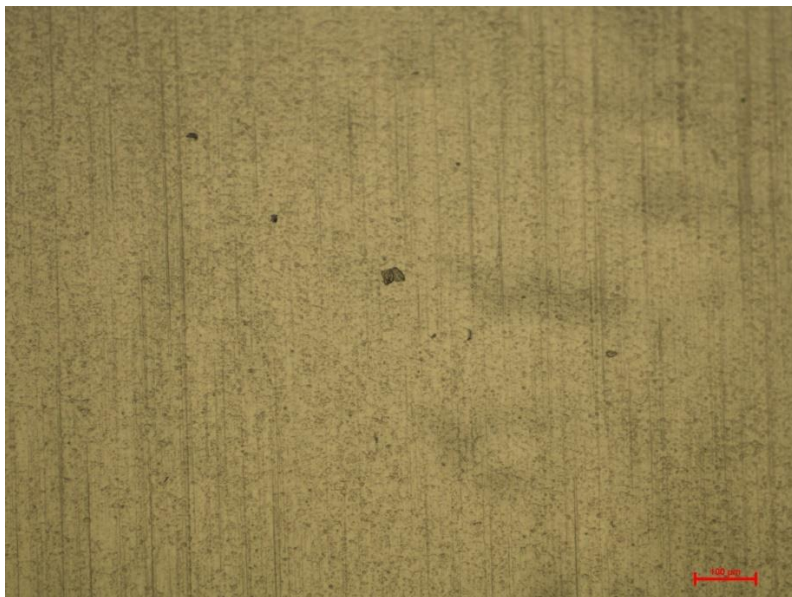


Figura 4.29 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 10X di film EVA+5% ZrP

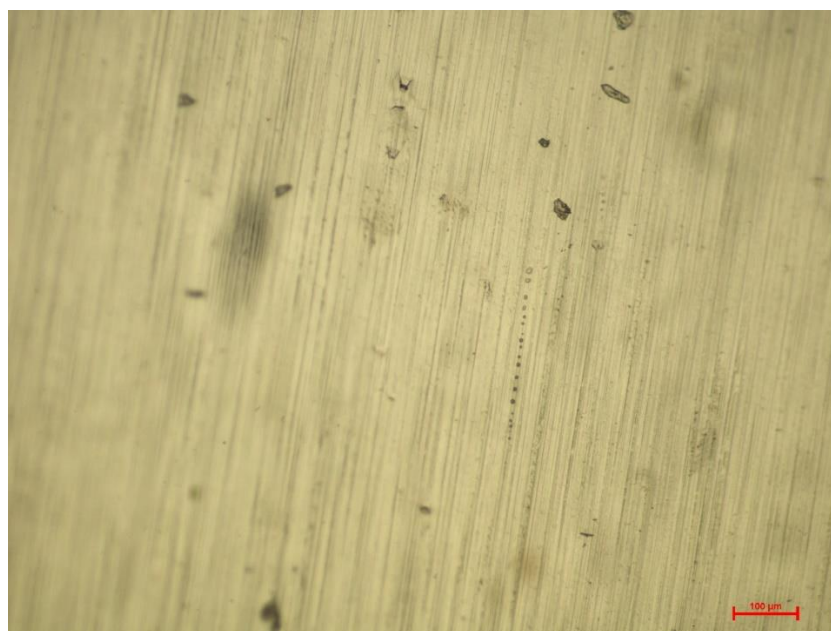
Ciò che si evince da queste micrografie, soprattutto da quella ricavata a ingrandimento 50, è che la carica risulta ben distribuita ma non è altrettanto ben dispersa, almeno per quanto riguarda la superficie esterna. Si nota la presenza di tanti aggregati di particelle con dimensioni medie diametrali anche di 10, 20 micron, come risulta da un raffronto immediato con il marker in basso a destra.

Si evidenziano, inoltre, come in tutte le micrografie, le linee di lavorazione del film, la cui formazione è legata proprio allo stiro applicato durante il calendaring.

In *figura 4.30 e 4.31* sono riportate le immagini relative al film EVA+ 5 % MgAl F.



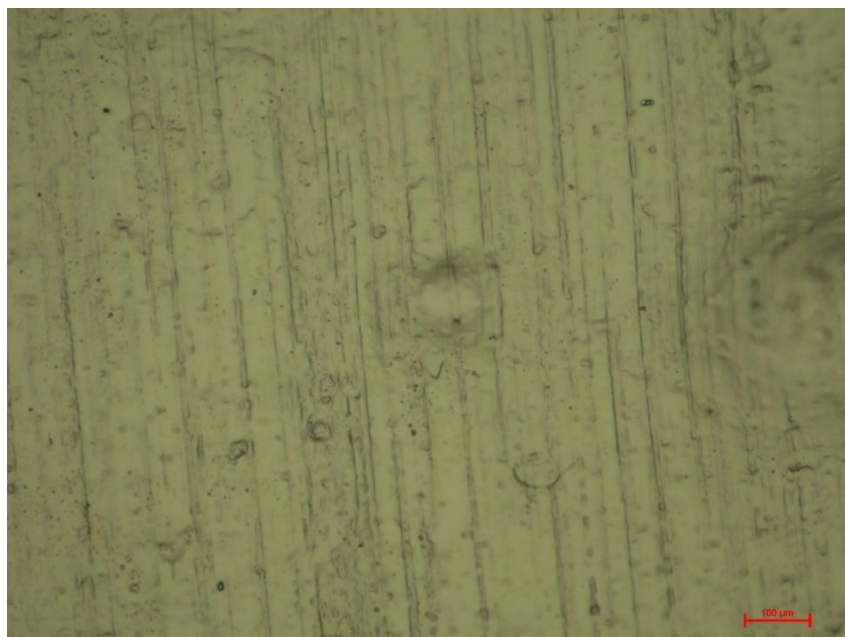
*Figura 4.30 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 50X di film EVA+5% MgAl F*



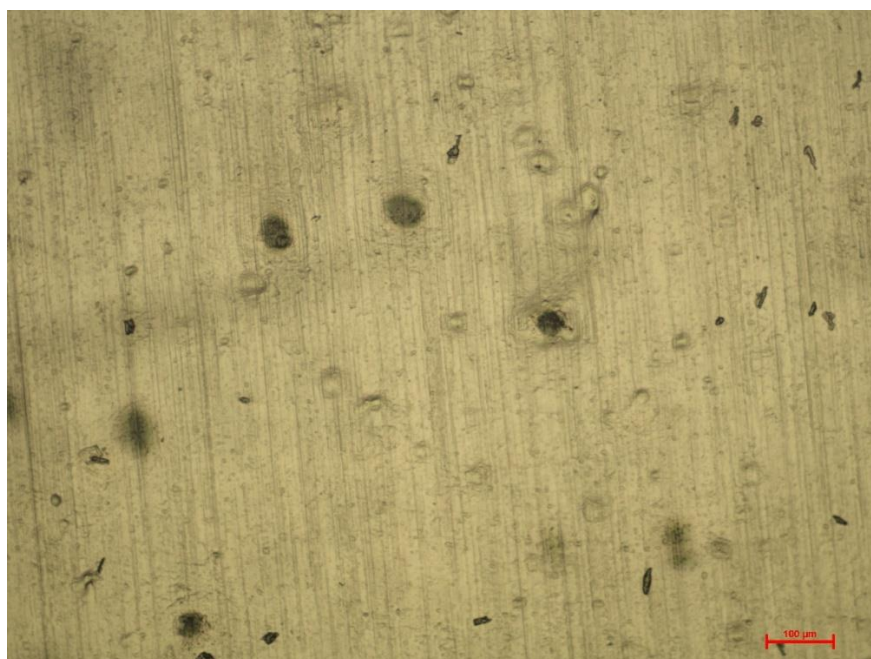
*Figura 4.31 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 10X di film EVA+5% MgAl F*

Confrontando queste immagini con quelle precedenti si evince che mediamente la dimensione delle particelle è decisamente inferiore mantenendo un ottimo grado di distribuzione.

