

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**



**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**INFLUENZA DI ANTIFIAMMA ALOGENATI E DI ARGILLE NANOSTRUTTURATE  
SULLA STABILITÀ TERMICA E REAZIONE AL FUOCO DI SISTEMI POLIMERICI A  
BASE POLISTIRENE**

**RELATORE: PROF. ING. MICHELE MODESTI**

**CORRELATORE: DOTT. ING. STEFANO BESCO**

**LAUREANDO: DAVIDE MODOLO**

**ANNO ACCADEMICO 2011-2012**



*Laudatio  
temporis acti*



## Riassunto

Più del 20% della produzione di polimeri stirenici è destinata all'isolamento edilizio, proprio per tale uso i polistireni espansi (EPS e XPS) devono rispettare determinati vincoli legislativi imposti dal DL del 15 Marzo 2005. I materiali isolanti utilizzati nelle infrastrutture devono infatti rientrare in Euroclasse E, ovvero resistere ad una breve esposizione a piccole fiamme.

Uno degli obiettivi di questo studio è confrontare l'efficacia di un masterbatch antifiamma (Master std) composto da un sistema HBCD/dicumene (42%) e polistirene vergine (58%) con un masterbatch prodotto a partire da polistireni di riciclo (Master ric). Dapprima, risulta necessario verificare come eventuali stress termomeccanici subiti durante le fasi di riciclo possano influire sulla processabilità del polistirene di recupero; dopodiché si valuta, mediante metodologia UL 94-V, la reazione al fuoco dei diversi sistemi. Le analisi effettuate portano ad ipotizzare che eventuali trattamenti termici possano indurre parziale reticolazione nel polimero e una limitata diminuzione del peso molecolare (10% dopo 10' ad alta temperatura, circa 200°C). Ciò non va ad influire però sulla processabilità del polistirene riciclato. Esposizioni a fiamma diretta dimostrano che Master std e Master ric garantiscono alla miscela finale le stesse caratteristiche di comportamento al fuoco. Inoltre, da un primo studio di fattibilità si evidenzia, stando agli attuali costi di lavorazione e di materiali di base, un risparmio di circa 200 €/ton usando polistirene di riciclo anziché vergine.

Studi in letteratura promuovevano l'utilizzo di cariche organo-modificate per migliorare il comportamento al fuoco dei sistemi polistirenici. Infatti, grazie alla catalisi di uno strato superficiale di char da parte della Dellite 72t si ha un aumento di stabilità termica del composito, confermato mediante analisi termogravimetriche. Prove al fuoco secondo UL 94-V hanno però dimostrato che la sola carica non è sufficiente al rispetto del limite V2; oltretutto peggiora la reazione al fuoco dei provini additivati con il composto bromurato. Lo strato di char infatti ritarda, o addirittura inibisce, il gocciolamento, ovvero il fenomeno sul quale si basa l'azione antifiamma del sistema HBCD/dicumene in fase condensata (*chain scission mechanism*). Da prove condotte in laboratorio si verifica la combustione totale del provino per concentrazioni di argilla superiori all'1,0%; è possibile allora che gli strati di argilla svolgano anche l'azione di rallentare la migrazione in superficie dei composti bromurati che si originano dalla decomposizione dell'HBCD e che svolgono la loro funzione rallentando la propagazione della reazione radicalica in fase gassosa.

La presenza congiunta di ritardante alogenato e carica porta ad imbrunimento dei provini ottenuti mediante stampaggio ad iniezione. Inoltre, la colorazione si intensifica all'aumentare del tempo di permanenza dal materiale in camera di plastificazione ad alta temperatura e del contenuto di Dellite 72t e composto bromurato in miscela. Da analisi termogravimetriche è possibile ipotizzare una diminuzione di stabilità della matrice polimerica dovuta ad una maggiore decomposizione del ritardante alifatico. E' infatti possibile che la parte inorganica dell'argilla possa catalizzare la degradazione dell'HBCD. All'interno degli agglomerati di nanocarica i macroradicali potranno poi reagire ulteriormente e portare alla formazione di nuove strutture. Analisi UV-vis dimostrano infatti la comparsa di un picco attorno a 470 nm nelle miscele degradate contenenti sia la carica che l'additivo bromurato: tale lunghezza d'onda può essere associata alla presenza di doppi legami coniugati.

E' importante sottolineare il fatto che i meccanismi proposti nella seguente relazione rimangono delle ipotesi, seppur avvalorate da un notevole numero di studi precedentemente riportati nella letteratura scientifica. Inoltre la bioaccumulabilità degli additivi alogenati rende quest'ultimi nocivi per l'ambiente, di conseguenza, saranno a breve sottoposti a forti limitazioni nel mercato del PS ed EPS. Al fine di ovviare a tale inconveniente, sono allo studio numerosi altri ritardanti di fiamma, primi fra tutti i composti a base fosforo. Sarà dunque interessante valutare la combinazione di argille organo-modificate con questi nuovi additivi.

---

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>PARTE TEORICA</b>	<b>3</b>
<b>CAPITOLO 1 POLISTIRENE</b>	<b>5</b>
1.1 <b>Struttura</b>	<b>5</b>
1.2 <b>Proprietà reologiche</b>	<b>6</b>
1.3 <b>Proprietà meccaniche</b>	<b>7</b>
1.3.1 <b>Elasticità</b>	<b>7</b>
1.3.2 <b>Deformazione elastica e frattura</b>	<b>8</b>
1.4 <b>Chimica della polimerizzazione del polistirene omopolimero</b>	<b>9</b>
1.5 <b>Processi industriali</b>	<b>11</b>
1.6 <b>Materiali espansi</b>	<b>15</b>
1.6.1 <b>Expandable PS (EPS)</b>	<b>15</b>
1.6.2 <b>Extruded PS (XPS)</b>	<b>16</b>
1.7 <b>Principali settori applicativi dei polimeri stirenici</b>	<b>17</b>
<b>CAPITOLO 2 PRINCIPI DI COMBUSTIONE DEI MATERIALI POLIMERICI</b>	<b>19</b>
2.1 <b>Generalità</b>	<b>19</b>
2.2 <b>Processi di combustione dei polimeri</b>	<b>21</b>
2.2.1 <b>Preriscaldamento</b>	<b>22</b>
2.2.2 <b>Decomposizione</b>	<b>22</b>
2.2.3 <b>Ignizione</b>	<b>22</b>
2.2.4 <b>Combustione e propagazione</b>	<b>23</b>
	<b>VII</b>

<b>CAPITOLO 3</b>	<b>I RITARDANTI DI FIAMMA</b>	<b>25</b>
3.1	Generalità	25
3.2	La reazione di pirolisi e l'azione dei ritardanti di fiamma	26
3.3	Meccanismi di inibizione e tipologie di ritardanti di fiamma	27
3.3.1	Azione fisica	27
3.3.2	Azione chimica	27
3.3.3	Principali prodotti	28
<b>CAPITOLO 4</b>	<b>NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIMERICA A BASE DI SILICATI LAMELLARI</b>	<b>31</b>
4.1	Introduzione ai materiali compositi	31
4.2	Nanocompositi a matrice polimerica	31
4.3	Silicati lamellari organicamente modificati (OMLS)	32
4.4	Tecnica di preparazione per intercalazione allo stato fuso	36
4.5	Proprietà dei nanocompositi polimero/OMLS	38
4.6	Criticità nell'ottenimento di nanocompositi polimerici	39
4.6.1	Stabilità termica delle argille organomodificate	39
4.6.2	Influenza dei parametri di processo nell'intercalazione allo stato fuso	41
<b>CAPITOLO 5</b>	<b>TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE</b>	<b>43</b>
5.1	Caratterizzazione morfologica e strutturale	43
5.1.1	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	43
5.1.2	Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)	45
5.1.3	Diffrazione di raggi X (WAXD)	46
5.1.4	Caratterizzazione reologica	48
5.2	Caratterizzazione fisico-meccanica	49
5.2.1	Prove a trazione	49
5.2.2	Prove a flessione	49

---

<b>5.3</b>	<b>Caratterizzazione termica</b>	<b>50</b>
5.3.1	Calorimetria differenziale a scansione	50
5.3.2	Analisi termo gravimetrica (TGA)	51
5.3.3	Analisi dinamico-meccanica (DMA)	52
<b>5.4</b>	<b>Reazione al fuoco</b>	<b>54</b>
<b>CAPITOLO 6 TECNICHE DI PROCESSING</b>		<b>57</b>
<b>6.1</b>	<b>Melt blending: plastografo Brabender®</b>	<b>57</b>
<b>6.2</b>	<b>Melt blending: estrusore bivate corotante</b>	<b>58</b>
<b>6.3</b>	<b>Stampaggio a compressione</b>	<b>63</b>
<b>6.4</b>	<b>Stampaggio ad iniezione</b>	<b>63</b>
<b>PARTE SPERIMENTALE</b>		<b>65</b>
<b>CAPITOLO 7 MATERIE PRIME PER LA PRODUZIONE DEI SISTEMI POLIMERICI</b>		<b>67</b>
<b>7.1</b>	<b>Polistireni</b>	<b>67</b>
7.1.1	Polistireni non lavorati	67
7.1.2	Polistireni di riciclo	68
<b>7.2</b>	<b>Ritardanti di fiamma</b>	<b>69</b>
<b>7.3</b>	<b>Nanoclay per compositi</b>	<b>69</b>
7.3.1	Dellite 72t	69
7.3.2	Dellite HPS	70
<b>CAPITOLO 8 CORRELAZIONE TRA STRUTTURA E PROPRIETÀ DEL POLIMERO</b>		<b>71</b>
<b>8.1</b>	<b>Melt Flow Index</b>	<b>71</b>
<b>8.2</b>	<b>Peso molecolare</b>	<b>73</b>
8.2.1	Analisi GPC	73
8.2.2	Calcolo del peso molecolare	74
<b>8.3</b>	<b>Proprietà meccaniche</b>	<b>76</b>
		<b>IX</b>

8.3.1	Prove a trazione	76
8.3.2	Prove a flessione	79
<b>8.4</b>	<b>Proprietà termiche</b>	<b>81</b>
8.4.1	Analisi TGA	81
8.4.2	Analisi DSC	83
8.4.3	Analisi DMA	85
<b>8.5</b>	<b>Proprietà reologiche</b>	<b>86</b>
<b>CAPITOLO 9 VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI PROVOCATI DA STRESS TERMOMECCANICI</b>		<b>89</b>
9.1	Preparazione dei campioni di analisi	89
9.2	Analisi dei campioni mediante TGA	89
9.3	Analisi dei campioni mediante GPC	94
<b>CAPITOLO 10 STUDIO DELLA REAZIONE AL FUOCO DI SISTEMI POLIMERICI A BASE POLISTIRENE SECONDO UL94</b>		<b>99</b>
10.1	Verifica della concentrazione limite di additivo	99
10.2	Influenza del peso molecolare sulla reazione al fuoco del polistirene	102
10.3	Efficacia dei masterbatch antifiamma ottenuti con polistireni di riciclo	107
10.4	Applicazione industriale di polistirene di riciclo nella produzione del masterbatch	109
10.4.1	Risoluzione del problema legato al colore dei polistireni di riciclo	110
10.4.2	Studio di fattibilità	111
<b>CAPITOLO 11 STUDIO DELLE PROPRIETÀ DI SISTEMI COMPOSITI</b>		<b>115</b>
11.1	Preparazione dei compositi mediante estrusione	115
11.2	Analisi morfologica	116
11.2.1	Diffrazione a raggi X	116
11.2.2	Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)	117

---

<b>11.3</b>	<b>Analisi delle proprietà meccaniche</b>	<b>118</b>
<b>11.4</b>	<b>Proprietà termiche del composito</b>	<b>122</b>
11.4.1	Temperatura di transizione vetrosa (T <sub>g</sub> ) e di deformazione sotto carico (HDT) del composito	122
11.4.2	Stabilità termica del composito	123
11.4.3	Reazione al fuoco dei compositi	125
<b>11.5</b>	<b>Proprietà termiche del composito in presenza del ritardante di fiamma alogenato</b>	<b>126</b>
11.5.1	Stabilità termica del composito con ritardante di fiamma alogenato	126
11.5.2	Reazione al fuoco del composito con ritardante di fiamma alogenato	127
<b>11.6</b>	<b>Degradazione del composito in presenza di ritardante di fiamma alogenato</b>	<b>130</b>
11.6.1	Imbrunimento dei provini nello stampaggio ad iniezione	130
11.6.2	Analisi termogravimetriche sul blend polimerico e sui componenti separati	132
11.6.3	Spettrofotometria di assorbimento in UV-visibile	135
11.6.4	Confronto di MWD relativi a sistemi polimerici sottoposti a stress termici	137
<b>CONCLUSIONI</b>		<b>139</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>		<b>143</b>



## Introduzione

I pannelli di polistirene espanso (EPS e XPS) sono da anni usati come materiale isolante negli edifici (pareti, pavimenti, soffitti), per tale ragione devono rispettare i requisiti dettati dal DL del 15 Marzo 2005 che impone a questi materiali isolanti di rientrare in Euroclasse E. Il sistema polimerico dovrà quindi possedere una reazione al fuoco tale da limitare la propagazione delle fiamme se esposto a fiamma diretta di breve durata. Il rispetto dei requisiti viene studiato su materiale compatto nel laboratorio del DPCI dell'Università di Padova mediante metodologia UL 94-V.

Nel caso in esame la reazione al fuoco voluta si ottiene grazie all'utilizzo, in percentuali nell'ordine del 2%, di un masterbatch composto per il 58% da polistirene e per il 42% in peso da un sistema antifiama, esabromociclododecano (40%) più un sinergico (2%).

Lo studio comincia con la caratterizzazione dei polistireni a diverso MFI per verificarne la variazione delle caratteristiche meccaniche, termiche e reologiche in funzione del peso molecolare. Si procede in un secondo momento sottoponendo del polistirene, con caratteristiche note, a stress termomeccanici di durata e intensità diverse per valutare l'effetto di possibili fasi di riciclo sulla stabilità termica del polimero e sulla distribuzione del peso molecolare. Si vuole quindi cercare di comprendere quanto il trattamento subito dal materiale, nel passare da espanso a GPPS durante il processo di riciclo, possa degradare e ridurre le prestazioni del polimero al fine di valutare la possibilità di reimpiego dello stesso per produrre un master antifiama usando polistirene di riciclo anziché vergine. Per confrontare l'efficacia di questo sistema con un masterbatch standard che utilizza polistirene non lavorato si sceglie la metodologia standard UL 94-V. Lo scopo è quantificare la quantità minima di master necessario al rispetto dei requisiti nei due casi considerati.

Viene inoltre approfondito l'effetto di argille organo-modificate sul sistema polimerico a base polistirene; studi in letteratura introducono infatti due potenziali vantaggi sull'utilizzo dei suddetti composti sul comportamento al fuoco del materiale, quali la diminuzione del HRR (Heat Release Rate) e l'aumento di stabilità termica. L'attenzione si focalizza dunque sulla reazione al fuoco dei compositi in presenza della sola carica e, successivamente, in combinazione col ritardante bromurato. L'obiettivo è verificare qual è l'azione dell'argilla sul comportamento al fuoco dei provini analizzati e come questa agisce sul tempo di combustione totale (UL 94-V). Numerosi dati in letteratura suggeriscono infatti che la carica possa aumentare le prestazioni di reazione al fuoco e, addirittura, inibire il gocciolamento che, come sarà spiegato in seguito, sta alla base del meccanismo antifiama degli additivi alogenati.



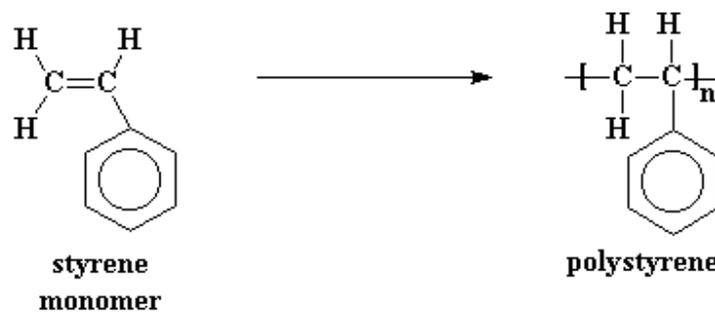
# Parte teorica



# Capitolo 1 Polistirene

## 1.1 Struttura

Il polistirene, precursore della famiglia delle plastiche stireniche, è un polimero lineare ad alto peso molecolare prodotto a partire dal monomero stirene.



**Figura 1.1:** da sinistra a destra, formula di struttura dello stirene e unità ripetitiva del polistirene

La formula chimica del polimero è indicata in Figura 1.1, il grado di polimerizzazione  $n$  (per usi commerciale) è compreso tra 800 e 1400. La macromolecola del polistirene, nella forma comunemente ottenuta per polimerizzazione radicalica, ha configurazione atattica. Allo stato solido (cioè al di sotto della temperatura di transizione vetrosa), il PS è perciò un polimero vetroso amorfo e trasparente. La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), misurata mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetry) è di circa 100 °C. Come per tutti i polimeri termoplastici, il valore di  $T_g$ , indipendente dal grado di polimerizzazione quando quest'ultimo è elevato, diminuisce se la lunghezza di catena scende sotto un valore critico. Per il PS ciò avviene per valori di peso molecolare inferiori a circa 100.000 (grado di polimerizzazione circa uguale a 1.000).

La catena polimerica, a causa dell'ingombrante anello benzenico, è relativamente poco flessibile. Ciò ha come diretta conseguenza che il peso molecolare tra gli entanglements,  $M_e$  (il termine entanglements identifica i punti di intersezione, o di intreccio, tra le catene macromolecolari), assume un valore relativamente elevato (circa 19.000) se confrontato con quelli degli altri più comuni termoplastici. Questa caratteristica strutturale è importante nel determinare le proprietà del materiale.

## 1.2 Proprietà reologiche

La prima conseguenza della struttura molecolare riguarda la dipendenza della viscosità newtoniana  $h_0$  (il valore limite della viscosità al tendere a zero del gradiente di velocità) del polimero fuso con peso molecolare  $M$ . Come accade in generale per tutti i materiali macromolecolari, al di sotto di un valore critico  $M_c$  di peso molecolare la viscosità cresce linearmente con  $M$ , mentre per  $M > M_c$  la dipendenza è molto più forte:  $h_0 \approx M^{3.4}$ . Il valore di  $M_c$  è direttamente correlato a  $M_e$  ( $M_c \approx 2M_e$ ), e per il PS è di circa 35.000(1).

I valori di  $h_0$  a 220 °C, temperatura tipica di trasformazione del PS, sono di poco superiori a 100 Pa·s quando il valore del peso molecolare medio ponderale ( $M_w$ ) è pari a circa 100.000 e sono invece dell'ordine di 10.000 Pa·s per  $M_w$  pari a 350.000. Questi valori, insieme con la dipendenza della  $T_g$  dal peso molecolare, determinano il campo praticamente utilizzabile di valori di peso molecolare nei gradi commerciali di PS: si va da valori minimi di circa 120.000 a valori massimi poco superiori a 300.000. Macromolecole troppo corte

rispetto a  $M_c$  danno infatti polimeri di scarse proprietà termiche e meccaniche, e catene troppo lunghe rispetto a  $M_c$  danno polimeri troppo viscosi alle temperature di trasformazione.