In *figura 4.32 e 4.33* sono riportate le immagini relative al film EVA+ 10 % MgAl M.



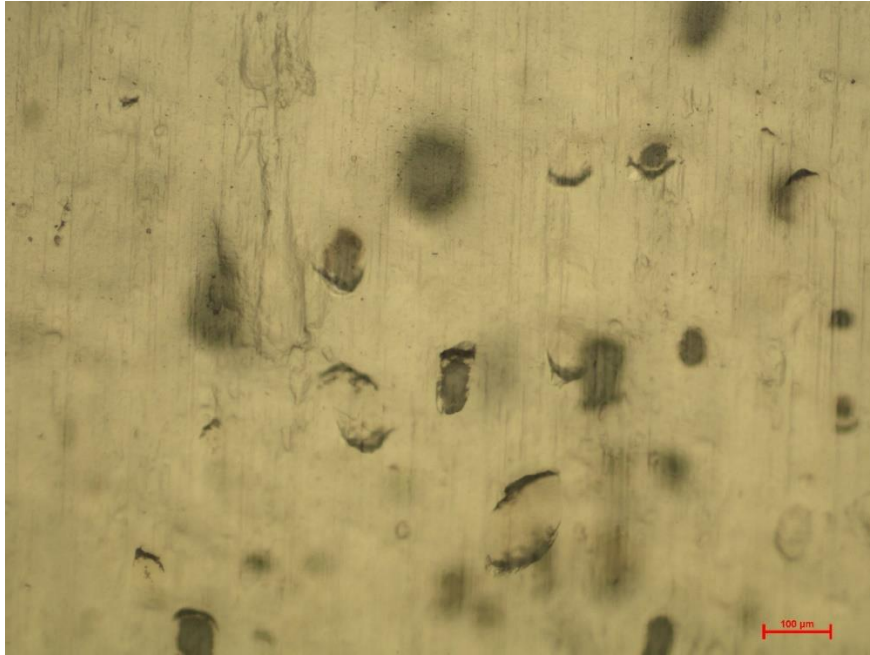
*Figura 4.32 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 50X di film EVA+10% MgAl M*



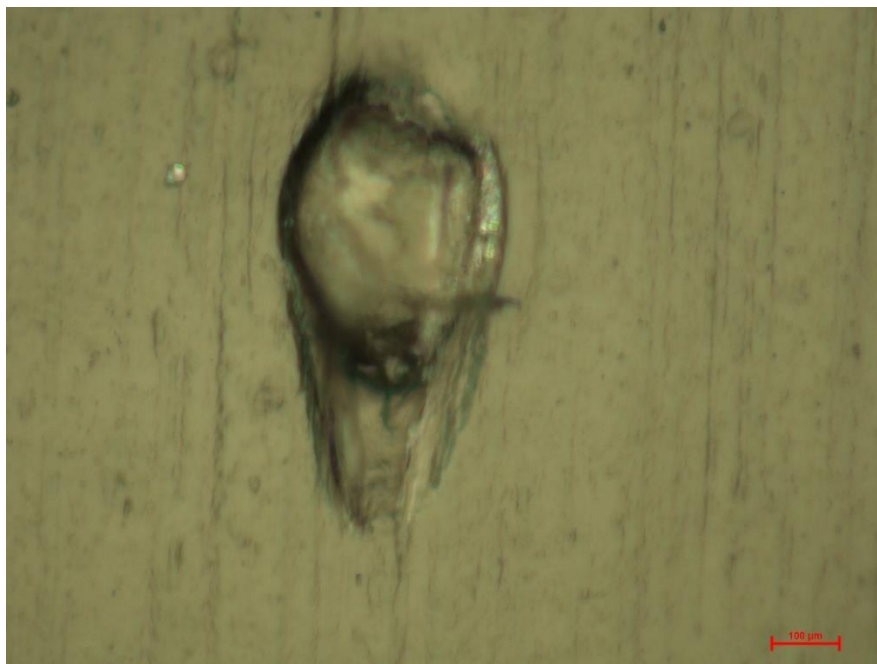
*Figura 4.33 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 10X di film EVA+10% MgAl M*

Nella micrografia ad alti ingrandimenti si nota la presenza di alcune depressioni localizzate che potrebbero essere sintomo del distacco di aggregati. Guardando poi la seconda micrografia in effetti, per confronto con le micrografie precedenti a ingrandimento 10X, si evidenziano più particelle nell'ordine dei 10-50 micron. Per avere una conferma di quanto detto bisogna passare al SEM.

In *figura 4.34 e 4.35* sono riportate le immagini relative al film EBA+ 10 % MgAl M.



*Figura 4.34 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 10X di film EBA+10% MgAl M*



*Figura 4.35 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 50X di film EBA+10% MgAl M*

Osservando questo film è emersa la presenza di aggregati di grosse dimensioni, sia a ingrandimento 10x, sia a ingrandimento 50x. Proprio in quest'ultima micrografia si osserva una particella di diametro superiore ai 100 micron che non è stata inglobata nella miglior maniera possibile all'interno del film e si trova in una sede che risulta essere a tutti gli effetti un solco frutto dello strappo che la stessa particella ha perpetrato ai danni del film.

In *figura 4.36 e 4.37* sono riportate le immagini relative al film EBA+ 5 % MgAl M.





Figura 4.36 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 10X di film EBA+5% MgAl M

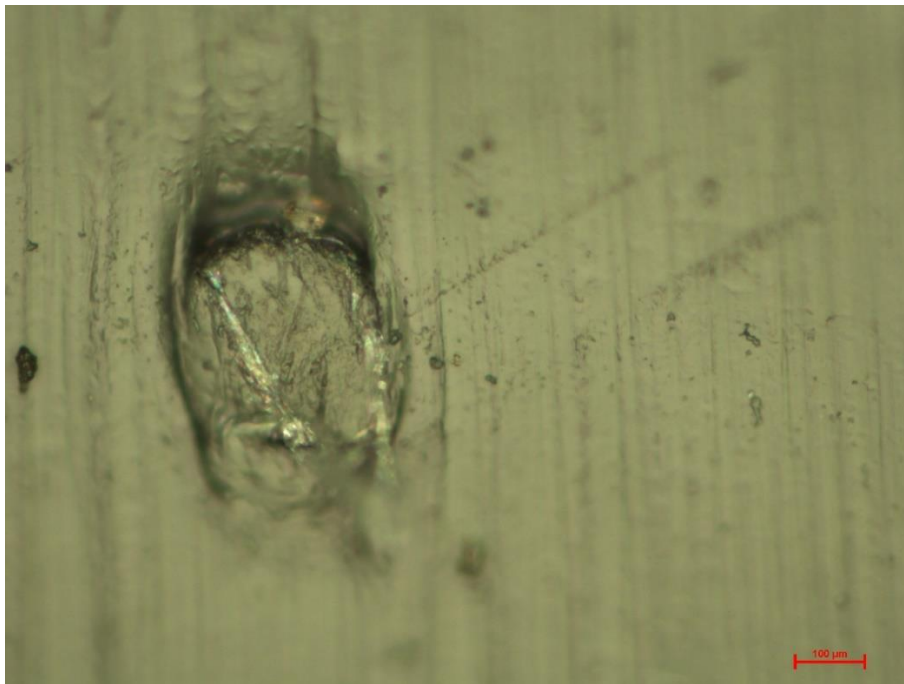


Figura 4.37 Immagine ricavata al microscopio ottico con ingrandimento 50X di film EBA+5% MgAl M