La struttura molecolare entra in gioco anche quando si considera un altro aspetto importante della reologia del polimero termoplastico, cioè la diminuzione della viscosità del fuso con l'aumentare del gradiente di velocità (comportamento non newtoniano di tipo pseudoplastico). Questa proprietà è, come noto, di importanza fondamentale nella trasformazione dei termoplastici, in particolare nello stampaggio a iniezione.

L'andamento della viscosità in funzione del gradiente di velocità è schematizzabile in due regimi: a bassi gradienti di velocità la viscosità è costante (e uguale a  $h_0$ ); ad alti gradienti di velocità la viscosità decresce con il gradiente della velocità secondo una legge di potenza. Il passaggio dal primo al secondo regime avviene attorno a un valore critico di velocità  $v_c$  che, come dimostrano gli studi di dinamica macromolecolare (2), dipende dai parametri molecolari  $M$  e  $M_e$  secondo la seguente legge di proporzionalità:

$$\gamma_c \propto \left( \frac{M_e}{M} \right)^{1,4} \frac{1}{M^2}$$

In tale equazione è stato isolato il termine  $1/M^2$  per mettere in evidenza come, a parità di rapporto  $M/M_e$ , il valore critico del gradiente di velocità  $v_c$  decresca fortemente all'aumentare del peso molecolare  $M$ . Il fatto già ricordato che il PS, avendo  $M_e$  grande rispetto agli altri termoplastici, debba

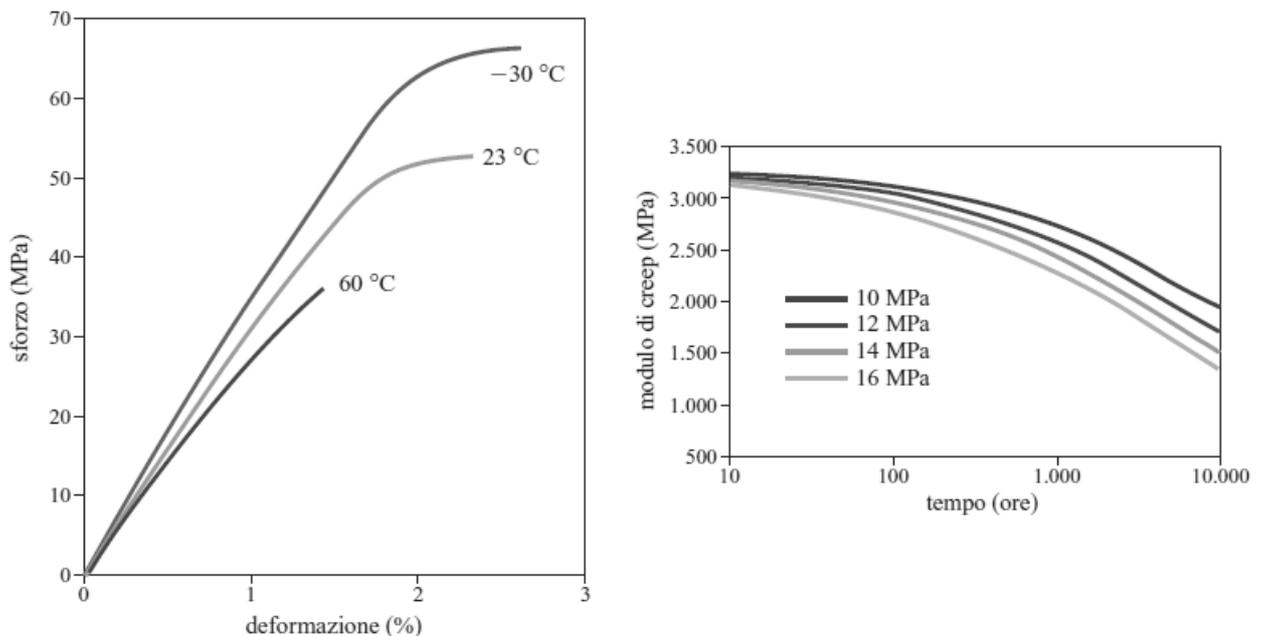
essere prodotto con valori relativamente elevati di peso molecolare fa sì che il suo valore di  $v_c$  sia particolarmente basso: è per questo che nei processi ad alto gradiente di velocità (per esempio, stampaggio a iniezione) il PS è favorito rispetto ad altri polimeri (come per esempio il policarbonato). L'equazione spiega anche perché differenze elevate tra i valori di viscosità newtoniana ( $h_0$ ) di campioni di PS con diverso peso molecolare possono divenire trascurabili ai valori più elevati di gradiente di velocità, a tutto vantaggio della processabilità, soprattutto nello stampaggio a iniezione.

## 1.3 Proprietà meccaniche

### 1.3.1 Elasticità

Per quanto riguarda il comportamento meccanico in campo elastico, il PS a temperature inferiori a  $T_g$  è un tipico polimero amorfo nello stato vetroso e come tale ha, a temperatura ambiente, un modulo elastico in trazione di circa 3.300 MPa e un coefficiente di Poisson pari a circa 0,35. Le proprietà elastiche per  $T < T_g$  sono sostanzialmente indipendenti dal peso molecolare.

Naturalmente il PS manifesta, come tutti i materiali polimerici, evidenti caratteristiche viscoelastiche anche nello stato vetroso. Ne consegue una forte dipendenza delle proprietà meccaniche, soprattutto in campo elastico, dalla temperatura e dal tempo.



**Figura 1.2:** a sinistra, curve sforzo-deformazione in trazione (secondo ISO 527) di PS ( $M_w \approx 280.000$ ) a tre diverse temperature; a destra, Modulo di creep in trazione (secondo ISO 899-1) di PS ( $M_w \approx 280.000$ ) a temperatura ambiente e a quattro valori di sforzo applicato

Figura 1.2 illustra, da sinistra a destra, la dipendenza dalla temperatura della curva sforzo-deformazione in trazione e l'andamento nel tempo del modulo di creep (deformazione, progressiva nel tempo, di un materiale sottoposto a carico costante). Dal grafico di destra è anche possibile osservare la non linearità del comportamento elastico del materiale: per un valore fissato del tempo, il modulo di creep diminuisce al crescere dello sforzo applicato.

### 1.3.2 Deformazione elastica e frattura

A differenza delle proprietà elastiche, i valori di resistenza alla deformazione plastica e alla frattura sono fortemente influenzati dal peso molecolare. La resistenza meccanica cresce fortemente con il peso molecolare per valori di  $M_w$  da 40.000 a 120.000 circa, per poi crescere più lentamente, tendendo a raggiungere un valore costante per  $M_w$  maggiore di circa 200.000. Per interpretare queste evidenze sperimentali è necessario analizzare le modalità di deformazione plastica del materiale. È noto che nei polimeri termoplastici amorfi allo stato vetroso la deformazione plastica può avvenire attraverso due meccanismi fondamentali (3):

- lo scorrimento di taglio (*shear yielding*), dove la deformazione avviene a volume costante, con la comparsa di bande di scorrimento e di strizione macroscopica (*necking*). Si ha solitamente comportamento duttile, con deformazioni relativamente grandi prima della frattura;
- il crazing, in cui si osserva la formazione di difetti caratteristici, detti craze, estesi su piani perpendicolari allo sforzo applicato. I craze sono simili a fratture, ma a differenza di queste possiedono una fitta rete di microscopiche fibrille che fanno da ponte tra le due superfici. Il crazing è comunemente associato a comportamento fragile.

Per quanto riguarda la deformazione plastica, il PS ha un comportamento ben definito: in risposta alla componente tensile dello sforzo applicato il meccanismo che entra in azione è sempre il crazing, la cui 'soglia' d'innescamento per questo polimero è sempre più bassa (in trazione) di quella relativa allo scorrimento di taglio.

Vi è una precisa correlazione tra la struttura molecolare del PS e la sua netta propensione a deformare per crazing. La caratteristica più importante in questo caso è la massima estensibilità ( $\lambda_{max}$ ) della struttura macromolecolare amorfa. Quest'ultima può essere raffigurata come una 'rete' tridimensionale, i cui nodi sono i punti di entanglement e le cui maglie sono i segmenti di catena tra due entanglement successivi. Indicando con  $M_0$  il peso molecolare dell'unità monomerica, l'estensibilità  $\lambda_{max}$  è data dal rapporto tra la lunghezza della maglia, che è proporzionale a  $M_e/M_0$ , e la

distanza tra le maglie 'a riposo', che è proporzionale a  $(M_e/M_0)^{1/2}$ . Ne risulta che, nel confronto tra diversi polimeri,  $\lambda_{max}$  varia proporzionalmente a  $(M_e/M_0)^{1/2}$ . Nei polimeri ad alto  $\lambda_{max}$  prevale il crazing, e viceversa. Come sottolineato precedentemente,

il PS tra i polimeri termoplastici di uso comune, ha uno dei più alti valori di  $M_e$ , e quindi anche di  $M_e/M_0$

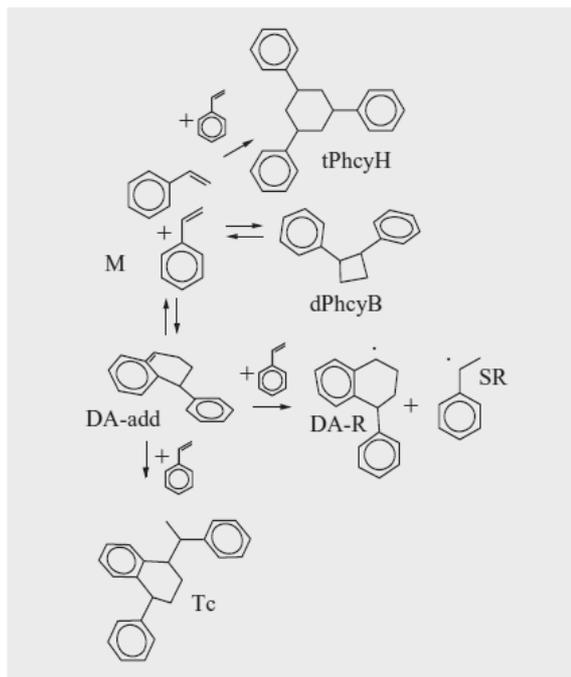
e di  $\lambda_{max}$ . Ciò spiega la decisa predominanza del meccanismo di crazing in questo materiale.

Il crazing, come si è detto, è associato a comportamento fragile. Sotto sforzo, il craze si estende e le sue pareti si separano attraverso il progressivo trasferimento di nuovo materiale nelle fibrille, ma ciò permette solo piccole deformazioni macroscopiche prima che un inizio di rottura delle fibrille causi la trasformazione catastrofica del craze in frattura.

L'allungamento a rottura è fortemente influenzato dalla lunghezza di catena e cresce da valori confrontabili con  $\epsilon_{r}$  per  $M_w$  di circa 40.000 (il craze appena nucleato si rompe) a valori dell'ordine di  $10\epsilon_{r}$  per  $M_w$  di 200.000, rimanendo poi invariato per  $M_w$  superiori.

## 1.4 Chimica della polimerizzazione del polistirene omopolimero

Il GPPS è prodotto largamente nel mondo per via radicalica con reazione in fase liquida. Con questo meccanismo il monomero stirene polimerizza, in assenza di ossigeno o di altri inibitori, anche per semplice riscaldamento, poiché la formazione di radicali che iniziano le catene polimeriche avviene attraverso un intermedio di reazione di Diels-Alder (addotto Diels-Alder, ossia 1- fenil-1,2,3,8-tetraidronaftalene), instabile, ottenuto per combinazione di due molecole di stirene (3). In Figura 1.3 è mostrato il meccanismo complesso della reazione di formazione dei radicali di inizio della polimerizzazione e degli oligomeri ciclici che si formano parallelamente al polimero solubile in stirene (ed eventuali solventi aromatici presenti, in qualunque percentuale).



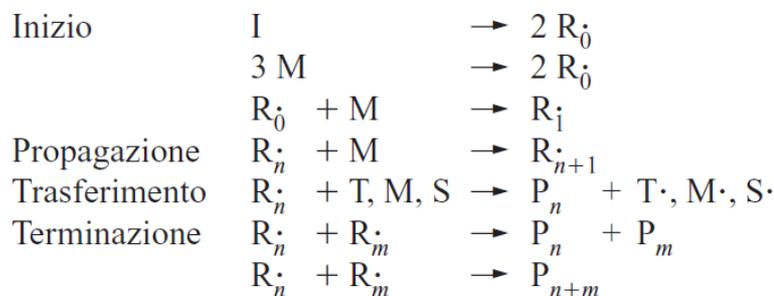
**Figura 1.3:** Schema di reazione per la formazione di radicali di inizio di polimerizzazione e degli oligomeri ciclici. M, stirene; tPhcyH, quattro isomeri; dPhcyB, due isomeri; DA-add, addotto Diels-Alder; DA-R, radicale dell'addotto Diels-Alder; SR, 1-fenil-etil-radiale; Tc, trimeri ciclici

I prodotti dello schema di reazione di Figura 1.3, nelle condizioni adottate industrialmente, sono principalmente i trimeri ciclici (quattro isomeri, tPhcyH), in quantità circa 5-10 volte inferiore rispetto ai difenilciclobutani (due isomeri, dPhcyB). I radicali, che si formano in bassissima percentuale, iniziano però la reazione di polimerizzazione che produce catene composte da migliaia di unità stireniche, per cui il risultato globale che si ottiene per riscaldamento dello stirene a 90-180 °C è la formazione di polimero per oltre il 99%.

Nella produzione industriale la velocità di polimerizzazione può essere controllata regolando la temperatura e aggiungendo un iniziatore di radicali, comunemente un perossido. In questo modo si determina la velocità con cui iniziano le catene, la cui propagazione ha luogo a velocità crescente con la temperatura. La terminazione delle catene radicaliche avviene principalmente per accoppiamento e per reazione di trasferimento a piccole molecole, che sono il sopra citato dimero intermedio della reazione di Diels-Alder ed eventualmente solventi aromatici o sostanze appositamente aggiunte per il controllo del peso molecolare quali, per esempio, mercaptani. Lo stadio lento della reazione è quello di formazione dei radicali primi, mentre la propagazione è rapida. Per formare una catena sono sufficienti da alcuni centesimi fino a pochi decimi di secondo dipendentemente dalla temperatura.

Nello schema cinetico semplificato della reazione di polimerizzazione dello stirene di seguito riportato, che comprende gli stadi di inizio termico e perossidico, di propagazione, di trasferimento a

monomero, a solvente e a eventuale regolatore di catena, di terminazione per accoppiamento e di sproporzione, la reazione complessa di inizio termico di Figura 1.3 è riassunta in un'unica reazione e il trasferimento all'addotto Diels Alder è ricondotto al trasferimento a monomero ipotizzando che la sua concentrazione sia proporzionale a quella dello stirene:



**Figura 1.4:** schema cinetico semplificato della reazione di polimerizzazione del PS

Dove I è il perossido, M lo stirene, R $\cdot$  il radicale, T il trasferitore di catena, S il solvente e P il polimero. Le catene di polimero che si ottengono sono a struttura lineare, atattica. Per la sintesi di catene a struttura ramificata devono essere impiegati particolari accorgimenti nella formulazione, come l'aggiunta di comonomeri divinilici o di iniziatori polifunzionali.

A temperature superiori a 100°C, quelle di maggiore impiego industriale, il trasferimento di catena all'intermedio DA-add evita il presentarsi del fenomeno dell'autoaccelerazione denominato 'effetto gel' o 'Trommsdorf', che nella polimerizzazione dello stirene a bassa temperatura o per certi copolimeri dello stirene si manifesta con un aumento incontrollato di velocità di reazione e di peso molecolare. Per questo motivo la polimerizzazione dello stirene non risulta critica e fenomeni di 'reazioni fuggitive' (*run-away reactions*) o di instabilità della reazione non avvengono in condizioni di esercizio normali.

A temperature superiori a 200°C diventano importanti anche le reazioni di depolimerizzazione o degradazione delle catene di PS formate o delle catene radicaliche in crescita. Per degradazione del PS si formano stirene, difenilbutene, trifenilesene,  $\alpha$ -metilstirene e toluene. Lo stirene si produce con meccanismo inverso alla propagazione, mentre gli altri composti sono originati da una migrazione del radicale terminale di catena con successivo riarrangiamento.

## 1.5 Processi industriali

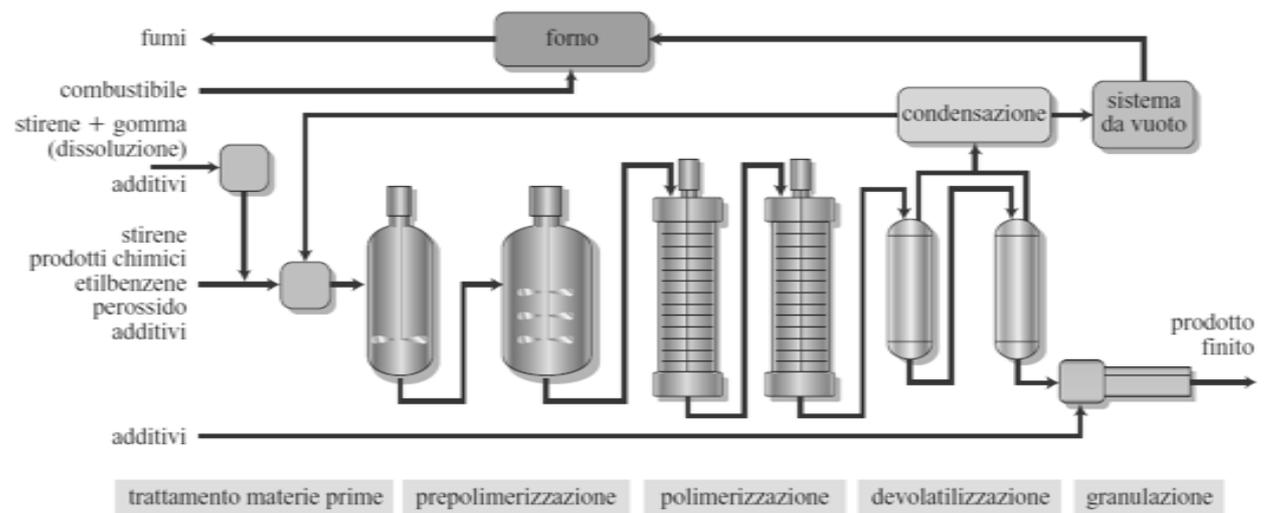
La quasi totalità dei processi di produzione dei materiali stirenici si basa sulla polimerizzazione radicalica a catena dello stirene. Tutti gli altri sistemi normalmente in uso nelle tecnologie di sintesi

dei polimeri (catalisi Ziegler, anionica, etallocenica, ecc.) si sono sinora rivelati non competitivi, in termini sia economici sia di gestione. La polimerizzazione radicalica a catena è una reazione piuttosto veloce, oltre che sensibilmente esotermica. In linea di principio, quindi, tutti i processi di sintesi radicalica dei materiali stirenici devono prevedere una fase iniziale di riscaldamento e alcuni stadi successivi durante i quali la reazione deve essere controllata attraverso la rimozione del calore rilasciato. Il processo produttivo non può quindi prescindere da un sistema di controllo termico particolarmente efficiente, specie in considerazione del fatto che l'incremento di viscosità della miscela di reazione, dovuto al procedere della conversione dei monomeri, comporta tra l'altro la diminuzione della sua capacità di scambio termico.

Il GPPS viene prodotto industrialmente mediante polimerizzazione in massa continua; negli ultimi decenni infatti si sono evidenziate, in modo sempre più imprescindibile, tematiche ambientali legate sia alla qualità del prodotto finito (monomeri e sostanze residue) sia agli aspetti produttivi (quantità e qualità degli effluenti, emissioni nell'ambiente di lavoro, ecc.).

Il processo in massa non utilizza materie prime o additive estranee alla reazione (quali l'acqua nei processi precedenti), permettendo quindi di ridurre la quantità di emissioni in maniera drastica. La tecnologia in continuo è poi di norma concepita come ciclo chiuso; tutto ciò che non ha reagito al termine della sezione di polimerizzazione è separato nella sezione di devolatilizzazione, condensato e alimentato nuovamente all'ingresso dell'impianto. Solo una minima quota di spurgo, che nei processi più efficienti può essere dell'ordine dell'1,0- 1,5%, è resa necessaria per rimuovere dall'impianto i composti non polimerizzabili che altrimenti tenderebbero ad accumularsi.

Lo schema classico del processo in massa continua () prevede una sezione di dissoluzione gomma (per i polimeri bifasici), dove il polibutadiene viene solubilizzato in stirene, una sezione di reazione, che prevede in genere diversi stadi di reazione in serie, e una sezione di devolatilizzazione (a uno o più stadi), dalla quale il polimero purificato viene inviato alla granulazione. La polimerizzazione avviene in presenza di un solvente (in genere etilbenzene), che consente di limitare la viscosità del sistema in caso di reazioni incontrollate, nonché di contenere la velocità di reazione.



**Figura 1.5:** processo in massa continua per la produzione di HIPS (3)

I reattori impiegati nel processo in massa continua appartengono a due tipologie: il reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor, reattore continuo agitato) e il reattore PFR (Plug Flow Reactor, reattore a flusso a pistone).

Nel reattore CSTR la miscelazione è completa e pertanto la velocità di reazione, la concentrazione e la temperatura hanno lo stesso valore in ogni punto del reattore. Ne consegue che le condizioni in uscita sono del tutto coincidenti con quelle presenti nel reattore stesso. Nella sintesi dei polimeri stirenici la rimozione del calore avviene attraverso l'evaporazione di una parte della miscela di reazione. Tra i principali vantaggi del CSTR si possono annoverare la relativa facilità di pulizia, il buon controllo termico e i bassi costi di realizzazione, mentre il principale svantaggio sta nella bassa produttività specifica.

Il reattore PFR è assimilabile a un tubo percorso dalla miscela di reazione senza alcuna miscelazione in senso assiale (assenza di retromiscelazione). Lungo la direzione del flusso, ogni sezione presenta caratteristiche uniformi in termini di velocità, composizione e temperatura. Tale sistema è particolarmente premiante nei processi dove è presente gomma e quindi dove è necessario un efficace controllo dell'inversione di fase. Rispetto al CSTR, il PFR risulta più efficiente in termini di produttività specifica, anche se la necessità di garantire il controllo della reazione attraverso l'inserimento di elementi di scambio termico interni rende i costi d'investimento in genere più onerosi.

Entrambe le tipologie di reattori utilizzate nel processo in massa continua prevedono l'uscita dalla sezione di polimerizzazione di una miscela (prepolimero) composta da polimero (65-75%), monomero non reagito e composti non polimerizzabili (solvente), a una temperatura compresa tra 140 e 170 °C. Il prepolimero è poi ulteriormente riscaldato in uno scambiatore (*pre-heater*), dove un

sistema a olio diatermico fornisce il calore necessario sia a raggiungere una temperatura di norma superiore a 200 °C (calore sensibile) sia a mantenere costante la temperatura del polimero durante l'evaporazione dei componenti non polimerici (calore latente di vaporizzazione). Vista la volatilità relativamente bassa dei composti in gioco, per limitare lo stress termico sul prodotto il processo di devolatilizzazione avviene in condizioni di pressione ridotta.

Particolare importanza riveste inoltre il design dello scambiatore di calore, che deve consentire la distribuzione del polimero su una superficie di scambio quanto più possibile elevata, pur ricorrendo ad apparecchiature dalle dimensioni contenute e senza generare perdite di carico eccessive. Il processo di devolatilizzazione può consistere in uno o due stadi a pressioni diverse. In questo secondo caso, la quota maggioritaria di frazioni volatili viene separata dal polimero nello stadio a pressione più elevata (1,6-2,0 kPa), facilitando così il processo di condensazione che precede il riciclo in testa al treno di reazione. In questa fase la concentrazione di stirene residuo si porta a 2.000-3.000 ppm. Nel secondo stadio, che opera in condizioni di vuoto più spinte (0,3-0,4 kPa), si completa il processo di purificazione, lasciando un residuo di monomeri di norma inferiore a 500 ppm.

Sebbene la produzione in massa consenta di ottimizzare parametri chiave quali costi di investimento, costanza qualitativa dei prodotti e capacità produttiva. La tecnologia discontinua rimane ancora largamente maggioritaria nella produzione di polistirene espandibile (EPS). In questo caso la polimerizzazione avviene in sospensione e viene incorporato nel polimero un agente espandente organico (tipicamente pentano) che porta nelle fasi successive della lavorazione all'espansione della perla e quindi alla struttura cellulare, con conseguente diminuzione della densità del manufatto.

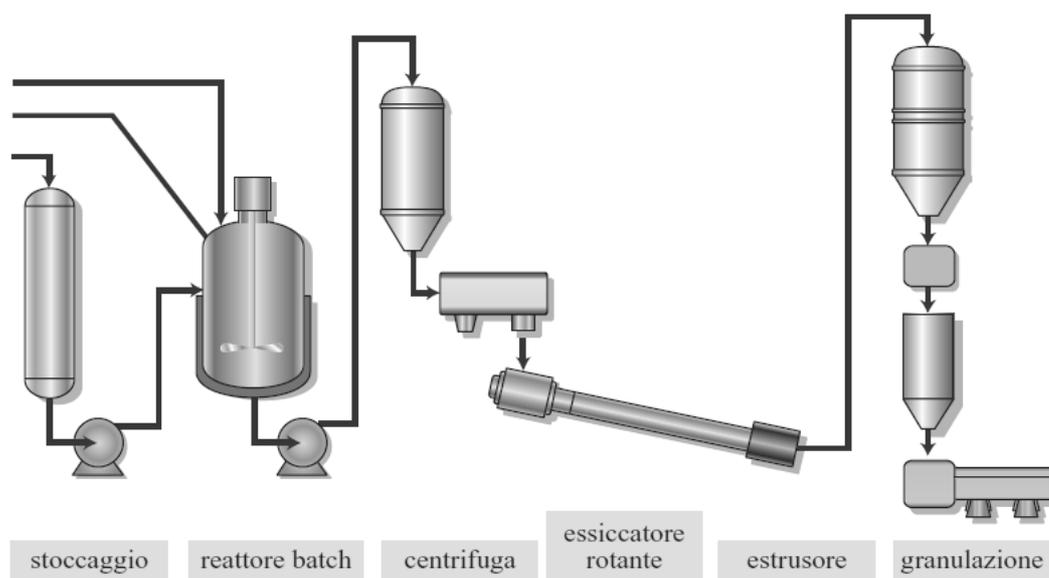


Figura 1.6: polimerizzazione in sospensione (3)

Si deve anche citare la polimerizzazione in emulsione per produrre in discontinuo l'ABS che, pur nella sua indubbia complessità gestionale (Figura 1.7), risulta necessaria per la sintesi di ABS a morfologia piccola, consentendo l'ottenimento di particelle di fase gommosa a diametro medio inferiore a 0,2 micron.

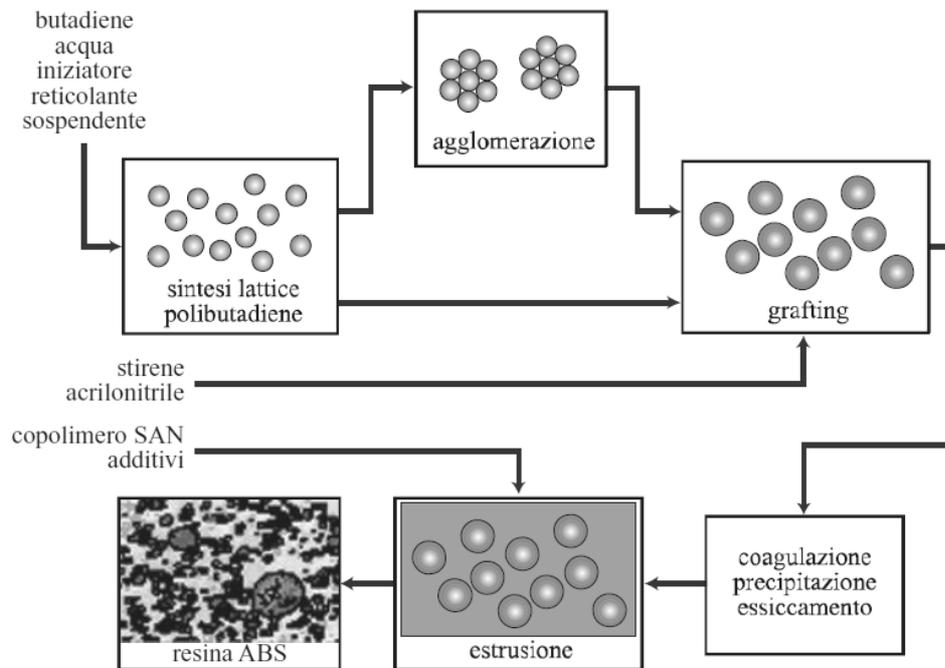


Figura 1.7: processo in emulsione per produrre ABS (3)

## 1.6 Materiali espansi

### 1.6.1 Expandable PS (EPS)

Il processo in sospensione permette, come già visto, l'ottenimento di perle, dal diametro variabile, contenenti dal 3 al 7% di espandente. La trasformazione delle perle in prodotto finito si articola tipicamente in tre fasi principali:

- espansione, dove le perle subiscono una diminuzione di densità perché le perle vengono riscaldate fino ad una temperatura di 100°C prossima alla  $T_g$  del polimero e superiore alla  $T_{eb}$  dell'agente espandente (es. pentano);
- maturazione, fase nella quale si ha raffreddamento del materiale con conseguente diminuzione della pressione interna alle perle e instabilità delle stesse;

- stampaggio, consiste nel riscaldamento del materiale con successiva espansione del materiale espandente rimasto che può portare a sinterizzazione delle perle.

Un alto numero di variabili influenzano l'espansione delle perle quali, il peso molecolare del polimero e la presenza di reticolazioni, il diametro delle perle, il tipo di agente espandente e il suo contenuto; fattori che dovranno essere analizzati affinché il polistirene espanso raggiunga la densità voluta.

L'EPS viene utilizzato in tutti i tipi di imballaggio, le applicazioni vanno da pellets per la spedizione di terminali di computer a vassoi e pacchetti per contenere frutta e carne fresca. L'espanso può inoltre servire da riempimento ed ha ottime proprietà isolanti.

### 1.6.2 Extruded PS (XPS)

Negli ultimi due decenni è stata particolarmente sviluppata una tecnologia di trasformazione, denominata XPS (eXtruded PolyStyrene), che permette di ottenere lastre e foglie espanse a partire da granuli di polistirene cristallino. Dopo uno stadio di plastificazione analogo a quello dell'estrusione classica, nel polimero fuso viene iniettato in pressione un agente espandente. All'uscita dalla testa, il materiale risulta quindi espanso e in forma di lastra o foglia. Rispetto al materiale stirenico espanso più tradizionale, l'EPS, quello da direct gassing presenta vantaggi quali la maggiore resistenza alla compressione e la minore tendenza all'assorbimento di acqua, mentre risulta penalizzato in termini di omogeneità e uniformità della struttura cellulare.

Il valore di HDT del XPS pari a circa 80°C risulta superiore a quello del PVC (HDT≈65°C), ciò rende preferibile l'uso di polistirene espanso nell'isolamento termico delle infrastrutture, consentendo un notevole risparmio energetico.

Oltre all'uso sopracitato, l'XPS può venire usato come sottostrato delle autostrade per prevenire i danni da gelo. Uno spessore di 2,54 cm con una conduttività termica pari a 0,03 W/(m·K) risulta equivalente a 61 cm di ghiaia. Ogni schiuma sintetica possiede sforzo di compressione sufficientemente elevato e conduttività termica sufficientemente bassa, ma la resistenza all'acqua, ai danni da gelo e all'azione dei microorganismi del PS estruso lo rende la scelta maggiormente competitiva (4).

## 1.7 Principali settori applicativi dei polimeri stirenici

I polimeri stirenici termoplastici presentano caratteristiche generali, quali facilità di trasformazione (processabilità), buona stabilità dimensionale, di aspetto e bilancio di proprietà meccaniche, che li rendono particolarmente adatti a una vasta gamma di settori applicativi. Grazie ai vantaggi appena citati, i sistemi polistirenici occupano il 12% della produzione mondiale di materie plastiche.

**Tabella 1.1:** Il mercato dei polimeri stirenici termoplastici

POLIMERO	MERCATO EUROPEO	MERCATO MONDIALE
SAN	2%	3%
ABS	24%	15%
GPPS/HIPS	57%	58%
EPS	17%	24%

Di seguito, sono segnalati i settori più rilevanti relativi a GPPS e EPS:

**Tabella 1.2:** Ripartizione per settori applicativi di GPPS/HIPS (a sinistra) e EPS (a destra)

SETTORE	QUOTA	SETTORE	QUOTA
Imballaggio	37%	Isolamento ed edilizia	70%
Elettrico/elettronico	13%	Imballaggio	25%
Elettrodomestici	12%	Altro	5%
Edilizia	11%		
Altro (mobili, casalinghi, cancelleria, ecc.)	27%		

Si deve evidenziare il fatto che i materiali usati in edilizia devono soddisfare specifici requisiti di reazione al fuoco, ovvero quella caratteristica che permette loro di essere meno propensi ad essere incendiati e, in alcuni casi, ad autoestinguersi quando viene tolta la fiamma che li ha innescati.

Nel DL del 15 Marzo 2005 sono recepite le Euroclassi (Tabella 1.3) e stabiliti i metodi di prova e le nuove classificazioni determinate secondo Direttiva EN 13501-1.

Da quanto indicato nel Decreto si rileva che i materiali isolanti utilizzati nelle costruzioni soggette a prevenzione incendio in qualunque tipo di impiego (pavimento, parete, soffitto), ad esclusione delle vie di esodo, devono essere classificati in Euroclasse E.

**Tabella 1.3:** tabella di reazione al fuoco (Euroclassi)(5)

Contributo energetico al fuoco A-B-C-D-E-F		Rilascio di fumi s1, s2, s3		Gocce di materiale incandescente d0 - d1 - d2	
A1	incombustibile	Nessun test necessario		Nessun test necessario	
A2	incombustibile	s1	 Poco o niente fumo	d0	 Nessun gocciolamento in 10 minuti
B	In seguito a un attacco prolungato di piccole fiamme e singoli oggetti, resiste alla combustione, in entrambi i casi con limitazione della propagazione delle fiamme.				
C	In seguito a un breve attacco di piccole fiamme e singoli oggetti, resiste alla combustione, in entrambi i casi con limitazione della propagazione delle fiamme	s2	 Molto	d1	 Un po' di gocciolamento di materiale incand. in meno di 10 secondi
D	Resiste a un breve attacco di piccole fiamme, con limitazione della propagazione delle fiamme e combustione di singoli oggetti	s3	 Significativo	d2	 né d0 né d1
E	Resiste ad un breve attacco di piccole fiamme con limitazione della propagazione delle fiamme	Nessun test		nessuna indicazione o d2	
F Nessuna prestazione dichiarata					
Le classi A2, B, C e D prevedono anche indicazioni sul rilascio di fumi e il gocciolamento di materiale incandescente La classe E può apparire con l'indicazione d2					

Il continuo aumento dell'uso degli espansi polistirenici (EPS e XPS) nelle costruzioni (Tabella 1.2) ha dato quindi l'impulso allo studio di sistemi antifiamma sempre più performanti.

Tipici additivi in grado di soddisfare i criteri di reazione al fuoco del polimero, sono i composti organici bromurati, utilizzati talvolta in sinergia all'ossido di antimonio. Attualmente, a causa di problemi ambientali legati all'uso di ritardanti di fiamma alogenati (bioaccumulabilità), la ricerca si è focalizzata su sistemi non alogenati concentrando i propri studi soprattutto su antifiamma a base fosforo.

## Capitolo 2 Principi di combustione dei materiali polimerici

### 2.1 Generalità

Qualsiasi sostanza organica, in particolari condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno, brucia. La presenza della fiamma dà luogo a tutta una serie di trasformazioni chimico-fisiche che costituiscono, appunto, il cosiddetto comportamento al fuoco. Esso dipende, oltre che dal tipo del materiale, anche da diversi altri fattori, quali il tipo di innesco, la forma dell'oggetto e la sua posizione rispetto alla fiamma, l'umidità relativa.

In particolare, il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

- la reazione al fuoco, ossia il grado di partecipazione di un materiale combustibile ad un incendio in atto;
- la resistenza al fuoco, ossia la capacità di un materiale strutturale di conservare stabilità, tenuta e isolamento richiesti per un determinato tempo prefissato.

Altro aspetto rilevante da tener conto quando si parla di comportamento al fuoco è l'infiammabilità dei gas, sia dei prodotti che si sviluppano durante la pirolisi, sia di eventuali espandenti infiammabili, quali ad esempio il pentano.

Si considera ora nello specifico la combustione. Essa altro non è che una reazione chimica di ossidazione, che comporta lo sviluppo di luce e calore. Tre sono gli elementi necessari per la combustione:

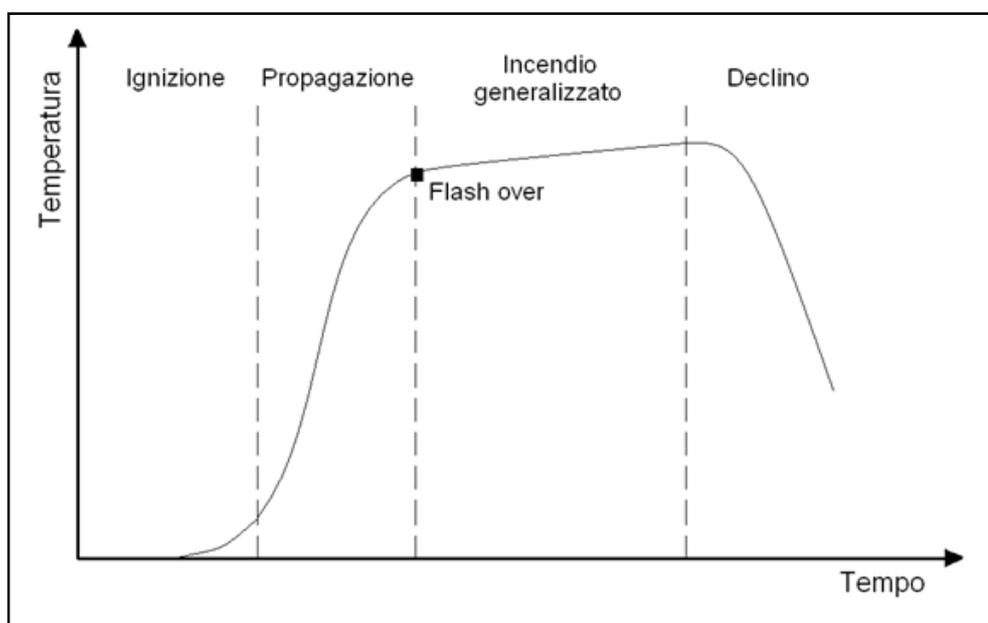
- una (o più) sostanza combustibile;
- una (o più) sostanza comburente;
- una fonte di innesco.