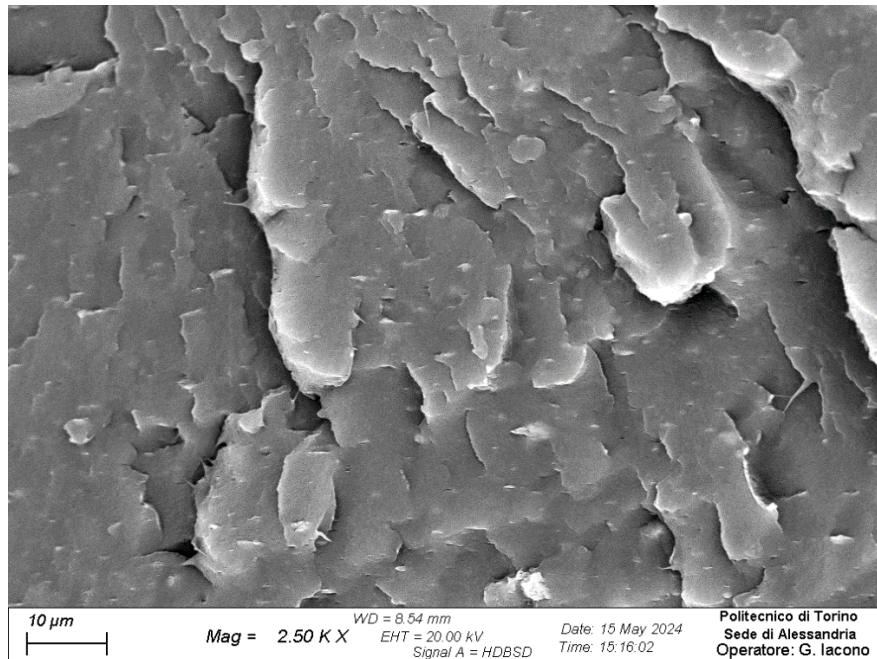
Come per il film precedente, anche in questo caso si notano dei solchi di diverse dimensioni, nello specifico ve ne è uno evidenziato nella micrografia presa a ingrandimento 50X. Anche nella micrografia a più basso ingrandimento si evidenzia la presenza di morfologie triangolari che si desume essere baffle di materiale strappato in seguito all'interazione con aggregati di dimensioni considerevoli. In generale facendo un confronto tra i campioni EVA e quelli EBA presentati fin ora dalle analisi all'ottico emerge sicuramente una presenza di solchi e grossi aggregati nei film EBA mentre nei film EVA questi elementi se ci sono saranno di dimensioni inferiori. Da ciò si deduce in prima approssimazione una minore affinità tra idrotalcite e EBA rispetto a quella espressa da EVA e

idrotalcite, discorso diverso per il fosfato, da queste prime analisi superficiali si nota la presenza di diversi aggregati

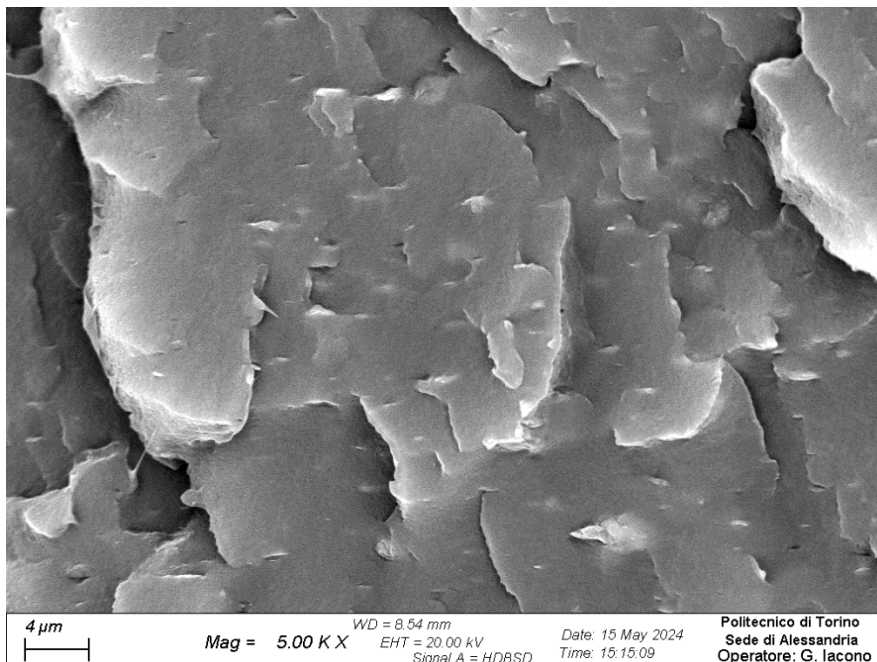
Quanto visto preliminarmente grazie al microscopio ottico viene adesso approfondito grazie alle analisi al SEM.

## 4.5 Micrografie SEM

In questa sezione si presentano le micrografie SEM dei film analizzati. Per ogni materiale sono state scelte immagini a ingrandimenti diversi per cercare prima la eventuale presenza di aggregati più grossolani e poi invece avere una stima della dimensione delle particelle. In *figura 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41* sono presentate le micrografie prima del film EVA+10% MgAl M, poi del film EVA+5% MgAl F.