Se manca anche solo uno di questi elementi, la combustione non avviene. In certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco se si supera una certa temperatura, che viene detta temperatura di autoaccensione, o autoignizione: in tal caso, però, è proprio il gradiente termico a fungere da innesco.

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno, sviluppando molecole di acqua, anidride carbonica, monossido di carbonio e altre: questi composti si definiscono prodotti di combustione.

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugge al controllo dell'uomo. Esso è un fenomeno complesso e quindi difficilmente schematizzabile; tuttavia, generalmente, è possibile individuare quattro fasi, come da Figura 2.1:

- ignizione;
- propagazione;
- incendio generalizzato;
- declino.



**Figura 2.1:** Curva ideale di progressione di un incendio

Nelle due fasi iniziali, ossia ignizione e parte della propagazione, le fiamme sono localizzate e le temperature sono variabili, ma comunque contenute: è quindi possibile intervenire per limitare i danni causati dall'incendio con pochi rischi e buone probabilità di successo.

Con il flash over ha inizio la combustione propriamente detta: la miscela di gas infiammabili causa la rapida propagazione delle fiamme, che a loro volta portano alla decomposizione del materiale solido e quindi alimentano ulteriormente l'incendio. In questa fase si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. Con l'esaurirsi del combustibile o del comburente, o in seguito ad operazioni di contrasto, la temperatura inizia a scendere, fino a che l'incendio si estingue.

Sono necessarie alcune precisazioni:

- possono bruciare solo materiali in fase gas: per solidi o liquidi è necessario un preventivo passaggio in fase vapore;
- una miscela gassosa può bruciare solo se la concentrazione di gas combustibile è compresa nel cosiddetto intervallo di infiammabilità. Al di fuori di tale intervallo la combustione non si può mantenere, o per difetto di combustibile (sotto il limite inferiore di infiammabilità) o per difetto di comburente (sopra il limite superiore);
- esistono due temperature significative ai fini della combustione: la prima prende il nome di flash point, e corrisponde alla temperatura minima in cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela infiammabile con l'aria; la seconda si definisce temperatura di autoaccensione e, come visto prima, è quella oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma in Figura 2.2: da notare che, al crescere della temperatura, si allarga l'intervallo di infiammabilità.

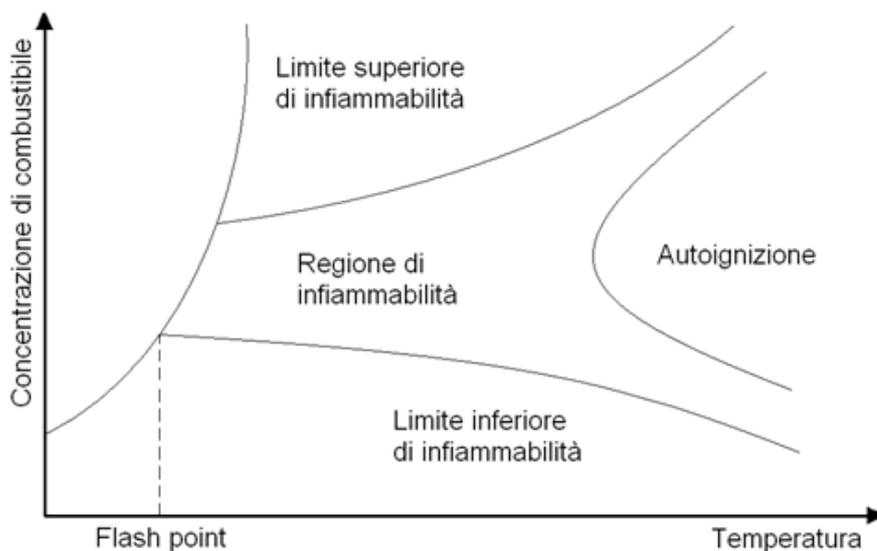


Figura 2.2: Limiti per la combustione di materiali polimerici

## 2.2 Processi di combustione dei polimeri

Si cerca ora di inquadrare in maniera più specifica il fenomeno della combustione per i polimeri. Poiché si ha a che fare con un materiale solido, il processo di combustione è molto più complesso di quanto non lo sia per combustibili gassosi. Per questi ultimi, infatti, velocità e composizione dei gas possono essere regolati in maniera arbitraria; nel caso in esame, invece, il combustibile è fornito dal

materiale solido man mano che esso si degrada. E' chiaro, quindi, che velocità e composizione dei gas sono variabili, in quanto dipendono da diversi fattori, quali:

- l'intensità del riscaldamento esterno;
- la temperatura di inizio decomposizione;
- la cinetica di decomposizione.

Durante la combustione di un polimero possiamo distinguere quattro fasi:

- preriscaldamento;
- decomposizione;
- ignizione;
- combustione e propagazione.

Di seguito saranno esaminate in dettaglio.

### 2.2.1 Preriscaldamento

In questa fase il polimero viene riscaldato da una sorgente esterna: il grado di riscaldamento è funzione dell'intensità termica della sorgente stessa, della conducibilità termica del materiale e del suo calore specifico. I polimeri cellulari presentano una modesta conducibilità termica; questo consente un rapido aumento della temperatura e quindi il raggiungimento in tempi brevi delle condizioni critiche già discusse.

### 2.2.2 Decomposizione

Quando il polimero giunge alle suddette condizioni critiche, inizia la degradazione: i legami più deboli si rompono e il materiale perde gran parte delle sue proprietà iniziali. Si sviluppano sostanze gassose infiammabili, quali ad esempio idrogeno, metano, etano ed etilene: è questa la pirolisi propriamente detta. Oltre alla pirolisi, se nell'ambiente è presente ossigeno, possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: in questo caso la velocità di degradazione del polimero dipende, oltre che dai fattori già visti, anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

### 2.2.3 Ignizione

Man mano che la decomposizione procede, cresce la quantità di gas sviluppati, fino a che la miscela combustibile-comburente (di norma l'aria) entra nell'intervallo di infiammabilità. E' chiaro che

L'ignizione dipende anche dalla temperatura: a seconda della presenza o meno della fonte di innesco diventano significativi il flash point o la temperatura di autoignizione.

### 2.2.4 Combustione e propagazione

L'ultimo stadio corrisponde alla combustione propriamente detta. In questa fase vengono progressivamente riscaldate nuove zone del materiale, che raggiungono a loro volta la temperatura di degradazione. Se la combustione avviene anche dopo la rimozione dell'innesco esterno, la combustione si definisce autopropagante; in caso contrario la combustione cessa. Il processo di combustione è ovviamente influenzato da diverse variabili, tra cui:

- velocità di generazione del calore;
- velocità di trasferimento del calore alla superficie;
- natura della superficie (struttura chimica e geometria);
- velocità di decomposizione.

La rappresentazione della propagazione della fiamma è riassunta schematicamente in Figura 2.3:

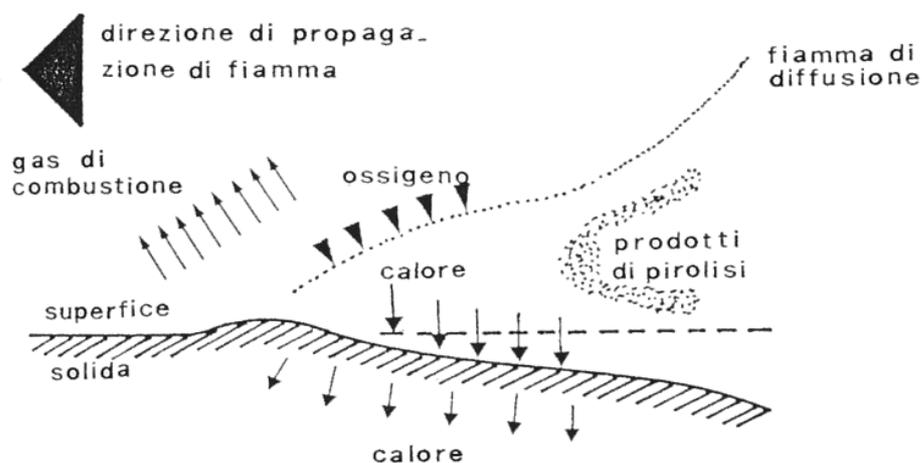


Figura 2.3: Propagazione della fiamma lungo una superficie: rappresentazione schematica



## Capitolo 3 I ritardanti di fiamma

### 3.1 Generalità

I rapidi progressi ottenuti negli ultimi 15 anni nel campo dei ritardanti di fiamma per i materiali polimerici sono giustificati dalla scoperta di nuovi additivi e nuovi sistemi di applicazione a una sempre crescente varietà di prodotti per i quali la resistenza al fuoco è diventata un requisito determinante in relazione alle richieste di nuovi standard, nuovi metodi di prova e nuove tecnologie strumentali. Questi sviluppi sono stati accompagnati da una più profonda comprensione dei principi fondamentali e dei meccanismi che governano l'infiammabilità e l'azione degli stessi antifiamma, classici e di ultima generazione.

I meccanismi base dei ritardanti di fiamma erano conosciuti fin dal 1947, quando furono suggeriti numerosi principi basilari. Questi includevano l'effetto dell'additivo sulla degradazione termica del polimero, quindi:

- generazione di un percorso pirolitico povero di comburente;
- formazione di strati esterni ritardanti, capaci di impedire all'ossigeno il contatto con la superficie del polimero;
- formazione di una barriera interna per prevenire la formazione di gas combustibili
- sviluppo di gas inerte;
- dissipazione di calore dal fronte di fiamma.

La scoperta dell'effetto antifiamma dei derivati alogenati volatili, basato sull'inibizione dei radicali responsabili della combustione, portò alla formulazione del meccanismo in fase gas. I meccanismi in fase gas e in fase condensata sono sempre stati riconosciuti come primari, anche se non sono i soli responsabili della resistenza alla fiamma. Attualmente questa situazione è stata modificata dalla comprensione di nuovi meccanismi per nuovi sistemi antifiamma, in particolare quelli basati sui principi fisici, migliorando le performance dei ritardanti di fiamma.



$\Delta H_1/ \Delta H_2$  decresce con l'aumentare della quantità agente antifiamma. La quantità di calore che ritorna alla superficie del polimero viene così diminuita e la pirolisi viene rallentata non appena la temperatura della superficie diminuisce.

### **3.3 Meccanismi di inibizione e tipologie di ritardanti di fiamma**

Un ritardante di fiamma dovrebbe inibire o addirittura bloccare il processo di combustione. A seconda della loro natura i ritardanti di fiamma possono agire chimicamente e/o fisicamente nella fase solida, liquida e/o gassosa. Essi interagiscono col processo di combustione nelle sue diverse fasi. È ormai riconosciuto da tutti che i ritardanti di fiamma che agiscono per via chimica sono più efficaci di quelli che agiscono per via fisica (7).

#### *3.3.1 Azione fisica*

Ci sono molti modi in cui un processo di combustione può essere ritardato per via fisica:

- Per raffreddamento. Si sviluppano processi endotermici che raffreddano il substrato ad una temperatura inferiore a quella necessaria per sostenere il processo di combustione.
- Per formazione di uno strato protettivo. Lo strato di combustibile può essere separato dalla fase gassosa per mezzo di uno strato protettivo solido o gassoso e così si raffredda, sviluppando meno gas di pirolisi, che così si estingue.
- Per diluizione. L'incorporazione di sostanze inerti e di additivi, che sviluppano gas inerti per decomposizione, diluisce il combustibile nella fase solida e gassosa, cosicché non si supera il limite di accensione della miscela gassosa.

#### *3.3.2 Azione chimica*

Le più importanti reazioni chimiche che interferiscono col processo di combustione avvengono nella fase solida e gassosa.

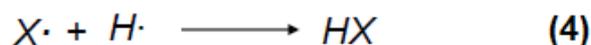
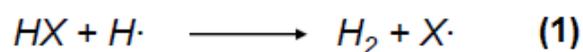
Il meccanismo radicalico del processo di combustione, che avviene nella fase gassosa, viene interrotto dal ritardante di fiamma. Si bloccano così le reazioni esotermiche, il sistema si raffredda e si riduce o sopprime l'apporto di gas infiammabili.

Nel fase solida possono avvenire due tipi di reazione. In primo luogo la degradazione del polimero può essere accelerata dal ritardante di fiamma per cui si ha una forte colata del polimero, che così si sottrae alla zona di influenza della fiamma.

In secondo luogo il ritardante di fiamma provoca la formazione di uno strato di char sopra la superficie del polimero. Questo può avvenire ad esempio mediante l'azione deidratante del ritardante di fiamma, che genera doppi legami nel polimero. Questi formano lo strato carbonioso attraverso reazioni di ciclizzazione e reticolazione.

### 3.3.3 Principali prodotti

- *Composti alogenati.* Sono efficaci soltanto quelli contenenti cloro e bromo, quest'ultimo risulta il migliore. La loro azione si esplica in fase gassosa per interferenza col meccanismo radicalico. Infatti, l'acido alogenidrico inibisce la fiamma poiché interferisce con i radicali H· e OH· responsabili della propagazione (reazioni 1 e 2).

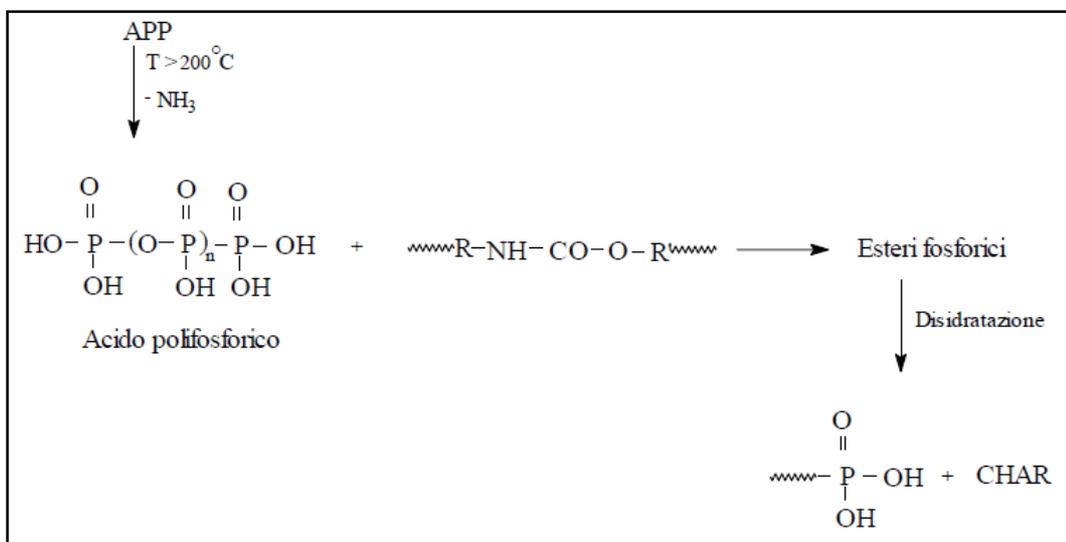


Dalle reazioni 3 e 4 si nota come l'acido consumato viene poi rigenerato mediante reazione del radicale X· con l'idrocarburo o con H·.

La loro efficacia dipende naturalmente dal tipo di polimero a cui sono aggiunti e dal modo in cui sono incorporati.

- *Sinergismo alogeno-antimonio.* L'ossido di antimonio Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non mostra apprezzabile azione ritardante di fiamma per conto suo, mentre insieme coi composti produce un marcato effetto sinergico. Le reazioni più importanti avvengono nella fase gassosa, ma si ha anche formazione di uno strato carbonioso sopra il polimero.
- *Composti contenenti fosforo.* Mentre i composti alogenati agiscono nella fase gassosa, i composti fosforati influenzano le reazioni che avvengono nella fase condensata (substrato di combustione). Antifiamma a base fosforo modificano infatti le reazioni di decomposizione verso la formazione di composti carboniosi solidi, che creano uno strato protettivo.

- *Composti contenenti ammonio polifosfato.* La dissociazione a circa 250°C di tali composti provoca il rilascio di ammoniaca che diluisce i fumi di combustione, e acido polifosforico che agisce in fase solida aumentando la produzione di char (Figura 3.2).

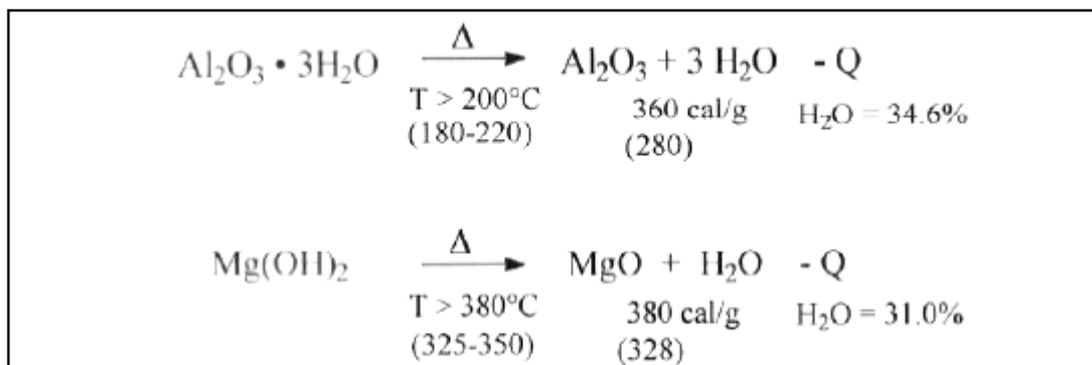


**Figura 3.2:** schema di degradazione dei composti APP

Nel meccanismo di inibizione della fiamma da parte dell'ammonio polifosfato intervengono anche reazioni di disidratazione che essendo endotermiche, sottraggono calore utile alle reazioni di degradazione termica del polimero.

Composti contenenti melammina. L'azione di ritardo alla fiamma della melammina è dovuta alla decomposizione endotermica che questa subisce quando viene sottoposta a riscaldamento (250÷ 400°C); dalla decomposizione si ha lo sviluppo di ammoniaca e formazione di composti ciclici chiamati melem, melam, melon che costituiscono lo strato superficiale di char.

- *Idrossidi di alluminio e magnesio.* A 180-200°C questo composto si disidrata con reazione endotermica ed agisce raffreddando il polimero, formando uno strato protettivo e diluendo la fase gassosa con vapore(Figura 3.3).



**Figura 3.3:** reazioni di decomposizione degli idrossidi di alluminio e magnesio

Presentano il problema di dover essere usati in larga quantità comportando quindi l'aumento di densità del sistema polimerico e la forte diminuzione della resilienza del manufatto.

- *Composti contenenti boro.* Sono efficaci nella fase condensata ed in alcuni casi anche nella fase gassosa. Il loro maggior impiego è nei composti cellulosici. Come l'idrossido di alluminio agiscono per raffreddamento e sviluppano il vapore.
- *Altri composti inorganici.* Fra i molti composti provati, i carbonati basici idrati di alluminio e magnesio hanno avuto abbastanza successo, specialmente col PVC.