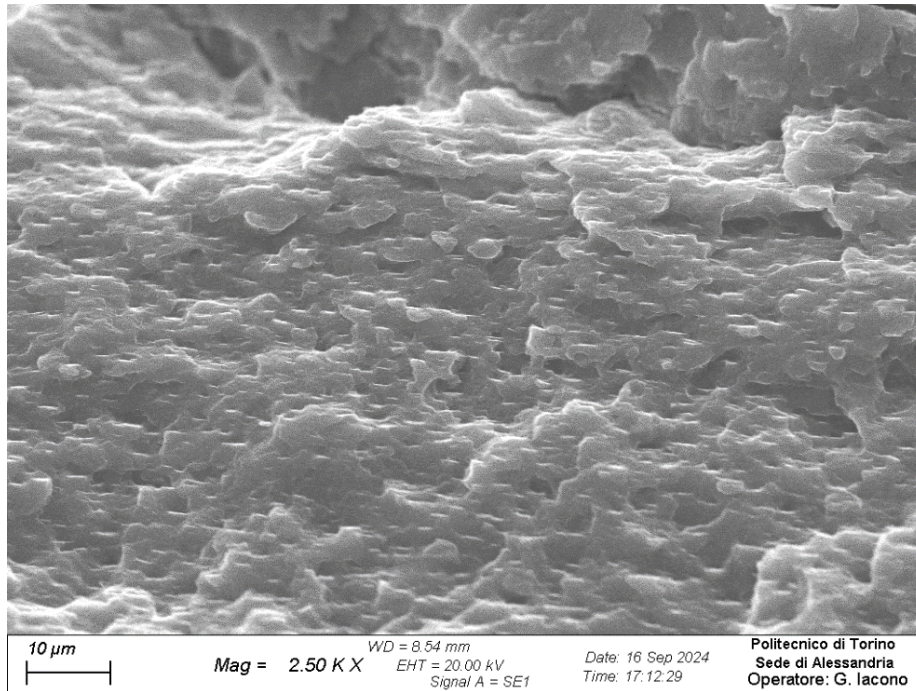


*Figura 4.38 Micrografia 2500X di campione di EVA+10% MgAl M*

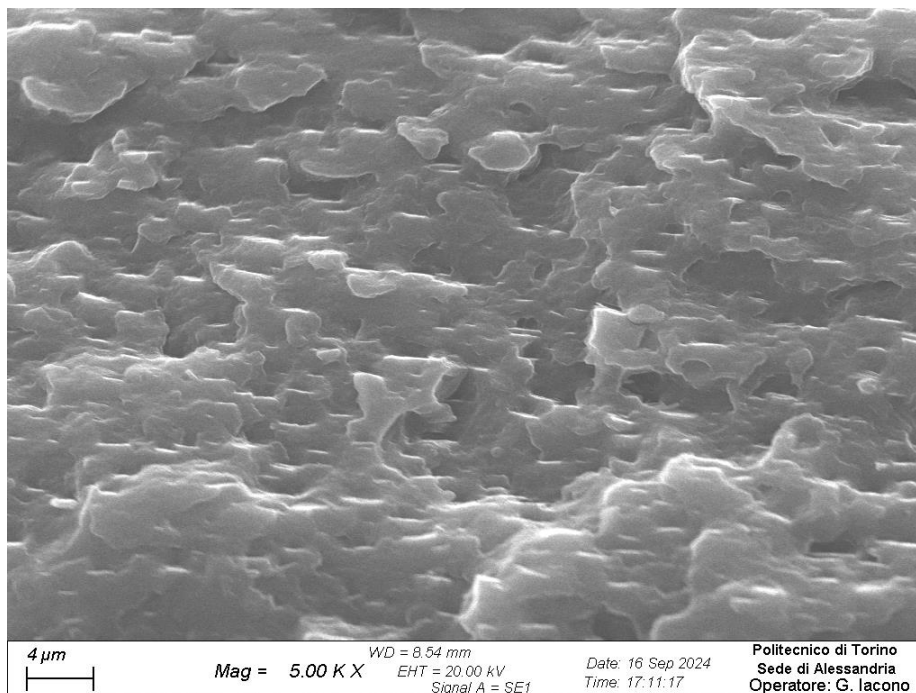


*Figura 4.39 Micrografia 5000X di campione di EVA+10% MgAl M*

La carica è ben visibile ed è fortemente orientata, inoltre si evince un ottimo grado di distribuzione, come anche di dispersione.



*Figura 4.40 Micrografia 2500X di campione di EVA+5% MgAl F*



*Figura 4.41 Micrografia 5000X di campione di EVA+5% MgAl F*

In queste figure le cariche sono ben visibili, parallele e orientate, si evince anche chiaramente la morfologia lamellare dato che è visibile che la dimensione orizzontale è decisamente maggiore di quella dello spessore (verticale). Si riesce a stimare che, se la dimensione orizzontale è nell'ordine di grandezza del micron, quella dello spessore è almeno un ordine di grandezza più piccola.

Di seguito si riporta un'immagine del campione di EBA+5% MgAl M (figura 4.42) con annessa mappatura (figura 4.43) dei principali elementi chimici riscontrati tramite analisi Energy Dispersion Spectrum (SEM-EDS).

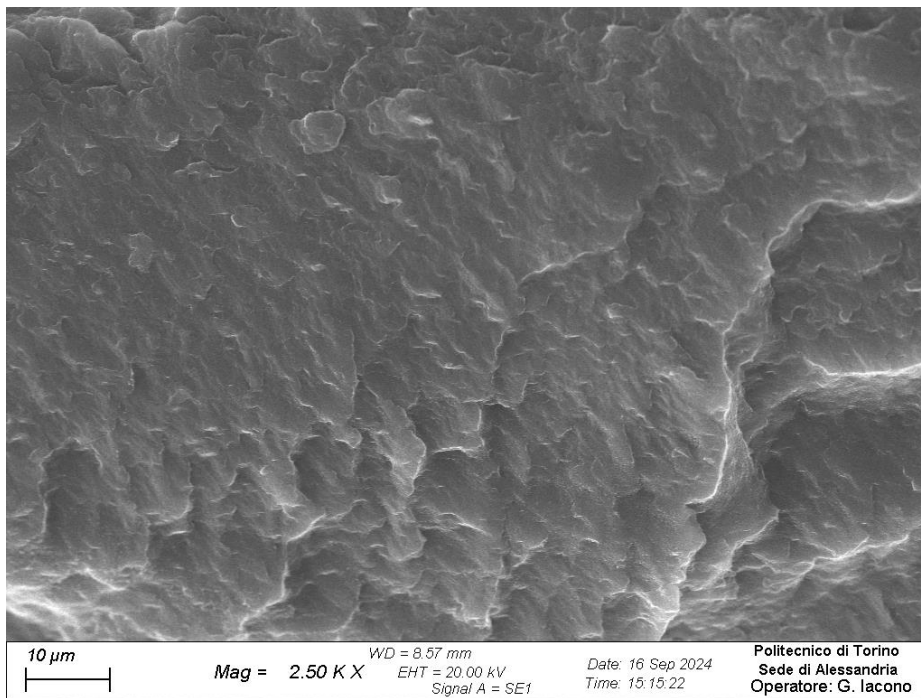


Figura 4.42 Micrografia 2500X di campione di EBA+5% MgAl M

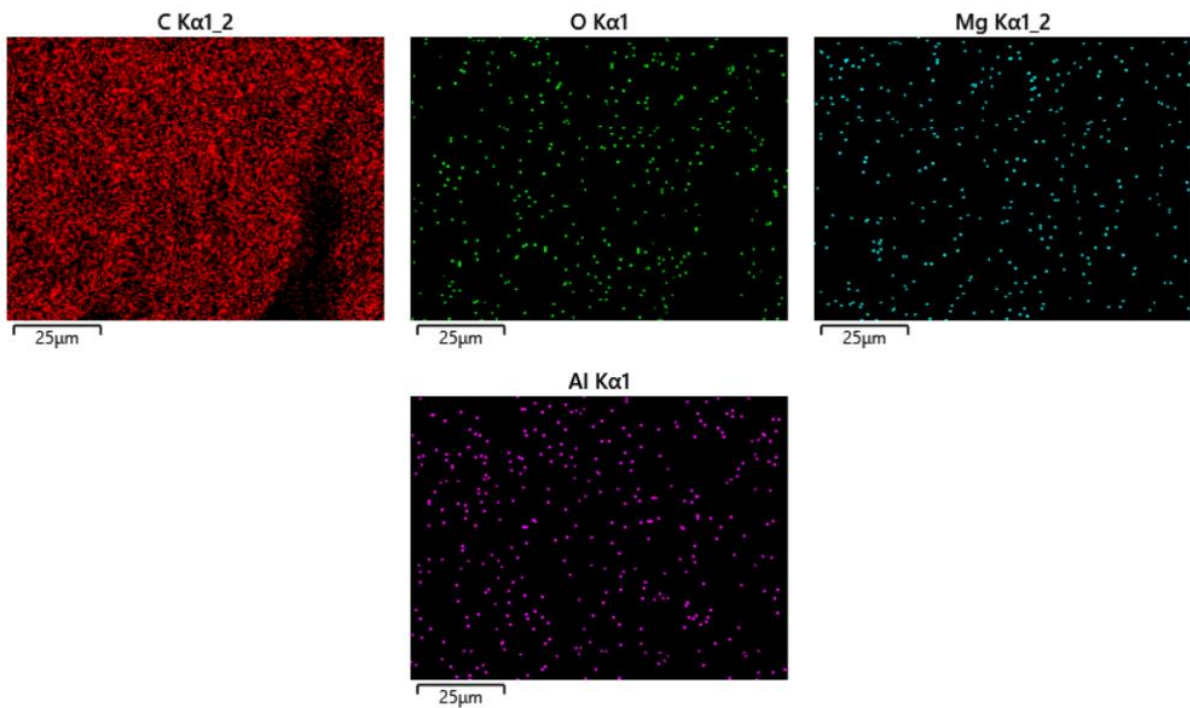
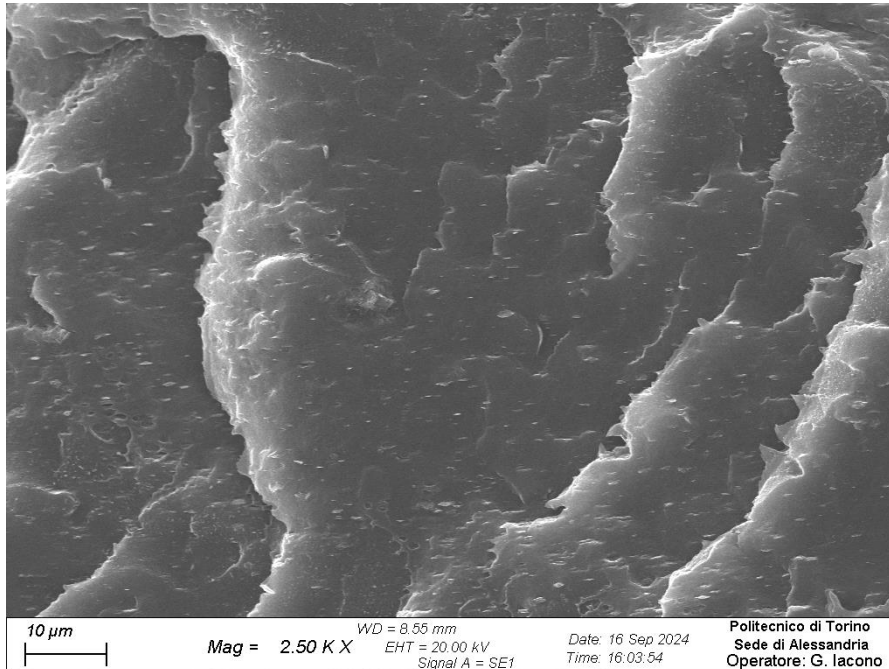
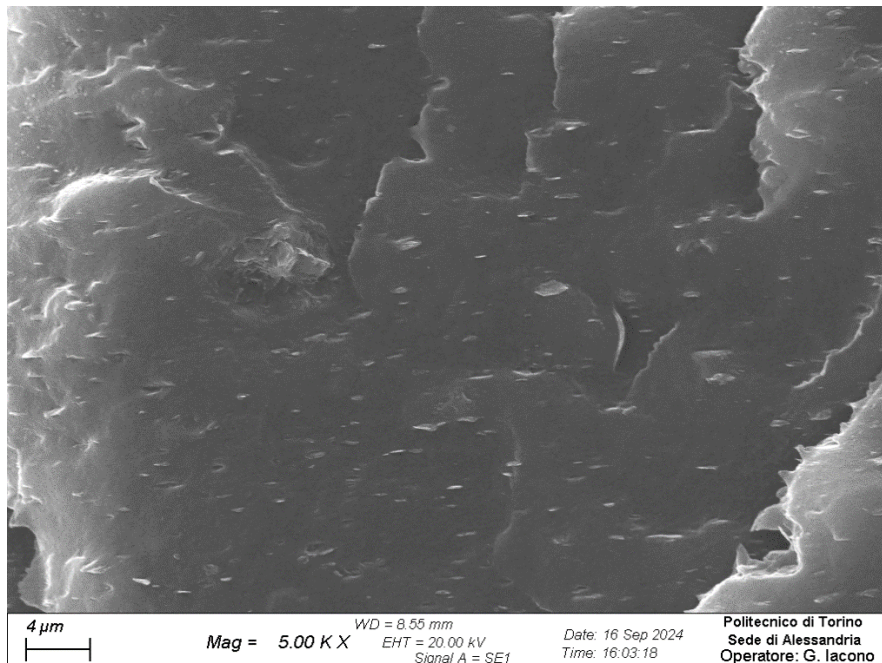


Figura 4.43 Mappatura EDS del campione di EBA+5% MgAl M (relativa a figura x)

Questa mappatura conferma l'ottima distribuzione e dispersione della carica che si evince già dalla micrografia sovrastante. Appare una zona in ombra nella mappa di rilevazione del carbonio che altro non è che una depressione locale. Di seguito invece si riportano in *figura 4.44, 4.45 e 4.46* le micrografie relative al film EBA+10% MgAl, dove nello specifico in *figura 4.46* è presente un aggregato di grosse dimensioni scansionato anche superficialmente con EDS.



*Figura 4.44* Micrografia 2500X di campione di EBA+10% MgAl M



*Figura 4.45* Micrografia 5000X di campione di EBA+10% MgAl M

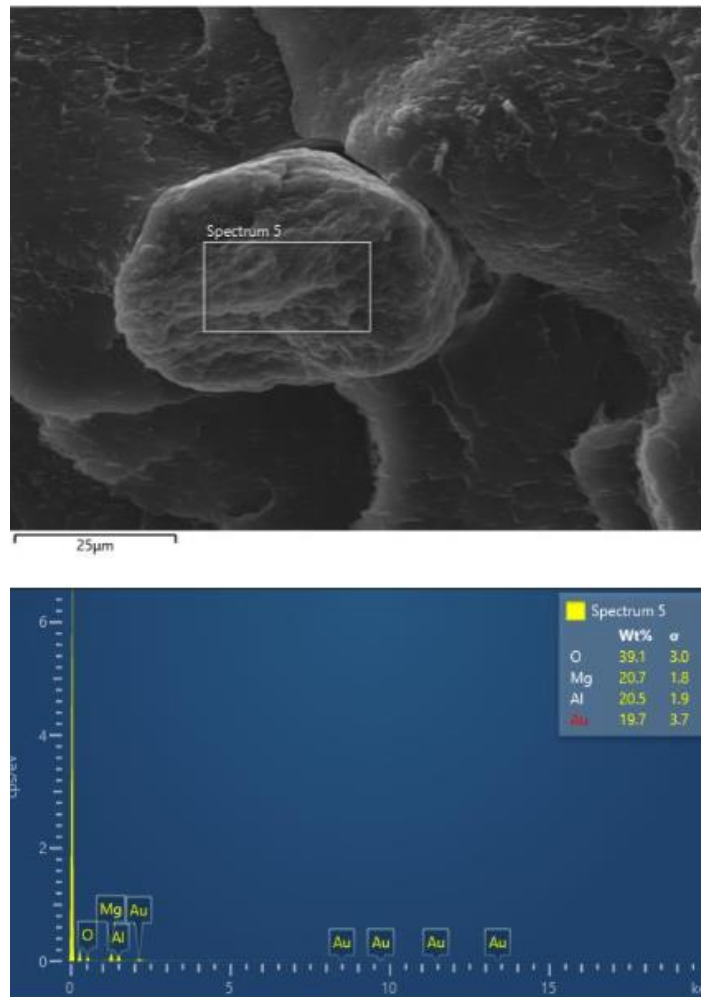
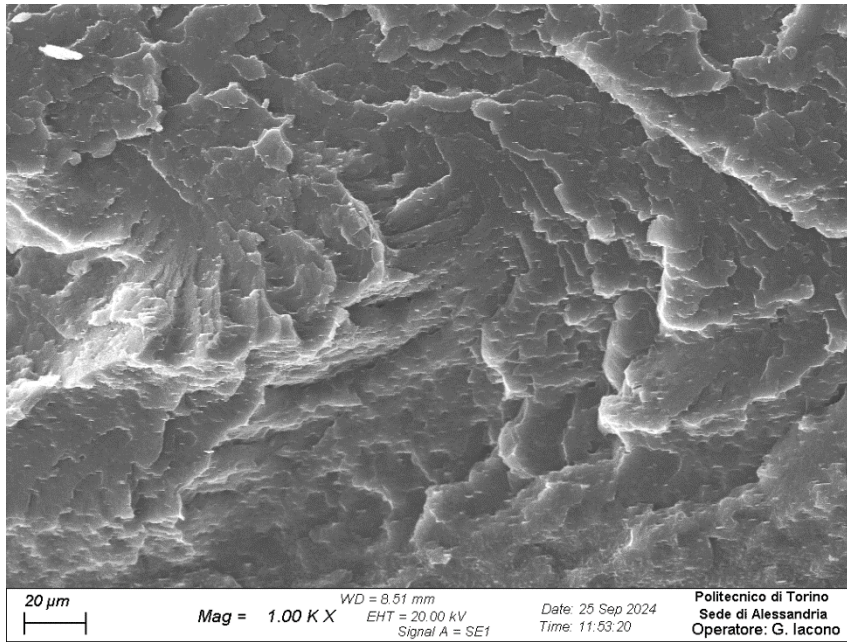