## Capitolo 4 Nanocompositi a matrice polimerica a base di silicati lamellari

### 4.1 Introduzione ai materiali compositi

I materiali compositi a particelle sono composti solitamente da due fasi principali: una dispersione di particelle rinforzanti (carica) all'interno di una fase continua (matrice). Si deve considerare, nello studio di questi, la presenza dell'interfaccia carica-matrice e di eventuali porosità. Le caratteristiche fisiche e geometriche delle cariche disperse sono di fondamentale importanza e determinanti nel miglioramento delle caratteristiche meccaniche, termiche e reologiche del prodotto finale. Le dimensioni assunte dalle cariche disperse dettano la nomenclatura dei materiali:

- un materiale microcomposito è un materiale in cui vengono disperse il più uniformemente possibile particelle di dimensioni variabili fra il micron ( $10^{-6}$  metri) e le decine di micron; normalmente la lavorazione non modifica le dimensioni e le caratteristiche della carica, ma semplicemente distribuisce ed eventualmente orienta le particelle all'interno della matrice;
- nei materiali nanocompositi le cariche nella loro configurazione finale sono rappresentate da particelle di dimensioni dell'ordine del miliardesimo di metro ( $10^{-9}$  metri). Normalmente esse non nascono già di queste dimensioni, ma si trasformano durante il processo.

### 4.2 Nanocompositi a matrice polimerica

I materiali oggetto di questa trattazione rappresentano una classe di materiali compositi a matrice polimerica in cui almeno una delle dimensioni delle particelle inerti disperse (nanocariche) è dell'ordine di grandezza del nanometro ( $10^{-9}$  m).

La ricerca e lo sviluppo in questo settore trova grande spinta dalla possibilità di un miglioramento delle caratteristiche meccaniche e termiche unito ad una possibile riduzione dei costi. Quest'ultimo aspetto è legato al raggiungimento delle proprietà meccaniche di un micro-rinforzato tradizionale al 20% con quantitativi di nanocariche compresi tra il 3-6%. Si possono distinguere tre tipi di

nanocompositi, a seconda di quante dimensioni delle particelle disperse sono dell'ordine del nanometro (8):

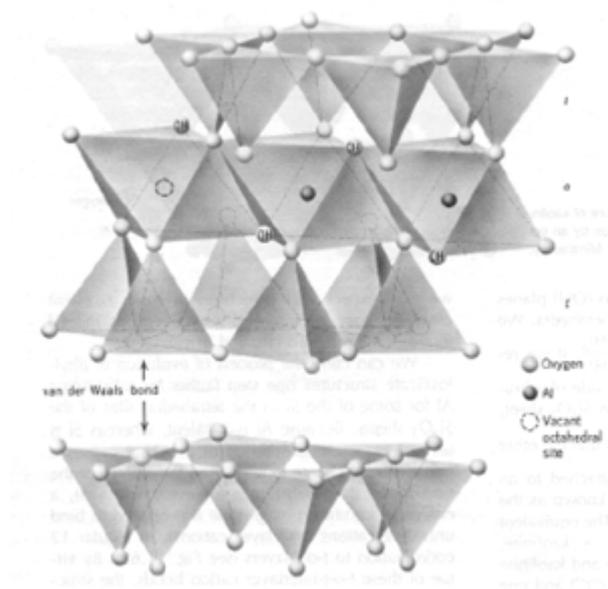
- 1) nanoparticelle isodimensionali, quando tutte le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro (esempio: nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori).
- 2) nanotubi o whiskers, se solo due dimensioni sono in scala nanometrica (struttura elongata).
- 3) nanoparticelle lamellari, in cui solo una dimensione è dell'ordine del nanometro.

Condizione fondamentale per ottimizzare le proprietà finali di un nanocomposito è lo svilupparsi di interazioni tra la matrice e i nanofillers in modo da favorire la trasmissione vicendevole degli sforzi. Per ottenere un nanocomposito è necessario disperdere e ridurre la grandezza della particella inorganica che inizialmente ha dimensioni simili a quelle delle cariche inerti convenzionali (ordine del micrometro).

### **4.3 Silicati lamellari organicamente modificati (OMLS)**

Tra le tipologie di nanoparticelle, quelle che hanno avuto un maggior interesse non solo scientifico ma anche industriale sono quelle che appartengono alla classe di argille denominate fillosilicati stratificati.

L'utilizzo di questi materiali come nanofillers porta alla produzione di nanocompositi dove solo una delle dimensioni (lo spessore) della carica dispersa è dell'ordine del nanometro, assicurando così al materiale ottenuto una struttura di tipo lamellare (il rapporto tra lunghezza e spessore della lamella è tipicamente dell'ordine di 1000 od oltre).



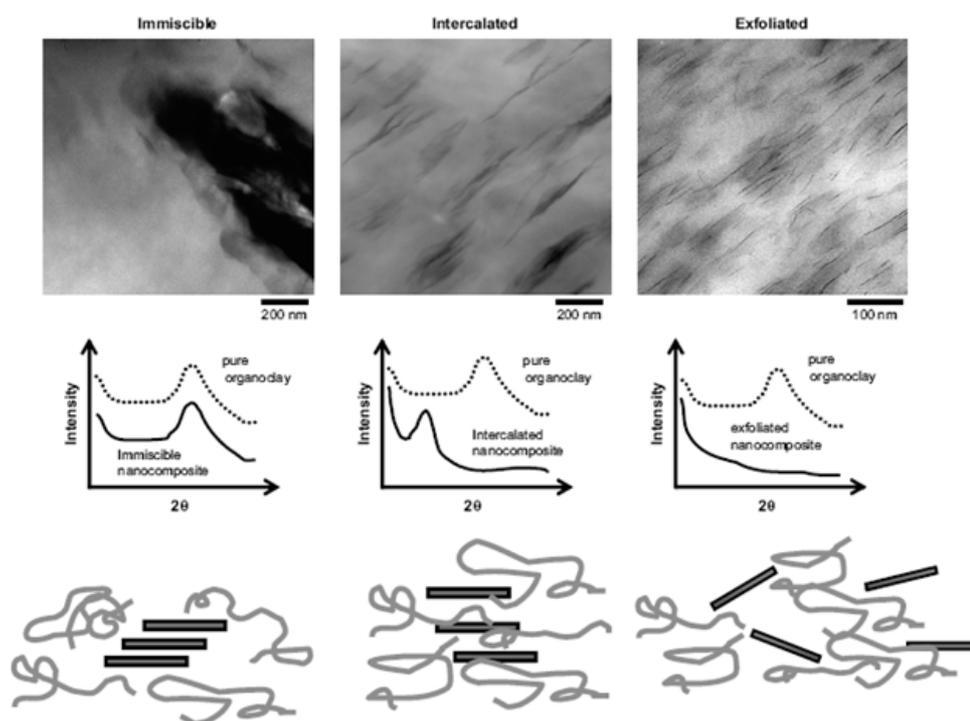
**Figura 4.1:** Struttura di un fillosilicato stratificato

I fillosilicati stratificati sono strutture cristalline a base di silicati di alluminio o magnesio, costituiti da una serie di lamelle con una fase a reticolo cristallino ottaedrico di ossido di alluminio  $Al^{3+}$  tra due strati tetraedrici di composizione  $SiO_4^{4-}$ . Nel minerale naturale esistono dei "difetti" dovuti al fatto che alcuni ioni  $Al^{3+}$  nell'ottaedro sono sostituiti da altri ioni metallici a più bassa valenza (generalmente  $Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+}$ ), generando un eccesso di carica negativa. Tale carica viene controbilanciata da cationi, generalmente di sodio ( $Na^+$ ), che si posizionano in "gallerie" di interstrato assieme a delle molecole di acqua ( $H_2O$ ) di idratazione. Lo spessore delle lamelle è di circa 1 nanometro. Ne risulta una struttura lamellare in cui le diverse lamelle sono tenute assieme da forze elettrostatiche e di Van der Waals piuttosto deboli, che pertanto possono abbastanza facilmente essere esfoliate o delaminate generando un grande numero di particelle submicroniche e nanometriche che offrono una grandissima superficie di interazione con la matrice ospite (il polimero). La carica di partenza è in realtà costituita da aggregati argillosi dell'ordine di 1-10 micron ( $10^{-6}m$ ). Ciascuna di queste particelle contiene sino a mille lamine nanometriche, che devono essere correttamente disaggregate per ottenere il nanocomposito. Proprio questa elevatissima superficie di interazione carica-polimero permette la modifica efficiente di una gran parte di proprietà fisico-meccaniche del materiale risultante anche con livelli limitati (in genere 3-6%) di carica inorganica. A seconda della natura dei componenti utilizzati (silicati lamellari, polimero) e del metodo di preparazione possono essere ottenuti tre tipi di compositi (Figura 4.2):

- 1) microcomposito a fasi separate: dispersione di aggregati lamellari dell'argilla, sostanzialmente priva di interazioni con le catene macromolecolari. Le proprietà di tale

microcomposito sono sostanzialmente paragonabili a quelle di un analogo prodotto caricato con cariche minerali convenzionali.

- 2) nanocomposito intercalato: le catene macromolecolari riescono ad interporsi fra le lamelle della carica inorganica allargandole ed aumentandone la distanza reciproca.
- 3) nanocomposito esfoliato: le lamelle di spessore nanometrico, permeate da un numero progressivamente crescente di catene macromolecolari, vengono disaggregate e disperse in modo più o meno ordinato nella matrice polimerica. In questo modo l'area superficiale aumenta in maniera considerevole rispetto alle cariche tradizionali, garantendo elevatissime interazioni fra carica e matrice. Proprio questo tipo di struttura limite è quella che porta a registrare le variazioni di prestazione maggiori per quanto riguarda le proprietà meccaniche (aumento di modulo elastico), termo-volumetriche (innalzamento di stabilità dimensionale a caldo, riduzione dei ritiri), barriera (ridotta permeabilità a gas e vapori grazie alla struttura a labirinto). Nella realtà non si giunge a strutture solo e completamente esfoliate, ma a strutture parzialmente intercalate ed esfoliate.



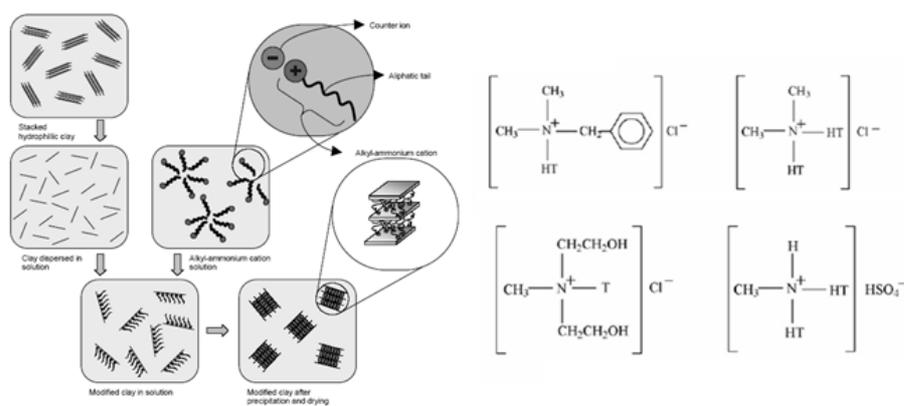
**Figura 4.2:** Schema di separazione di fase, intercalazione, esfoliazione in un nanocomposito a matrice polimerica (sotto) caratterizzato mediante microscopia TEM (sopra) e diffrazione di raggi X (WAXD)(al centro)

Per essere utilizzati come carica rinforzante all'interno di un nanocomposito, i vari fillosilicati lamellari devono essere preventivamente resi idonei allo scopo, mediante purificazione e compatibilizzazione. Il minerale originario (ad es. bentonite) contiene infatti impurezze, che vengono

eliminate attraverso la preparazione di una sospensione dello stesso in acqua, seguita da setacciatura, sedimentazione e centrifugazione per eliminare le particelle più pesanti. Si ottiene così una dispersione omogenea in acqua di lamelle (ad es. montmorillonite), la cui carica negativa superficiale è bilanciata dagli ioni sodio che formano un doppio strato elettrico attorno ad esse.

Le più comuni fasi di compatibilizzazione sono denominate 'onium ion modification' e 'ion dipole interaction'. Questi trattamenti sono conseguenza dell'idrofilicità dell'argilla sodica, che è quindi poco compatibile con i polimeri organici, sostanzialmente idrofobi. Si ovvia a tale problema inducendo lo scambio dello ione  $\text{Na}^+$  con molecole di tensioattivo cationico, contenenti una testa polare con carica positiva ed una coda più o meno lunga e/o ramificata con caratteristiche più o meno apolari a seconda della presenza di particolari gruppi funzionali nella struttura, come ad esempio sali di alchilammonio (9)(10).

La reazione è istantanea, il prodotto floccula e può essere filtrato, seccato e macinato con la granulometria desiderata. L'argilla così organo-modificata diviene decisamente idrofobica, riduce la sua energia superficiale e diventa più affine con la matrice polimerica, ovviamente a seconda del tipo di modificatore utilizzato.



**Figura 4.3:** Fasi della compatibilizzazione della carica inorganica con sale alchilammonio (sx) e alcune tipologie di compatibilizzanti ammonici attualmente utilizzati nella produzione di additivi commerciali (dx)

Il processo di compatibilizzazione della carica (Figura 4.4) è semplice ed economico e sono commercialmente disponibili un'ampia gamma di argille organo-modificate con diversi tipi di tensioattivo cationico a base di silicati lamellari come montmorillonite, ectorite e saponite.

La carica negativa superficiale del silicato è quantificata dalla CEC, cation exchange capacity, espressa in meq/100 g. Quando avviene lo scambio ionico le lamelle del silicato vengono intercalate dal compatibilizzante, le cui code si dispongono più o meno ordinatamente all'interno della galleria (11), (12) e questo porta ad un aumento della distanza interlamellare (8).

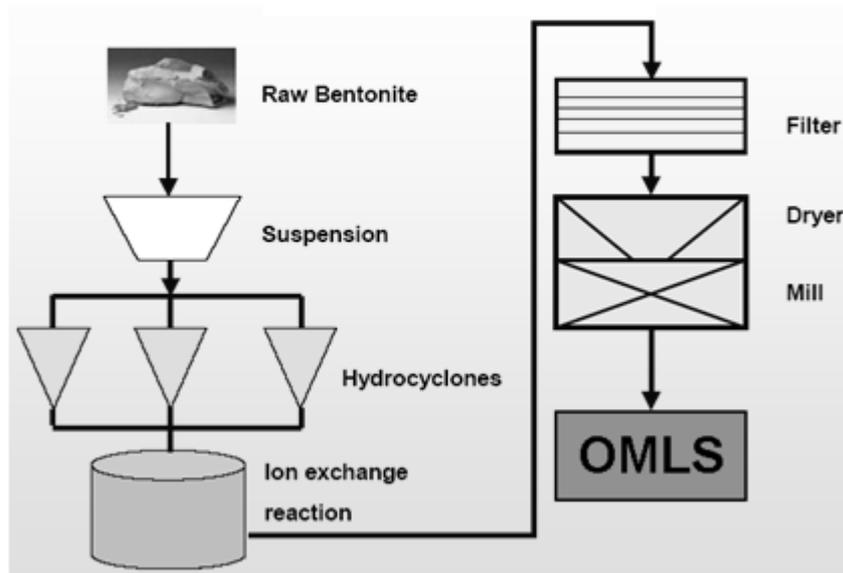


Figura 4.4: Processo di purificazione e compatibilizzazione della carica

## 4.4 Tecnica di preparazione per intercalazione allo stato fuso

Sono state studiate almeno quattro tecniche di preparazione per ottenere una buona intercalazione della carica all'interno della matrice polimerica, quali la polimerizzazione in situ, l'intercalazione in soluzione, la tecnica sol-gel e l'intercalazione allo stato fuso, l'ultimo metodo citato risulta il più interessante dal punto di vista applicativo. Tale pratica presenta infatti il vantaggio di non lavorare con solventi e permette di usare le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono normalmente processati i polimeri termoplastici, come l'estrusione. Il problema principale è la difficoltà di trovare sistemi carica-compatibilizzante-polimero realmente efficaci.

Mediante riscaldamento e applicazione di sforzi di taglio, quindi durante il mixing, si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla, a seconda del grado di penetrazione del polimero nelle gallerie del silicato. In realtà anche nel caso di un sistema carica-compatibilizzante-polimero corretto hanno notevole importanza le condizioni di mescolamento: sono proprio le caratteristiche della vite, le temperature di lavorazione, i tempi di permanenza nell'estrusore che determinano la riuscita del prodotto finale (13).

Dal punto di vista termodinamico non esiste in questo caso il guadagno entropico dovuto al desorbimento del solvente: l'intercalazione del polimero è resa possibile da altri fattori. Se consideriamo una carica compatibilizzata, nel momento in cui il polimero diffonde tra le lamine dell'argilla organomodificata la spaziatura dell'argilla aumenta e quindi aumenta l'energia conformazionale delle catene compatibilizzanti, conseguenza dell'incremento dimensionale delle gallerie del silicato. Questo guadagno entropico compensa la diminuzione entropica dovuta al confinamento del polimero: il processo di intercalazione è dunque isoentropico.

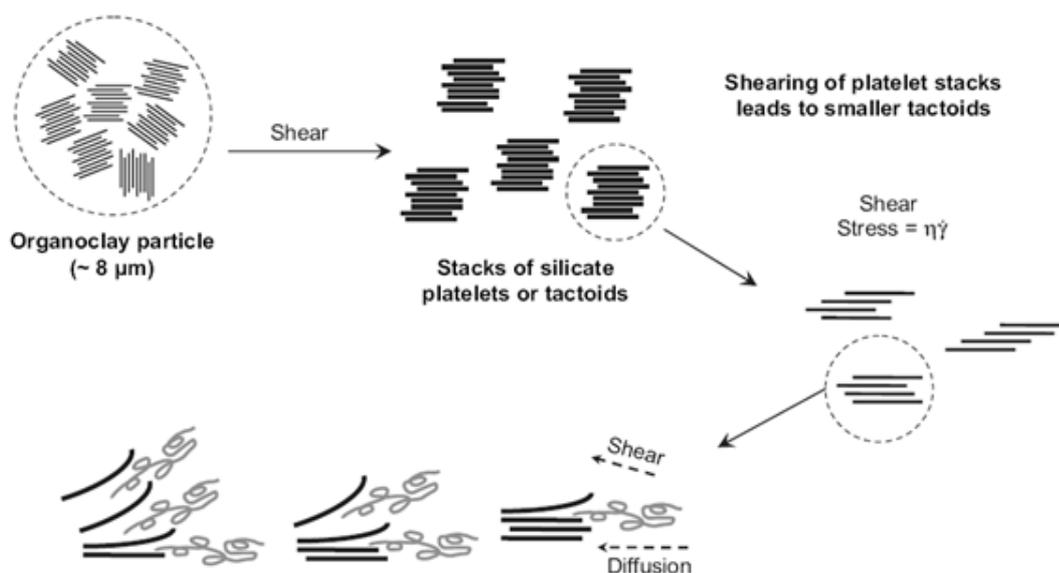


Figura 4.5: Preparazione dei nanocompositi: Intercalazione diretta del polimero fuso (melt blending)

Affinché si mantenga la condizione di spontaneità è necessario cercare nell'entalpia la forza trainante: è necessaria cioè una variazione entalpica negativa dovuta all'aumento dell'energia d'interazione tra la specie ospite (il polimero) e la specie ospitante (il silicato). Questa condizione si realizza nell'instaurarsi di legami deboli come legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo e di Van der Waals. Tali legami sono, se presi singolarmente, estremamente deboli ma, se sono molto diffusi nell'argilla, il contributo complessivo non è trascurabile. E' proprio il contributo entalpico a far sì che l'energia del sistema sia minore e quindi a rendere possibile il processo d'intercalazione. L'esfoliazione porta ad un aumento ulteriore d'entropia dovuta alla perdita d'ordine da parte del sistema; se la variazione entalpica è insufficiente, la delaminazione del silicato può divenire preponderante garantendo un guadagno entropico, dovuto alla diminuzione d'ordine, che compensa il guadagno entalpico dovuto ad una minore quantità d'interazioni per un'accresciuta superficie di contatto tra polimero e silicato (8).