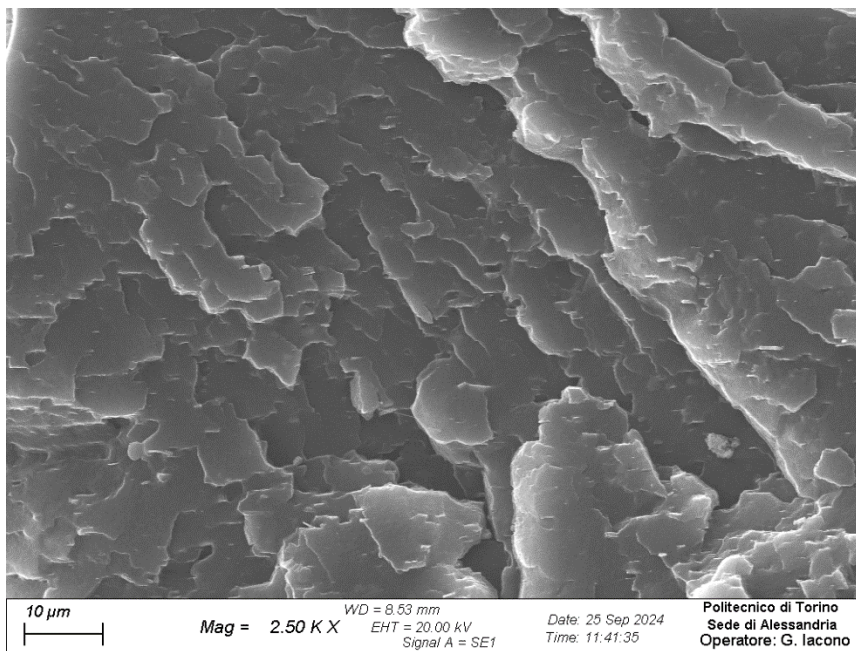
Figura 4.46 Analisi EDS su aggregato di carica in campione di EBA+10% MgAl M

Di fatti in questa figura si osserva un aggregato di dimensioni anomale rispetto alla dispersione delle altre particelle trovate fino a questo momento anche negli altri film. In questo caso sembra che non sia avvenuta, o sia avvenuta solo parzialmente, l'esfoliazione della particella iniziali. La particella ha infatti una forma tutt'altro che piatta, anzi la sezione ottenuta sembra essere ellittica. In generale, analizzando le micrografie precedenti il buon grado di dispersione/distribuzione è presente anche se sembrerebbe che ci siano alcune particelle più grandi, tratto presente anche nell'omologo base EBA.

Infine, vengono presentate le micrografie relative al film EVA+5% ZrP (figura 4.47, 4.48, 4.49 e 4.50).



*Figura 4.47 Micrografia 1000X di campione di EVA+5% ZrP*



*Figura 4.48 Micrografia 2500X di campione di EVA+5% ZrP*



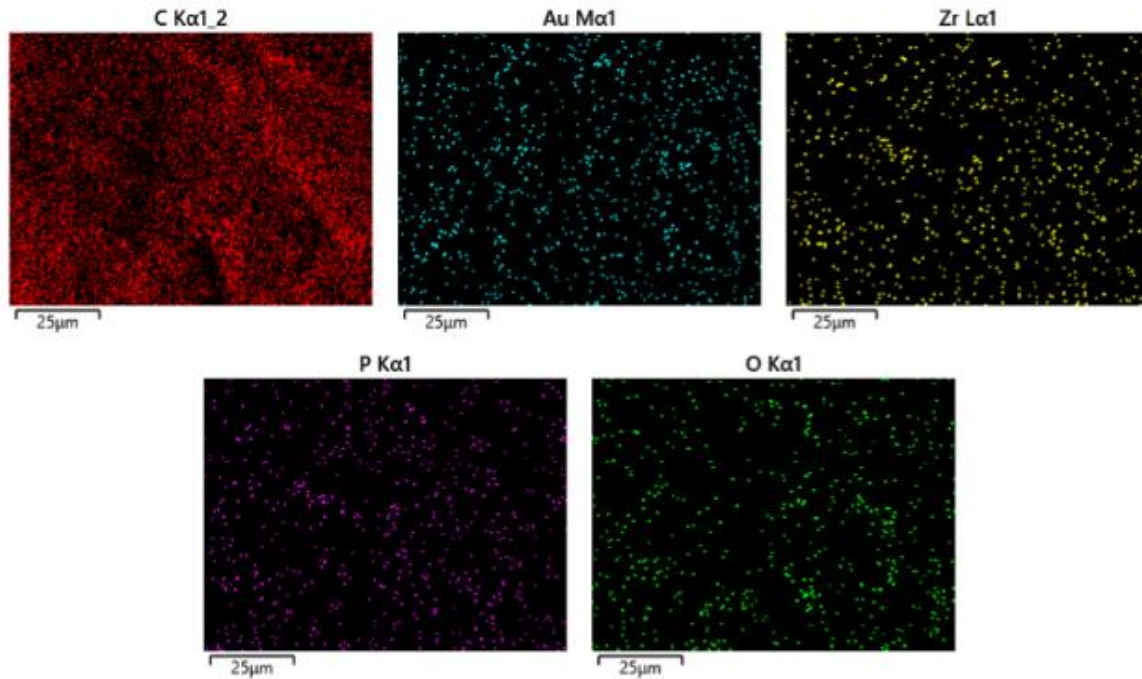


Figura 4.49 Mappatura EDS di campione di EVA+5% ZrP (relativa a figura x)

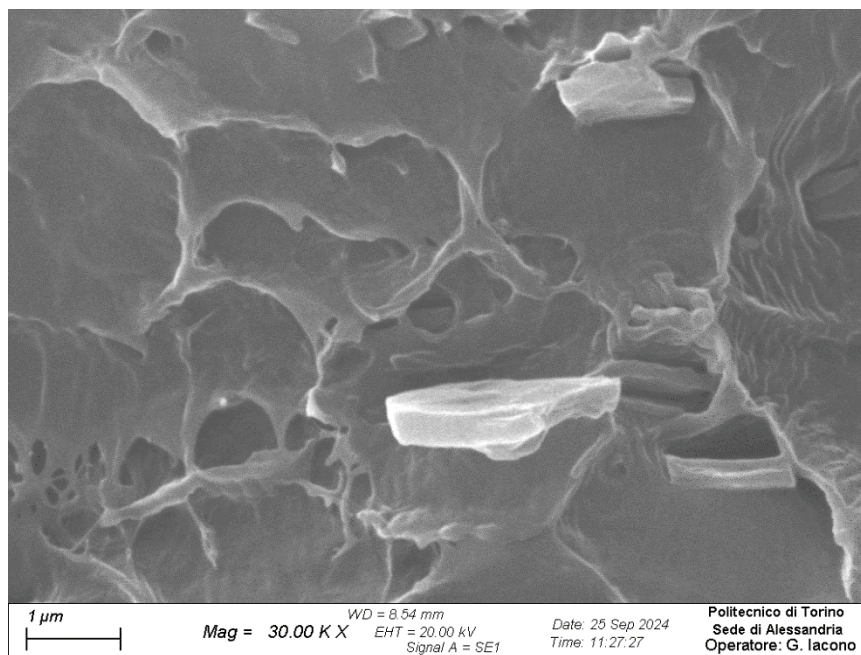


Figura 4.50 Micrografia 30000X di campione di EVA+5% ZrP

Nonostante le prime impressioni dedotte dalle analisi all'ottico, anche in questo film la distribuzione, la dispersione e l'adesione delle particelle sembrano ottime. Di fatti dalla *figura 4.50* si riesce anche a vedere da molto vicino una piastrina di circa 2 micron di larghezza e un decimo di micron di spessore che sporge dal polimero. La *figura 4.48* mostra il grado ottimo di distribuzione e dispersione confermato dalla mappatura di zirconio e fosforo. Inoltre, si è riusciti anche a rilevare la presenza d'oro ovviamente afferente al layer conduttivo depositato per rendere possibile la visualizzazione del campione stesso al microscopio elettronico.

In tutte le micrografie SEM emerge che la carica è fortemente orientata, a prescindere dall'accoppiamento matrice- carica. In alcune circostanze si è riscontrata la presenza di aggregati di grosse dimensioni, nonostante ciò, al di là di questi aggregati, la distribuzione e la dispersione della carica sembra aver raggiunto buoni livelli. Per la maggior parte si è riusciti ad ottenere nanocompositi con morfologia esfoliata-intercalata, di fatti anche le prove reologiche lo confermano. L'eccezione è costituita dal fosfato di zirconio che probabilmente, avendo dimensioni longitudinali molto piccole, rende più complessa l'intercalazione delle catene polimeriche.

## 5. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di produrre dei film nanocompositi che potessero essere applicati su un substrato di polimero puro in modo da ritardare l'innesco della combustione del substrato stesso. Il vero focus è infatti stato quello migliorare il comportamento al fuoco preservando le proprietà meccaniche del substrato avendo come applicazione di riferimento quella del rivestimento dei cavi elettrici che devono sia avere una certa flessibilità tipica di EVA ed EBA puri, sia garantire, in caso di corto circuito ad esempio, di ritardare il più possibile l'innesco di un incendio. Come cariche si è scelto di optare per idrotalciti magnesio alluminio oleate di diverse dimensioni e anche su un fosfato di zirconio con ammina intercalata tra un layer e l'altro.

I film sono stati estrusi con una testa piana e successivamente calandratati per ottimizzare la morfologia, nello specifico per favorire orientazione e dispersione/distribuzione. La prima parte del lavoro di tesi, di fatti, è stata incentrata proprio sull'ottimizzazione dei parametri di estrusione/calandratura per ottenere dei film con spessori ben precisi. Si è puntato, infatti, ad avere 2 spessori per ogni tipologia di abbinamento polimero carica, 180 micron e 280. Da subito è apparso molto più semplice ottenere la categoria di spessore maggiore rispetto ai più sottili, soprattutto in funzione della necessità di ottenere larghezze superiori a 2.5 cm. Alla fine, oltre ai film di puri, sono state prodotte 10 tipologie di nanocompositi in entrambi gli spessori. Le matrici sono state abbinate al 5% delle 4 tipologie di carica e poi è stata prodotta anche una versione al 10% di idrotalcite media, per valutare, oltre all'influenza della chimica e delle dimensioni, l'influenza della quantità di carica mantenendo invariate la chimica e le dimensioni stesse.

Il successivo passaggio tecnologico che è stato effettuato è stato quello di realizzare i provini per i test al cono: i film sono stati dunque applicati per fusione sulla superficie di piastrine di dimensioni normate. Tutto ciò è stato fatto tramite compression moulding.

La caratterizzazione è iniziata con le prove di combustione al cono calorimetro a consumo di ossigeno da dove è emerso innanzitutto che quasi tutti i film portano ad un aumento del TTI rispetto ai campioni di materiale puro. Tra i film protettivi ce ne sono alcuni che spiccano in termini di protezione del substrato sottostante. Tra EVA ed EBA si fanno preferire, in generale, i film base EVA con particolare riferimento a quelli che mettono in atto il meccanismo di barriera fisica che si sviluppa con rigonfiamento dello strato protettivo a causa della pressione dei volatili frutto della decomposizione del polimero sottostante. La possibilità di formazione di questa barriera dipende anche fortemente dal processo di adesione per fusione come dimostrato da alcuni risultati molto diversi a parità di materiale. La differenza di spessore non ha causato differenze sensibili, dunque nel confronto tra gli spessori si sono lasciati preferire i film più spessi, data la loro maggiore facilità di produzione.

Appurata la capacità di ritardo alla fiamma dei film si è passati ad estendere la caratterizzazione dei materiali tramite prove meccaniche di trazione su provini rettangolari fustellati direttamente dai film di 280 micron di spessore. Si è osservato un trend chiaro sulla dipendenza delle proprietà meccaniche dalla percentuale di idrotalcite nei film base EVA: aumenta l'allungamento a rottura a discapito di rigidità e sforzo a rottura. Per i film base EBA l'andamento dei risultati è meno lineare: ciò che accomuna EVA ed EBA è la cristallizzazione sotto sforzo dei film caricati con fosfato di zirconio, pur poi avendo influenze opposte sulle proprietà.

In parallelo al microscopio ottico è stata indagata la superficie dei film più spessi per evidenziare le caratteristiche morfologiche dei carichi stessi, si è notata la presenza in alcuni film di aggregati di dimensioni superiori ai 10 micron, pur però osservando, al tempo stesso, in generale una buona dispersione/distribuzione della restante parte della carica.

Per completare la caratterizzazione si è scelto di concentrarsi solo su una cerchia ristretta di film: si sono presi in considerazione i materiali puri e, contestualmente, i peggiori e i migliori per entrambe le tipologie di matrici, anche in questo caso facendo riferimento ai film più spessi. Come peggiore base EVA è stato scelto il film EVA+5% ZrP che non ha portato minimamente a aumenti del TTI, mentre per l'EBA si è optato per l'EBA+5% MgAl. Il migliore di EBA, in termini di aumento in del TTI, è stato il film EBA+10% MgAl M, mentre per i base EVA sono stati selezionati il film EVA+5% MgAl F e il film EVA+10% MgAl M. Nonostante questa selezione per l'EVA bisogna sottolineare che anche il film EVA+5% MgAl G ha mostrato risultati confrontabili e probabilmente anche il film EVA+5% MgAl M avrebbe potuto mostrare risultati simili, evidentemente si ipotizza che l'adesione in questo caso non sia stata ottimale o che la fiamma abbia trovato innesco anticipato in dei punti non coperti adeguatamente, come probabilmente è successo nel caso del secondo provino di EVA10I3M. Si è arrivati, dunque, alla conclusione che l'abbinamento più funzionale per l'estrusione in testa piana di film per il ritardo alla fiamma, tra quelli testati, sia quello tra EVA e MgAl oleato.

I film selezionati di cui sopra sono stati sottoposti a caratterizzazione microstrutturale SEM e reologica con prove di strain sweep e frequency sweep. Dalla reologia è emerso che 4 nanocompositi su 5 mostrano comportamento di yield stress a basse frequenze in combinazione a marcati plateau di  $G'$  sempre a basso frequenze. Peculiare il caso del film EVA+5% ZrP che non ha mostrato yield stress, né tantomeno un plateau marcato. Emerge che quindi probabilmente la dimensione longitudinale troppo piccola del fosfato di zirconio adoperato ( $D_{50} = 3.39 \mu\text{m}$ ) non ha consentito l'intercalazione su larga scala delle catene polimeriche. Questa è anche la più plausibile spiegazione dell'inefficacia mostrata dai film caricati con ZrP nel ritardare l'innesco dei campioni rivestiti.

Infine, le micrografie SEM hanno confermato l'ottimo grado di orientazione della carica, ottenuto proprio grazie al flusso elongazionale impresso con il calendering. Oltre a ciò, la dispersione e la distribuzione delle cariche è risultata soddisfacente in tutte le tipologie di materiali analizzate, anche se in alcuni film si è riscontrata la presenza di aggregati più grandi, ma per la maggior parte la carica è stata dispersa e distribuita bene ovunque.

Quindi alla luce dei risultati riassunti in questa sede si può affermare che

1. Il calendering è stato cruciale nell'ottenimento di nanocompositi propriamente detti con distribuzione e dispersione delle cariche ottimali;
2. I film base EVA combinati con idrotalcite MgAl oleato tendono, per la maggior parte, a fungere da barriere fisiche per ritardare sensibilmente l'innesco della fiamma;
3. I film base EBA hanno potenzialità di fare lo stesso ma solo a più bassi flussi;

Gli studi futuri sulla tematica dovrebbero puntare a:

1. Scalare il processo seguito in questo lavoro in modo da estrarre film più larghi e industrialmente rilevanti. Così si potrebbero anche applicare in maniera diretta sui provini per il cono, in modo da eliminare la variabile degli eventuali punti di discontinuità tra le striscioline affiancate usate in questo lavoro.
2. Effettuare i test al fuoco e reologici con dei film di EVA/EBA caricati con più del 5% di fosfato di zirconio con octadecilammina, per vedere se si riesce ad avere l'effetto barriera auspicato e lo yield stress caratteristico.