## 4.5 Proprietà dei nanocompositi polimero/OMLS

La presenza di nanocariche inorganiche lamellari migliora, come detto, alcune proprietà del polimero in cui sono inserite; è interessante notare come nella maggior parte degli studi effettuati [(8)-(14)] la percentuale di carica necessaria per ottenere buoni risultati sia spesso inferiore al 6% in peso contro valori intorno al 20-30% delle cariche tradizionali. In generale vengono aumentate le proprietà meccaniche del polimero, ma risultano migliorate anche la stabilità termica e la resistenza al fuoco, grazie anche alla formazione di un char protettivo; inoltre questa nuova classe di materiali ha dimostrato migliori proprietà di effetto barriera, minor permeabilità ai gas e trasmissione dei vapori oltre a una semplificazione dei processi di colorazione. Sono da tenere in considerazione anche possibili sviluppi nella progettazione di polimeri con interessanti capacità di conducibilità elettrica e/o termica e dai coefficienti di espansione termica ridotti.

Il modulo di Young o modulo elastico, che rappresenta la rigidità di un materiale, risulta in generale significativamente migliorato dalla presenza di una carica nanometrica dispersa. La capacità della carica di incrementare il modulo a trazione dipende essenzialmente dalla lunghezza media delle lamelle, quindi dal loro fattore di forma (aspect ratio). Si è osservato (8) che esiste una relazione fra la  $I_m$  (variazione dell'intensità dei picchi XRD, quindi del grado di esfoliazione delle lamelle del silicato), e l'aumento del modulo di Young: a valori maggiori della  $I_m$  corrisponde una diminuzione parallela del modulo, confermando la teoria che una configurazione esfoliata, garantendo una maggior superficie di contatto fra carica e matrice, permette un aumento più sostenuto della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata, dove il fattore di forma, e quindi l'interazione, risultano minori.

La percentuale di carica sembra aumentare velocemente le proprietà a trazione della matrice fino a percentuali in peso intorno al 10% per poi non incrementare ulteriormente il modulo. Questo incremento non lineare si può spiegare con l'aumento della difficoltà di esfoliazione ad alti valori di percentuale di carica, con la creazione di domini semplicemente intercalati sempre maggiori man mano che la quantità di silicato aumenta nella matrice. Un'ulteriore spiegazione può essere data tenendo conto della variazione del rapporto di forma delle particelle inserite, che cala all'aumentare della quantità delle particelle stesse.

Nei nanocompositi a base termoplastica, siano essi intercalati o esfoliati, si osserva un generale aumento del valore del carico a rottura. In letteratura sono riportate anche osservazioni su una notevole dipendenza dei valori dal tipo di interazioni fra carica e matrice, cioè viene sottolineato come una miglior affinità fra il silicato polare e una matrice polare anch'essa, riesca a sviluppare

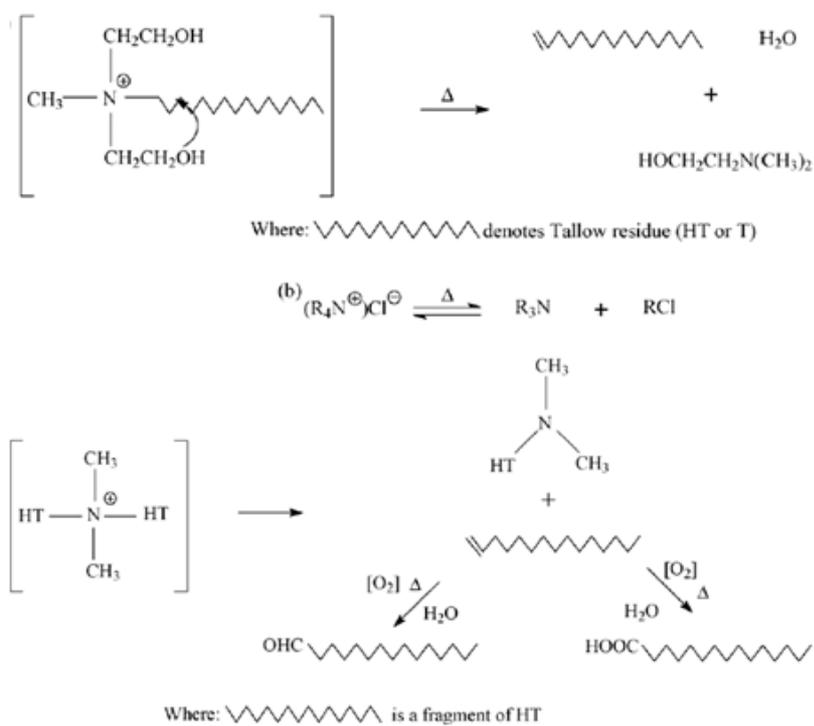
incrementi maggiori nei valori del carico a rottura rispetto all'utilizzo di una matrice apolare come ad esempio nel caso di una poliolefina. Questo è dovuto alle maggiori interazioni che si vengono a creare grazie a un numero più alto di legami ionici fra carica e matrice: ad esempio, nel polipropilene normalmente si misurano scarsi aumenti proprio perché la natura apolare del polipropilene non permette un'adeguata adesione interfacciale.

Oltre al miglioramento delle proprietà sopra elencate, le organo-clay sono in grado di apportare proprietà funzionali del tutto peculiari se confrontate con i filler convenzionali, quali ad esempio le caratteristiche di ritardo di fiamma e il miglioramento delle proprietà di barriera. Il miglior strumento per verificare il comportamento del materiale durante la combustione (velocità di rilascio del calore, picchi della velocità di rilascio del calore, calore di combustione,...) è il calorimetro a cono. In un esperimento tipo, il campione viene irradiato con un flusso di calore noto (ad esempio  $35 \text{ kW/m}^2$ ) e viene misurata la velocità di rilascio di calore (HRR, heat release rate) oppure la velocità di perdita di massa in funzione del tempo. Se il valore del picco di HRR è inferiore rispetto ad un altro materiale testato, allora si può affermare che il materiale con il picco più basso è più efficiente nel ritardo di fiamma.

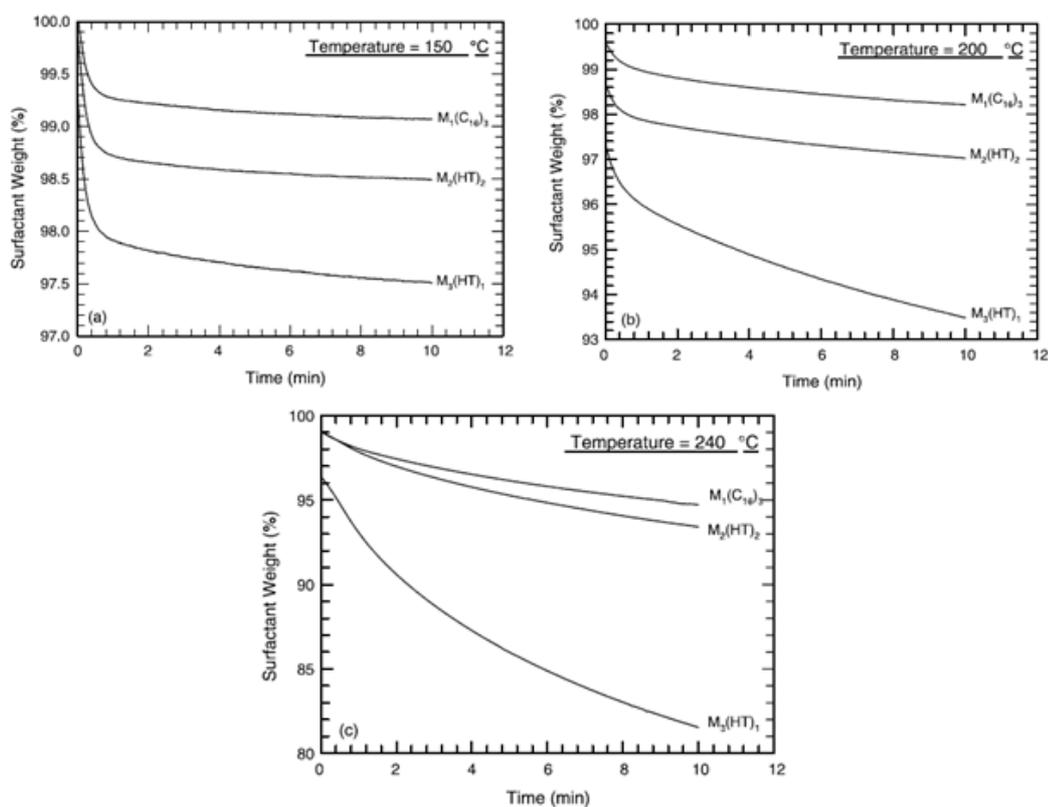
## 4.6 Criticità nell'ottenimento di nanocompositi polimerici

### 4.6.1 Stabilità termica delle argille organomodificate

L'utilizzo della tecnologia di melt blending rappresenta un'interessante attrattiva per l'ottenimento di nanocompositi polimerici a matrice termoplastica. Nel caso specifico di polimeri che richiedano elevate temperature di processo la stabilità termica dei componenti organici delle argille organomodificate diventa un fattore determinante ai fini della struttura e delle proprietà finali del composito(15). Tramite analisi termogravimetrica è stato dimostrato che la decomposizione termica dei componenti organici più comunemente utilizzati (sali di ammonio quaternari) inizia già a  $180^\circ\text{C}$  e diviene particolarmente significativa in termini quantitativi a temperature maggiori [(15),(16)].



**Figura 4.6:** Possibili meccanismi di degradazione dei compatibilizzanti organici: eliminazione di Hoffmann, sostituzione nucleofila tipo SN2 e formazione di aldeidi e acidi carbossilici (17)



**Figura 4.7:** Analisi termogravimetriche effettuate in condizioni isoterme a varie temperature per la valutazione della stabilità termica di compatibilizzanti caratterizzati da diverse strutture (17)

Il principale effetto della decomposizione del compatibilizzante è il collasso delle strutture lamellari intercalate che costituiscono l'argilla organomodificata: la conseguente diminuzione del d-spacing caratteristico agisce ostacolando l'ingresso del polimero nelle cavità interlamellari e, nelle opportune condizioni, la delaminazione della struttura. In sintesi si ha una perdita di efficienza dell'additivo e conseguentemente si abbassano notevolmente le possibilità di riuscire a disperdere delle strutture nanometriche esfoliate nella matrice.

Gli studi effettuati da Shah e Paul sui compositi PE/OMLS (18) hanno dimostrato come generalmente i compatibilizzanti che presentano strutture con code alchiliche multiple denotino, a parità di condizioni, una maggiore stabilità termica rispetto ai composti caratterizzati da code singole (Figura 4.7).

#### 4.6.2 Influenza dei parametri di processo nell'intercalazione allo stato fuso

Come già sottolineato il processo di maggior interesse per l'ottenimento di nanocompositi polimero/OMLS è indubbiamente identificato dall'intercalazione del polimero allo stato fuso (melt-blending)(19) in quanto generalmente considerato economico, flessibile ed estremamente

consolidato a livello industriale. Le apparecchiature più utilizzate, a seconda dei volumi richiesti, sono i mescolatori discontinui e gli estrusori bivate per compounding. Nel secondo caso diversi studi hanno dimostrato l'importanza per il raggiungimento di buoni livelli di dispersione dell'argilla, del tipo di estrusore (si veda il Capitolo 6 per maggiori dettagli) nonché della configurazione dell'organo principale dello stesso, ovvero la vite di miscelazione (13). Alti tempi di residenza in estrusore generalmente favoriscono l'ottenimento di migliori dispersioni (13). In alcuni casi la presenza di alte viscosità del fuso aiutano la disgregazione dei domini di argilla a causa dei maggiori sforzi impressi alle particelle [(15), (20)], ma contemporaneamente rallentano i processi diffusivi delle stesse. La viscosità del fuso non rappresenta quindi un parametro i cui effetti possano essere facilmente generalizzabili, bensì esercita la propria influenza in funzione specifica dei diversi sistemi polimero/OMLS. Anche la forma con cui polimero e argilla vengono introdotti (polveri, pellets), i passaggi del processo (diluizione da masterbatch concentrati, filosofia one-shot) nonché il punto di immissione dell'additivo nell'estrusore (tramoggia principale, ingressi secondari) influenzano le caratteristiche finali del composito (19). Ovviamente tutte queste considerazioni al fine dell'ottimizzazione processuale per l'ottenimento di dispersioni di particelle nanodimensionali non possono prescindere dalla compatibilità della coppia polimero-OMLS scelta.

## Capitolo 5 Tecniche di caratterizzazione

### 5.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale

#### 5.1.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo  $d$ , ovvero la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di  $\lambda$  (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e  $n \sin \alpha$  apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Dato che il valore della apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95–1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi: da questa osservazione che nasce il microscopio elettronico a scansione (SEM).

La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di De Broglie, mettono in relazione  $\lambda$  con la velocità di una particella  $v$ , con la sua massa  $m$  e con la costante di Planck  $h$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale  $V$  secondo la relazione:

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2$$

si può valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la  $\lambda$  così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{V}}$$

Infatti con una d.d.p. di 100kV ottengo valori di lunghezza d'onda pari a 0,04 Å, un potere risolutivo di 5 Å e una profondità di campo di 5 µm; valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico non sono invece mai superiori a 2000 Å.

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM infatti sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera oltre a elettroni trasmessi anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in Figura 5.1:

- Emissione elettronica ( elettroni secondari, retrodiffusi, Auger)
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile)
- Emissione di raggi X

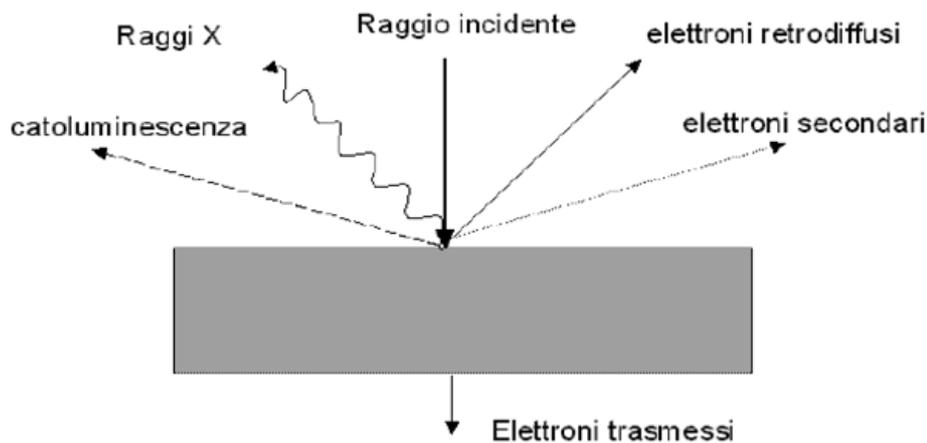


Figura 5.1: Interazione raggio incidente-campione

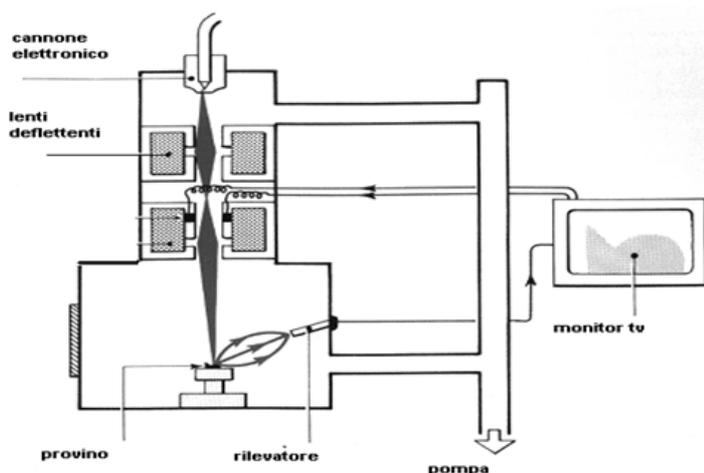


Figura 5.2: Rappresentazione schematica del microscopio SEM

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e morfologia del materiale, ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari. Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa  $100\text{\AA}$  colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che vengono emessi, vengono raccolti da un rivelatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità. Si offre in Figura 5.2 una rappresentazione grafica della struttura del SEM (21).

### 5.1.2 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Il TEM sfrutta l'interazione che avviene fra un fascio accelerato di elettroni (del diametro di qualche decina di  $\text{\AA}$ ) ed il materiale analizzato, per trarre delle informazioni sulla struttura massiva del campione. Il fascio elettronico è prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato ad elevatissime temperature, situato nella parte alta della colonna sotto vuoto; tale fascio viene accelerato verso il basso della colonna tramite alto voltaggio ( $50\text{--}120\text{kV}$ ) e condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata ( $100\text{nm}$  o anche meno) tramite microtomizzazione. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangemento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente.

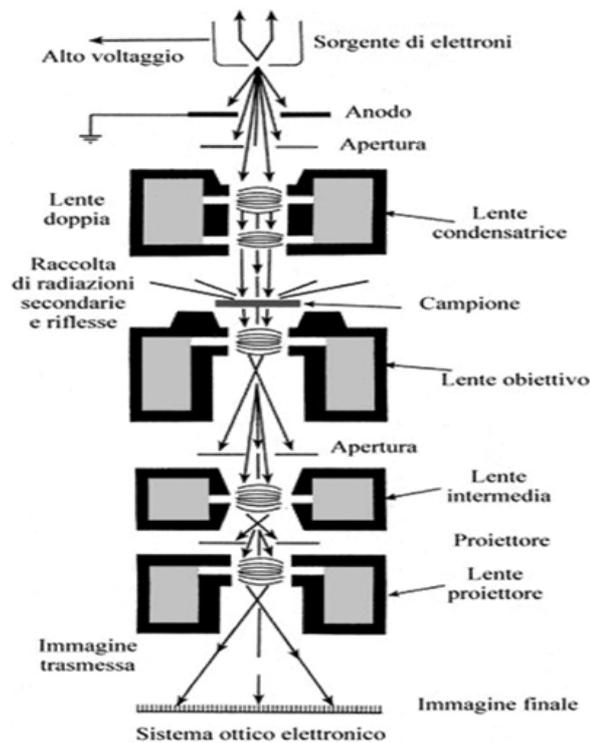


Figura 5.3: Rappresentazione schematica del microscopio TEM

Dopo aver attraversato il campione, il fascio viene focalizzato da una lente obiettivo, quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina, o alla presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione.

### 5.1.3 Diffrazione di raggi X (WAXD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda  $\lambda$  minima. La relazione che lega  $\lambda$  con la d.d.p applicata è del tipo:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV}$$

con  $c$  velocità della luce,  $V$  la differenza di potenziale,  $h$  la costante di Plank ed  $e$  carica dell'elettrone.

I raggi X possono interagire con strutture ordinate (ad esempio cristalli polimerici o strutture silicatiche lamellari) subendo fenomeni di riflessione e diffrazione da parte dei piani cristallini. Nella specifica applicazione della caratterizzazione dei nanocompositi polimerici (ma più in generale delle strutture cristalline) una delle possibili tecniche di indagine mediante raggi X è quella che si basa sulla teoria di Bragg, sinteticamente riassumibile dalla relazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove  $n$  è l'ordine di riflessione,  $\lambda$  la lunghezza d'onda,  $\theta$  l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino,  $d$  la distanza interplanare. Grazie alla relazione di Bragg è possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, posso avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità delle radiazioni. Se questa differenza è un multiplo intero di  $\lambda$  si avrà un rafforzamento mutuo in direzione  $\theta$ , come schematizzato in Figura 5.4.

L'analisi XRD viene molto utilizzata nello studio dei compositi polimerici a base di silicati lamellari al fine di determinare proprio l'allargamento dei piani lamellari dell'argilla dovuto all'intercalazione del polimero. Nel caso ideale di completa esfoliazione la scomparsa di strutture ordinate a corto raggio (con spaziature fra i piani cristallografici di ordine nanometrico) rende impossibile la diffrazione.

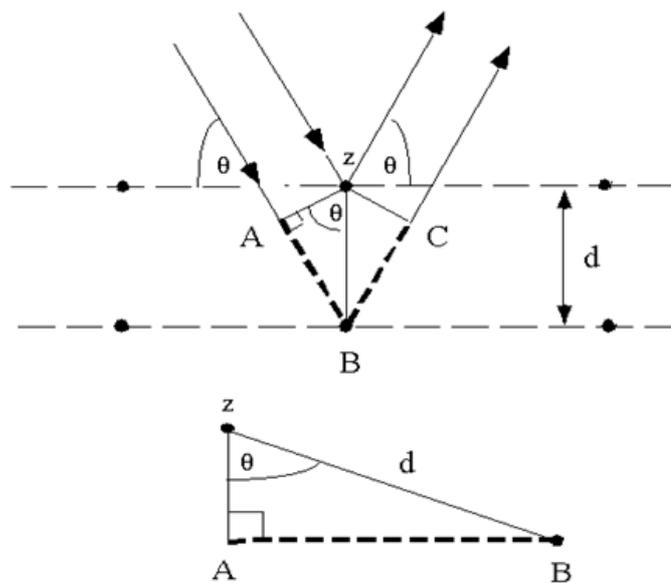


Figura 5.4: Diffrazione di raggi X da strutture cristalline

### 5.1.4 Caratterizzazione reologica

Il reometro/estrusore Haake Rheomex 252P è uno strumento costituito da diverse unità, in particolare da un estrusore monovite, una terminazione costituita da un capillare e un calcolatore. Quest'ultimo, interfacciato allo strumento, raccoglie i dati ottenuti dalla prova e fornisce i diagrammi utili per valutare i parametri reologici del polimero in esame.

L'estrusore è caratterizzato da una vite di diametro 19 mm con rapporto lunghezza/diametro pari a 20. La prova consiste nell'introduzione dei granuli di polimero, tramite tramoggia, all'interno dell'estrusore, dove il polimero viene fuso e trasportato nella parte terminale costituita da un capillare.

All'entrata e all'uscita del capillare sono collocati dei trasduttori di pressione che misurano le cadute di pressione, dovute alle perdite di carico che si verificano nel passaggio all'interno del capillare. Viene inoltre posta una bilancia, collegata al calcolatore, la quale calcola la portata di polimero all'uscita dello strumento.

I dati ottenuti, vengono raccolti dal calcolatore, il quale li rielabora utilizzando l'equazione di Hagen-Poiseuille per il calcolo della viscosità e l'equazione per il calcolo della velocità di deformazione (shear rate):

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Q} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

in cui  $\Delta P$  è la differenza di pressione all'entrata del capillare e la pressione atmosferica all'uscita,  $\Delta L$  è la lunghezza del capillare,  $Q$  la portata ed  $R$  il raggio del capillare si ottiene il diagramma che mette in relazione la viscosità del polimero con lo shear rate.

## 5.2 Caratterizzazione fisico-meccanica

Per quantificare le proprietà meccaniche dei materiali ottenuti, sono stati effettuati dei test mediante un'apparecchiatura universale Galdabini SUN 2500 dotata di cella di carico da 25 kN ed estensimetri pneumatici per il monitoraggio della deformazione assiale dei provini in prove a trazione.

### 5.2.1 Prove a trazione

Sono state effettuate prove di resistenza a trazione su provini ottenuti per stampaggio ad iniezione nelle condizioni previste dalla normativa UNI EN ISO 527 al fine di ottenere delle curve sforzo deformazione. In particolare è stata utilizzata una velocità di deformazione di 1 mm/min per la valutazione del modulo elastico all'interno del campo di deformazione unitaria percentuale tra lo 0,05 e lo 0,25%, mentre per lo studio di parametri quali sollecitazioni a snervamento e rottura (con relative deformazioni) si è operato a 50mm/min.

### 5.2.2 Prove a flessione

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento a flessione, per la determinazione del modulo, della resistenza e per lo studio degli altri aspetti della relazione sforzo-deformazione. La prova è eseguita su provini normati secondo le direttive UNI EN ISO 128 ed approssimabili a una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzeria (prova a tre punti).

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola in base alla relazione:

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[ \frac{\Delta F}{\Delta y} \right]$$

dove  $L$  è la distanza fra gli appoggi,  $b$  è la lunghezza del provino,  $e$  è lo spessore del provino,  $\Delta F$  è l'incremento della forza a cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione,  $\Delta y$  è la differenza delle frecce corrispondenti a  $\Delta F$ .

## 5.3 Caratterizzazione termica

### 5.3.1 Calorimetria differenziale a scansione

Tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) consente di misurare il flusso di calore relativo ad un campione di materiale polimerico forzato a seguire una rampa di riscaldamento programmata a velocità costante. La misura quantitativa del calore scambiato in funzione della temperatura consentono di valutare parametri caratteristici dei materiali polimerici quali la transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione, le transizioni polimorfiche e la cristallizzazione. Il tracciato ottenuto, o termogramma, riporta in ascissa la temperatura e in ordinata il flusso termico. A seconda del tipo di transizione si otterranno dei semplici flessi della linea di base (transizione vetrosa) o dei picchi di area positiva o negativa a seconda del flusso di calore (esotermico o endotermico).

I termogrammi sono stati acquisiti mediante strumento TA Instruments mod. Q200. Relativamente a quanto rappresentato in Figura 5.5 un campione chiuso in una capsula ermetica in alluminio ed un riferimento vuoto vengono posti all'interno di una cella isolata e riscaldata elettricamente. La differenza del flusso di calore che attraversa le due capsule al variare della temperatura viene misurata da due termocoppie separate e poste alla base delle stesse, il tutto in flusso di gas inerte.

Al procedere della misura, in corrispondenza di ogni transizione rilevata, la macchina fornisce al campione una quantità finita di energia atta a mantenerlo alla medesima temperatura del riferimento: ogni squilibrio del sistema viene istantaneamente corretto monitorando istante per istante l'apporto di energia necessario all'operazione.

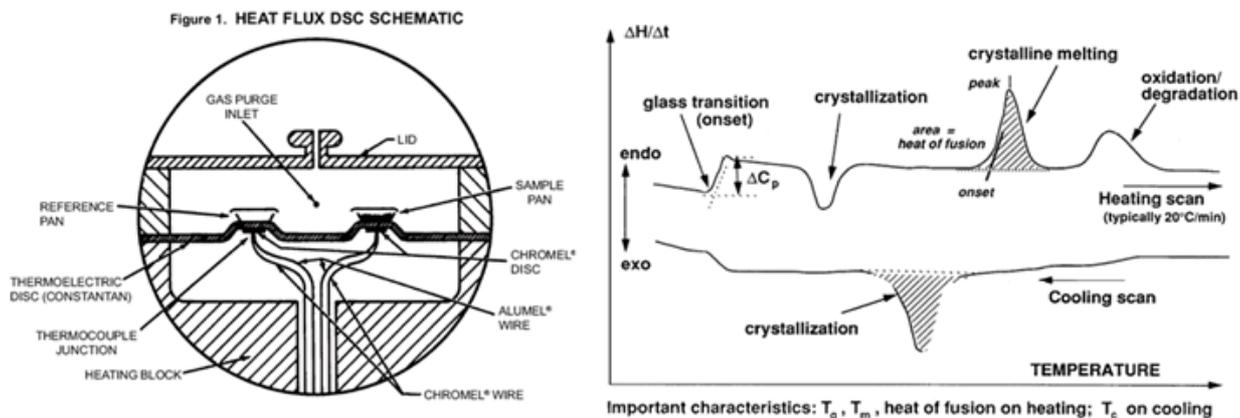


Figura 5.5: DSC: componenti della cella (a sinistra) ed esempio di termogramma (a destra)

### 5.3.2 Analisi termo gravimetrica (TGA)

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione sottoposto a riscaldamento in ambiente inerte o ossidante in funzione della temperatura (variata costantemente nel tempo). Si ottiene in questo modo un termogramma, o curva di decomposizione termica, che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura (Figura 5.6). Tale analisi è utile per determinare la presenza di eventuale residuo inorganico in composti polimerici (additivi), per studiare i fenomeni di decomposizione termica o termosossidativa (a seconda della presenza di ossigeno) e per avere una indicazione della stabilità termica del materiale in analisi. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura (Figura 5.6).

Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni di peso del campione rispetto al riferimento: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero di tara. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato. I risultati prodotti nello studio in esame sono prodotti da TA Instruments, mod. Q600.

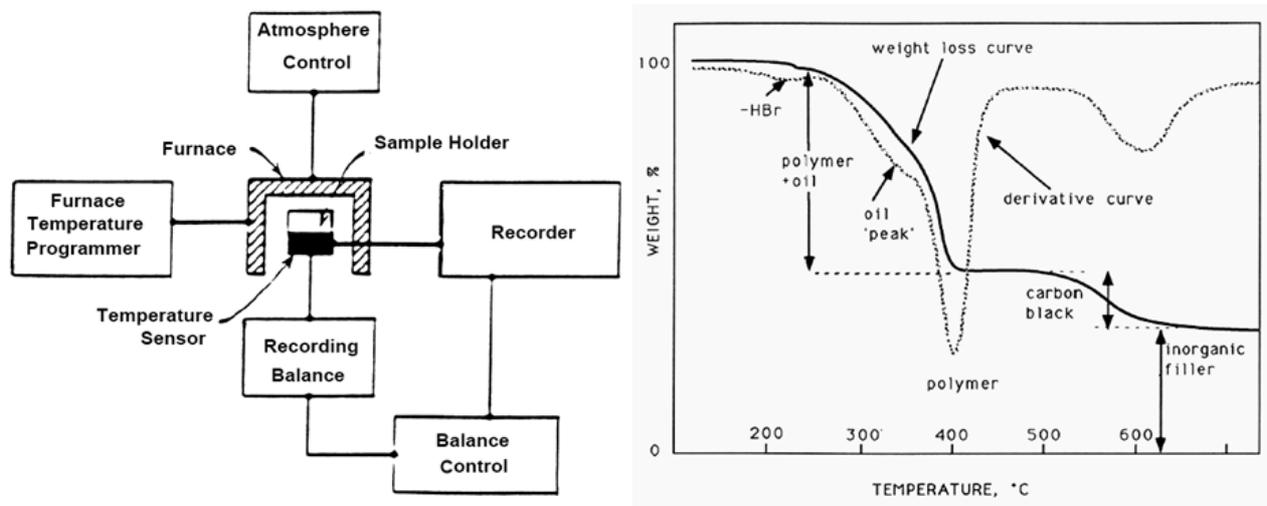


Figura 5.6: TGA: componenti dell'apparecchiatura(sx) ed esempio di termogramma (dx)

### 5.3.3 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica permette di applicare una deformazione variabile in regime sinusoidale ad un provino di materiale vincolato ad esempio come raffigurato in Figura 5.7 (single cantilever clamping) per misurarne la risposta al variare della temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione. Nello studio in esame è stato utilizzato un apparecchio DMA Q800 prodotto da TA. Instruments. Il campione è sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è sottoposto a una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

lo sforzo  $\sigma$  ad essa associato è sfasato di un angolo  $\delta$  rispetto alla deformazione imposta:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

a seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione posso avere diversi valori dell'angolo di sfasamento  $\delta$ :

- $\delta = 0^\circ$ , cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico.

- $\delta = 90^\circ$  , cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso.
- $\delta =$  variabile fra  $0^\circ$  e  $90^\circ$  quando il materiale è un sistema viscoelastico, generalmente il caso dei polimeri.

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche le relazioni scritte sopra ottengo un'espressione del tipo:

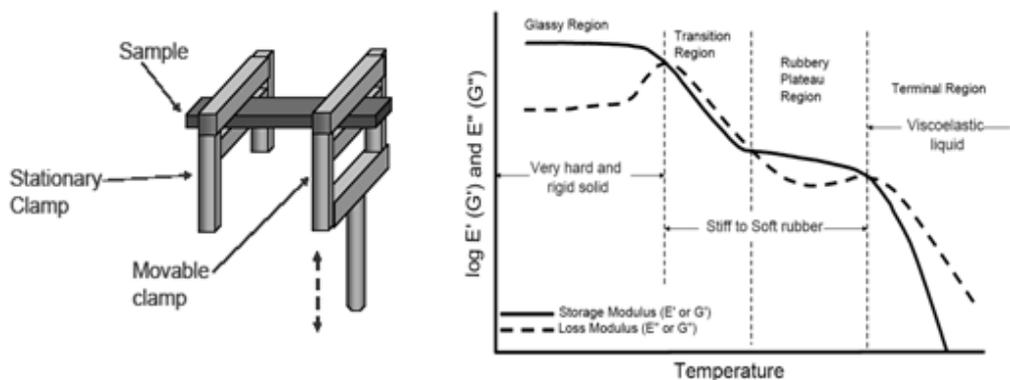
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Definendo  $E'$  (storage modulus) ed  $E''$  (loss modulus) come:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$$

è possibile definire un parametro importante e facilmente ricavabile,  $\tan \delta$ , pari al rapporto fra loss modulus e storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E'$$



**Figura 5.7:** DMA: single cantilever clamping, correlazioni stress-strain ed esempio di funzioni ottenibili con fenomeni associati

L'analisi DMA permette di ottenere le funzioni loss modulus, dello storage modulus e della  $\tan \delta$  al variare della temperatura, i cui andamenti sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono infatti associabili effetti di risonanza

fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), ovvero la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena. Macroscopicamente si notano variazioni delle proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile a uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della  $T_g$  dall'andamento delle suddette funzioni sono molteplici: normalmente si considera il valore di temperatura in corrispondenza del picco della  $\tan\delta$ , ovvero nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente (21).

## 5.4 Reazione al fuoco

La metodologia UL94 è stata approvata da "Underwriters Laboratories" come test di infiammabilità di materie plastiche usate in dispositivi e apparecchiature. Essa comprende una vasta gamma di test di infiammabilità (test verticali con fiamma piccola e grande, test orizzontali di massa, prove su pannelli espansi esposti a fiamma diffusa). In termini di praticità d'uso, il metodo più comune è il test UL 94-V per misurare l'infiammabilità e la diffusione di fiamma di un provino verticale esposto a fiamma diretta. Tale prova deve rispettare standard internazionali (IEC 60695-11-10) per fiamma di piccole dimensioni (50W). UL 94-V consiste in semplici test per classificare il materiale come V-0, V-1 e V-2 secondo la propria reazione al fuoco.

Il becco a gas, posto con angolo a  $45^\circ$ , è regolato in modo da produrre una fiamma blu di altezza pari 20 mm riferita al cono centrale e sviluppare una potenza pari a 50 W. La testa del becco è collocata a 10 mm dal parte bassa del provino e la fiamma viene applicata per 10' prima di essere rimossa. Viene annotato il tempo di combustione  $t_1$ , cioè il tempo necessario all'estinzione di fiamma. Successivamente si ha una seconda esposizione diretta del campione per altri 10' e viene misurato il tempo di spegnimento  $t_2$  assieme al tempo 'di ultimo bagliore'  $t_3$ .

La caduta di gocce può causare l'accensione di uno strato di cotone posto sotto il provino. Per rendere la prova il più veritiera possibile devono essere esaminati 5 campioni diversi.

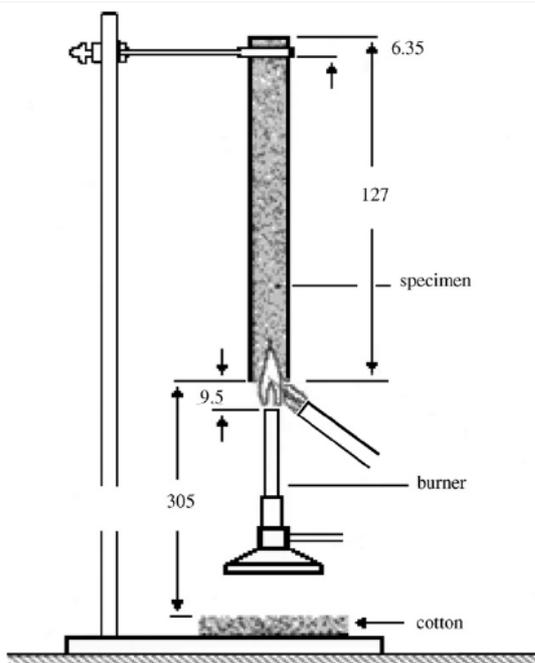


Figura 5.8: set-up per eseguire il test UL 94-V (22)

Tabella 5.1: classificazione al fuoco secondo UL94-V

<p><b>UL94- V0</b></p>	<p>t1 e t2 minori di 10 s per ogni provino                      t1 + t2 minori di 50 s per i cinque provini                      t2 + t3 minori di 30 s per ogni provino                      No gocciolamento</p>
<p><b>UL94-V1</b></p>	<p>t1 e t2 minori di 30 s per ogni provino                      t1 + t2 minori di 250 s per i cinque provini                      t2 + t3 minori di 60 s per ogni provino                      No gocciolamento</p>
<p><b>UL94-V2</b></p>	<p>t1 e t2 minori di 30 s per ogni provino                      t1 + t2 minori di 250 s per i cinque provini                      t2 + t3 minori di 60 s per ogni provino                      Gocciolamento permesso</p>



## Capitolo 6 Tecniche di processing

### 6.1 Melt blending: plastografo Brabender®

Il plastografo Brabender® (Figura 6.1) è un reometro di coppia, per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio che consente di miscelare energicamente piccole quantità (50g) di materiale. E' l'unità ideale per i test atti alla misurazione delle proprietà reologiche e per effettuare test preliminari di screening.