## Bibliografia

- [1] Shanmuganathan, K., & Ellison, C. J. (2014). *Layered Double Hydroxides: An Emerging Class of Flame Retardants*. In *Polymer Green Flame Retardants* (pp. 675–707). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00020-2>
- [2] Qiu, L., & Qiu, B. (2011). *Polymer/layered double hydroxide flame retardant nanocomposites*. In *Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites* (Vol. 9780521190756, pp. 332–356). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511842412.014>
- [3] Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., & Zammarano, M. (2001). Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 457–464. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00167-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00167-7)
- [4] Ye, L., & Qu, B. (2008). Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*, 93(5), 918–924. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.002>
- [5] Nyambo, C., & Wilkie, C. A. (2009). Layered double hydroxides intercalated with borate anions: Fire and thermal properties in ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.001>
- [6] Xiao, H., & Liu, S. (2018). Zirconium phosphate (ZrP)-based functional materials: Synthesis, properties and applications. *Materials and Design*, 155, 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.041>
- [7] Pica, M. (2017, June 19). Zirconium phosphate catalysts in the XXI century: State of the art from 2010 to date. *Catalysts*. MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal7060190>
- [8] Alongi, J., & Frache, A. (2010). Flame retardancy properties of  $\alpha$ -zirconium phosphate based composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1928–1933. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.007>
- [9] Wang, D. Y., Liu, X. Q., Wang, J. S., Wang, Y. Z., Stec, A. A., & Hull, T. R. (2009). Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 544–549. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.018>
- [10] Zhang, Y., Zeng, X., Li, H., Lai, X., Guo, Y., & Zheng, R. (2016). Zirconium phosphate functionalized by hindered amine: A new strategy for effectively enhancing the flame retardancy of addition-cure liquid silicone rubber. *Materials Letters*, 174, 230–233. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.118>
- [11] Li, K., Lei, H., Zeng, X., Li, H., Lai, X., & Chai, S. (2017). Preparation of a flame retardant phosphorus-containing polyacrylate/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposite through: In situ emulsion polymerization. *RSC Advances*, 7(78), 49290–49298. <https://doi.org/10.1039/c7ra07131k>
- [12] Vera, P., Canellas, E., Nerín, C., Dreolin, N., & Goshawk, J. (2022). The migration of NIAS from ethylene-vinyl acetate corks and their identification using gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chemistry*, 366. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130592>
- [13] Henderson, A. M. (1993). Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 9(1), 30–38. <https://doi.org/10.1109/57.249923>

- [14]([https://www.entecpolymers.com/products/resin-types/ethylene-butyl-acrylate-copolymer-eba#:~:text=Ethylene%20butyl%20acrylate%20copolymers%20\(EBA,across%20a%20range%20of%20temperatures.\)](https://www.entecpolymers.com/products/resin-types/ethylene-butyl-acrylate-copolymer-eba#:~:text=Ethylene%20butyl%20acrylate%20copolymers%20(EBA,across%20a%20range%20of%20temperatures.))) ultimo accesso 30 settembre 2024
- [15] Sultan, B., & Sörvik, E. (1991). Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. I. Volatile decomposition products. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(9), 1737–1745. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070430917>
- [16] Ribeiro, S. P. da S., Cescon, L. dos S., Ribeiro, R. Q. C. R., Landesmann, A., Estevão, L. R. de M., & Nascimento, R. S. V. (2018). Effect of clay minerals structure on the polymer flame retardancy intumescent process. *Applied Clay Science*, 161, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.037>
- [17] Frache A., Arrigo R. Materiale didattico del corso “*Degradazione e riciclo dei materiali polimerici*”, A.A. 2023-2024
- [18] Frache A., Camino G. (2012). *Degradazione stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*. Edizioni nuova cultura, Roma.
- [19] Schartel, B., & Hull, T. R. (2007). Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 31(5), 327–354. <https://doi.org/10.1002/fam.949>
- [20] Arrigo, R., Malucelli, G., & Mantia, F. P. L. (2021, October 1). Effect of the elongational flow on the morphology and properties of polymer systems: A brief review. *Polymers*. MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym13203529>
- [21] Okamoto, M., Nam, P. H., Maiti, P., Kotaka, T., Hasegawa, N., & Usuki, A. (2001). A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites under Elongational Flow. *Nano Letters*, 1(6), 295–298. <https://doi.org/10.1021/nl0100163>
- [22] Gupta, R. K., Pasanovic-Zujo, V., & Bhattacharya, S. N. (2005). Shear and extensional rheology of EVA/layered silicate-nanocomposites. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128(2–3), 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.05.002>
- [23] La Mantia, F. P., Dintcheva, N. T., Scaffaro, R., & Marino, R. (2008). Morphology and properties of polyethylene/clay nanocomposite drawn fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(1), 83–91. <https://doi.org/10.1002/mame.200700204>
- [24] Wang, X., Rathore, R., Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M. D. M., Manias, E., & Wilkie, C. A. (2011). EVA-layered double hydroxide (nano)composites: Mechanism of fire retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 301–313. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.03.014>
- [25] Kuila, T., Acharya, H., Srivastava, S. K., & Bhowmick, A. K. (2008). Effect of vinyl acetate content on the mechanical and thermal properties of ethylene vinyl acetate/MgAl layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(2), 1329–1335. <https://doi.org/10.1002/app.27834>
- [26] Kuila, T., Acharya, H., Srivastava, S. K., & Bhowmick, A. K. (2007). Synthesis and characterization of ethylene vinyl acetate/ Mg-Al layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(3), 1845–1851. <https://doi.org/10.1002/app.25840>
- [27] Brandão, L. S., Mendes, L. C., Medeiros, M. E., Sirelli, L., & Dias, M. L. (2006). Thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3868–3876. <https://doi.org/10.1002/app.24096>
- [28] Xue, Y., LaChance, A. M., Liu, J., Farooqui, M., Dabaghian, M. D., Ding, F., & Sun, L. (2023). Polyvinyl alcohol/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposite coatings via facile one-step coassembly. *Polymer*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125580>

## **Ringraziamenti**

Un significativo ringraziamento va in primis alla mia famiglia che mi ha reso quello che sono e mi ha sostenuto in questo percorso a Torino. Se è stato affrontato con tranquillità è sicuramente anche merito vostro.

Ringrazio il professore Frache, la professoressa Arrigo, Eleonora, Chiara, Giulia e tutte le persone che hanno reso possibile questo lavoro di tesi. È stato un piacere lavorare ad Alessandria e mi avete sostenuto nel migliore dei modi, rendendo la tesi un momento di grande crescita personale.

Ringrazio Luana per essere stata un punto di riferimento importante in questo percorso, il tuo affetto sincero mi ha aiutato a superare i momenti più duri. Sei di sicuro una persona speciale, una donna rara e preziosa.

Ringrazio i miei amici di Napoli che, anche se a distanza, hanno costituito per me un porto sicuro, ogni volta che torno a casa è come se non me ne fossi mai andato.

E infine ringrazio anche tutte le amicizie belle e genuine che ho creato qui al Politecnico e in residenza, sono state di sicuro il tocco di leggerezza e svago che serve nella vita di tutti i giorni.

Alla fine, ringrazio me stesso per aver preso la decisione, non facile, di uscire dalla comfort zone della Federico II. Era diventata la mia seconda casa, di fatti lì avevo trovato degli amici preziosissimi e un ambiente familiare e affettuoso. Il coraggio che ho profuso in questo cambiamento mi ha reso una persona diversa, mi sono messo in gioco e alla fine ce l'ho fatta.