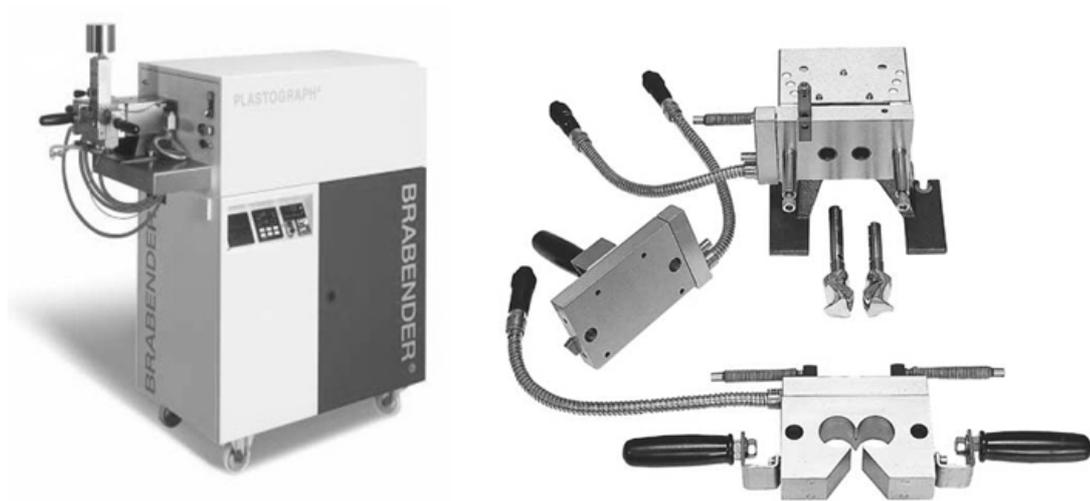


Figura 6.1: Plastografo Brabender® con particolare della cella di miscelazione

Dispone di un motore da 3 kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da quattro termocoppie situate all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti rotanti a velocità diverse(21). Tramite l'interfaccia collegabile ad un personal computer è possibile ottenere grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del plastografo o la temperatura del lavorato. Un esempio nel caso di melt blending di un nanocomposito polimerico a carica lamellare è dato in Figura 6.2.

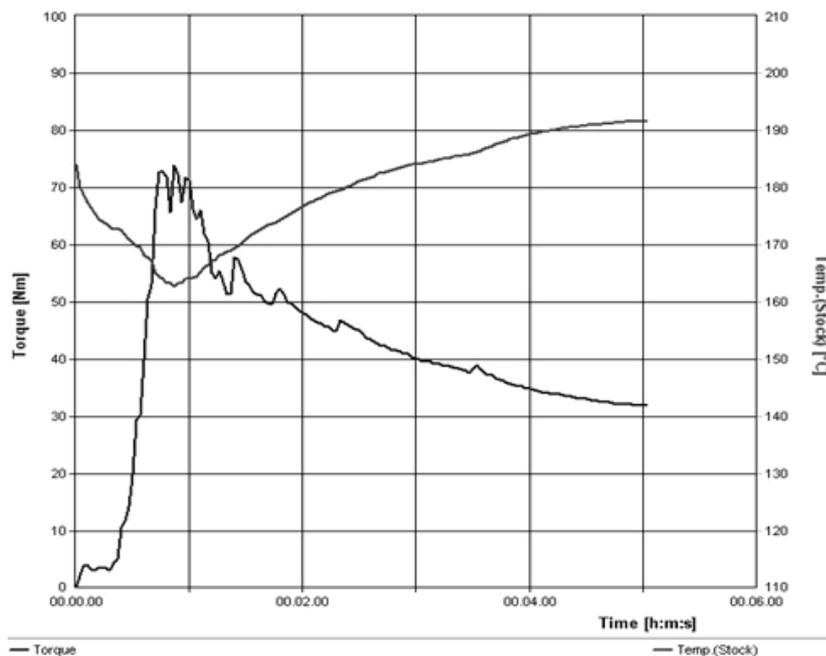


Figura 6.2: Plot dei parametri misurabili al plastografo Brabender®

L'andamento del grafico può essere analizzato dividendo lo stesso in due fasi. In un primo tempo vengono rilevati valori molto alti del momento torcente, dovuti agli sforzi di taglio applicati al materiale a temperatura relativamente bassa; in questa fase si ha la più alta trasmissione di questi sforzi. Successivamente, a causa dell'attrito di mescolamento, si nota un aumento della temperatura, che porta ad un calo della viscosità del materiale e quindi del momento torcente; in questa fase si avrà una minore trasmissione degli sforzi di taglio con minore viscosità del polimero.

## 6.2 Melt blending: estrusore bivate corotante

Il polimero, sottoforma di granuli (pellets) viene introdotto tramite tramoggia volumetrica o gravimetrica all'interno di una camera cilindrica riscaldante contenente una o due viti in rotazione; alla fine del sistema cilindro-vite il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce attraverso una piastra (filiera) dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico un'opportuna geometria trasversale. Il materiale viene successivamente raffreddato in un bagno di acqua freddo e ridotto nuovamente in pellets grazie ad un sistema di taglio posto di seguito al bagno. Un impianto di estrusione in generale può essere suddiviso in tre sottosistemi:

- *Sistema di alimentazione*: per alimentare il polimero all'interno dell'estrusore è normalmente sufficiente una tramoggia; nel caso si debbano dosare polveri sottili è più indicato l'uso di coclee. Sono previsti nel caso di necessità di miscelazione, come nel compounding di cariche in polvere e polimero, sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore al fine di garantire una precisione maggiore delle quantità di materiale.
- *Sistema estrusore*: è il complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene fuso e trasportato. Un sistema di resistenze garantisce il riscaldamento controllato dei diversi settori in cui questa zona è divisa: il loro numero può variare da poche unità a dieci o più. Il riscaldamento, controllabile via software, garantisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità. La geometria della vite, unitamente a quella del cilindro sono, come vedremo, fondamentali nel processo globale di estrusione e miscelazione del polimero.
- *Filiera*: rappresenta la parte terminale dell'estrusore, attraverso di essa il materiale fluisce allo stato fuso per venire poi raffreddato allo scopo di consolidare la massa polimerica in una precisa forma.

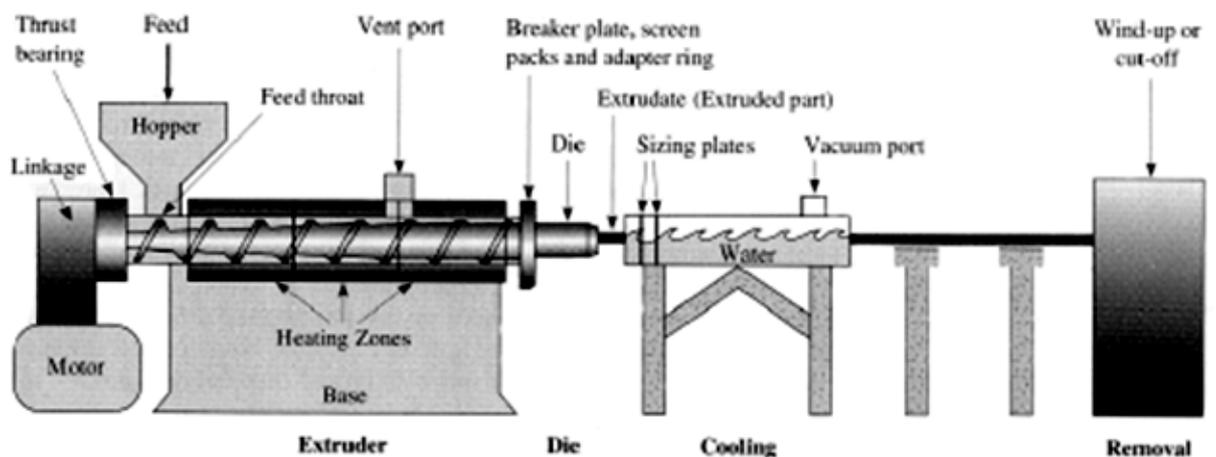
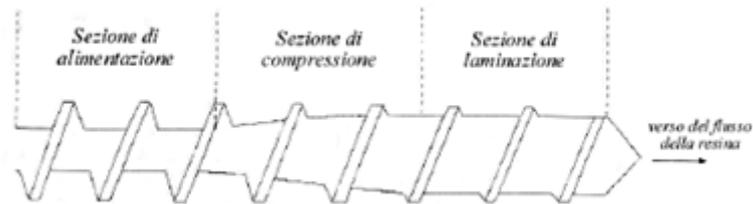


Figura 6.3: Schema di una tipica linea di estrusione

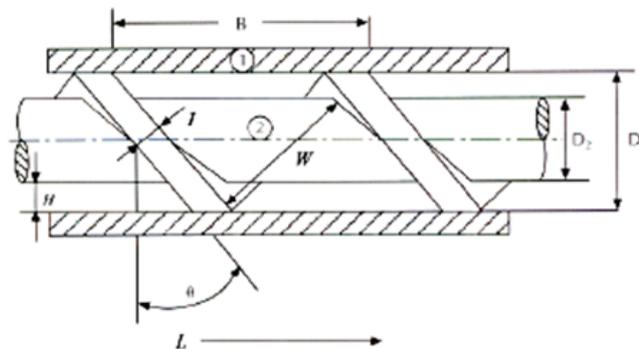
Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite, che assolve contemporaneamente a più funzioni: importante a riguardo è la geometria del profilo, che in maniera del tutto generale può essere suddivisa in tre zone (Figura 6.4).



**Figura 6.4:** Zone funzionali in cui può essere suddivisa una vite

Nella zona di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione o fusione: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale giunge gradualmente a fusione/rammollimento. Una volta completamente fuso il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la zona di alimentazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero.

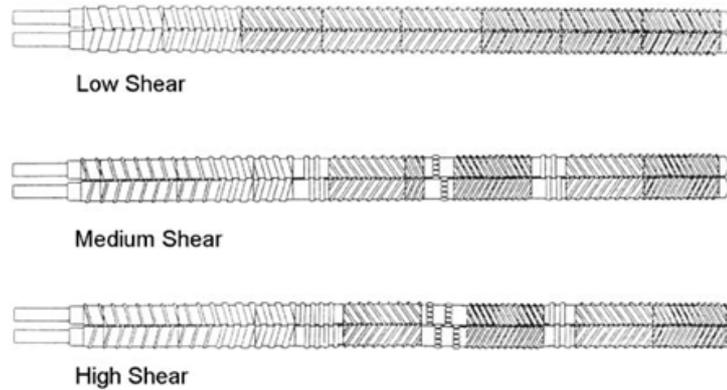
Le viti si differenziano le une dalle altre in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti una vite sono rappresentati graficamente in Figura 6.5.



**Figura 6.5:** Parametri geometrici caratteristici di una vite

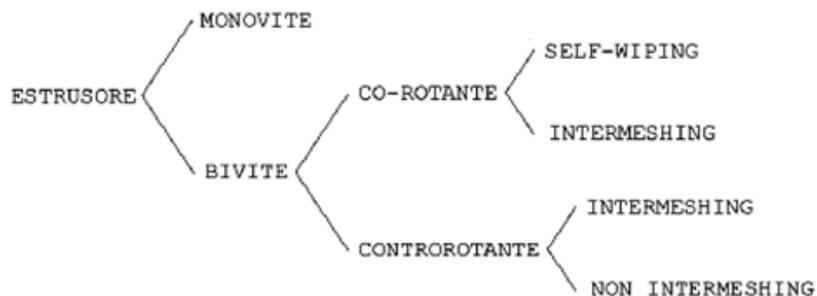
Il sistema cilindro-vite è caratterizzato dai seguenti parametri:  $B$ , passo della vite;  $W$ , distanza fra le ali della filettatura;  $L$ , lunghezza totale dell'estrusore;  $H$ , luce fra cilindro e vite (profondità del canale);  $\theta$ , angolo di inclinazione fra cilindro e filettatura;  $D_1$ , diametro della vite (tip to tip) e  $D_2$ , diametro d'origine. Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri ( $L/D$ ), ossia il rapporto fra la lunghezza totale della vite  $L$ , e il suo diametro esterno  $D_1$ ; esso fornisce una misura indicativa del numero di zone in cui è suddiviso l'apparato in termini di elementi di trasporto, miscelazione e pompaggio. Altro fattore importante in un sistema

estrusore è il rapporto di compressione  $H_D/H_m$  fra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.



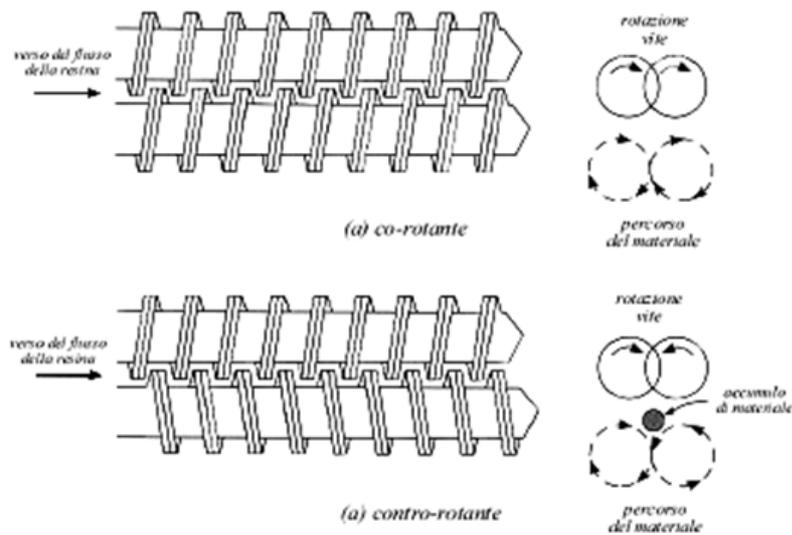
**Figura 6.6:** Viti modulari a diverse efficienze di mescolamento

Nella specifica applicazione del compounding, al fine di conseguire buoni esiti nella dispersione di additivi in fluidi polimerici, è necessario modulare opportunamente la vite in base al sistema in esame, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di regolarne la miscelazione. Una geometria della vite che permette un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio prevede la presenza di diversi elementi di miscelazione (kneaders) e retromiscelazione con il compito, rispettivamente, di mescolare radialmente il materiale ed aumentarne il tempo di residenza rallentandone il flusso(21). In Figura 6.6 vengono riportati alcuni esempi di viti modulari a diversa efficienza di mescolamento. Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero delle viti, senso di rotazione e geometria delle stesse:



**Figura 6.7:** classificazione degli estrusori

Nel compounding in generale ed in particolare nella sintesi di nanocompositi polimerici, il tipo di estrusore più adatto è il bivate co-rotante intermeshing, uno dei più impiegati industrialmente fra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante intermeshing.



**Figura 6.8:** Schema di estrusore bivate co-rotante (a) e contro-rotante (b)

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso 'a otto' attorno alle viti stesse, permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro, rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. Invece in sistemi a vite contro-rotante il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto sopra e sotto le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico agenti sul materiale molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto di sforzo di taglio complessivo è pertanto inferiore agli estrusori bivate co-rotanti e simile ai monovite: buona parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato attraverso il cilindro. L'estrusore bivate co-rotante garantisce inoltre maggiori tempi di residenza al materiale.

L'estrusore utilizzato nelle ricerche oggetto di questa trattazione è un modello Collin ZK25 con diametro viti di 25 mm, rapporto L/D paria a 24 diametri per una velocità massima di rotazione di 200rpm. E' altresì dotato di 5 fasce di riscaldamento esterno del cilindro, due coclee volumetriche di alimentazione e della possibilità di misurare tramite opportuni trasduttori i valori di temperatura e pressione del fuso alla filiera. In Figura 6.9 viene riportato il dettaglio della geometria delle viti modulari (21).

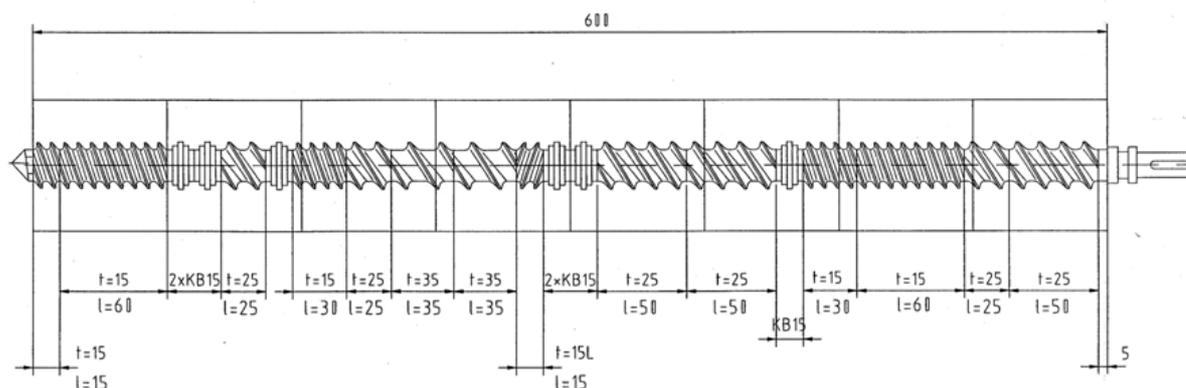


Figura 6.9: Profilo vite dell'estrusore Collin ZK25 utilizzato

### 6.3 Stampaggio a compressione

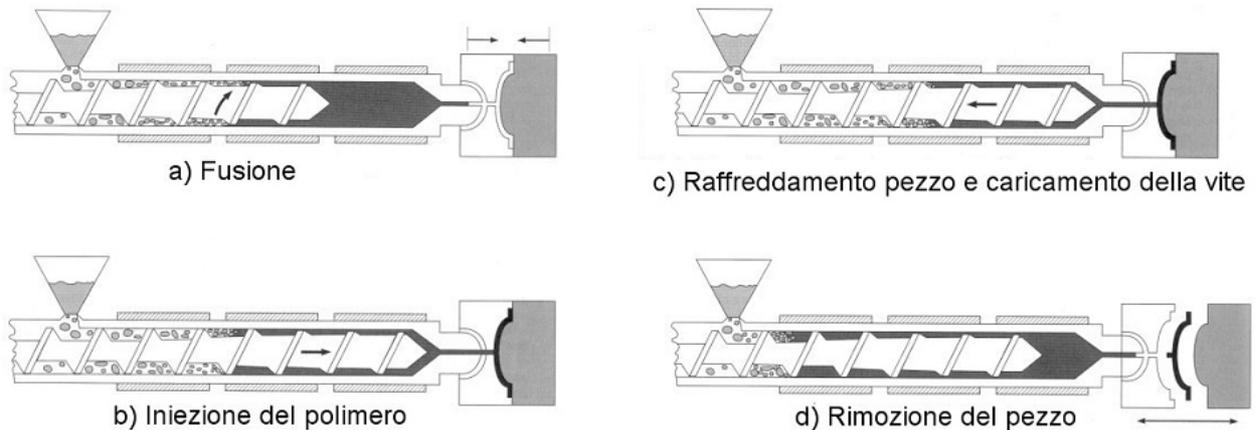
L'apparecchiatura Collin P200P consta di due piatti termostatabili fino a 300°C uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente. All'interno dei piatti della pressa vengono poste delle piastre metalliche (stampo) sagomate con il profilo voluto del provino.

### 6.4 Stampaggio ad iniezione

La macchina da iniezione è costituita da due parti principali: la zona di plastificazione e quella dello stampo (Figura 6.10). La parte destinata alla plastificazione (un sistema vite cilindro simile a quello descritto nel caso dell'estrusore) riscalda il polimero, inizialmente allo stato solido sottoforma di granuli (pellets), il quale viene fuso e iniettato ad elevate velocità all'interno dello stampo freddo grazie alla possibilità di movimento assiale della vite, che agisce da pistone.

Lo stampo è formato da due parti ancorate a due piastre di cui una è fissa e l'altra mobile così da rendere possibile la chiusura e l'apertura dello stampo per consentire di recuperare il manufatto. L'operazione di stampaggio non è stazionaria e deve essere necessariamente molto rapida per evitare che il fluido polimerico si raffreddi sino a diventare solido già durante il trasferimento dalla camera calda allo stampo. Il trasferimento si effettua attraverso canali di piccolo diametro (runner)

posti nello stampo. In essi si realizzano gradienti di velocità di taglio molto elevati: ciò è necessario in quanto la potenza in essi dissipata si converte in calore che riscalda il materiale fluente. Nonostante l'elevato rapporto superficie/volume dei runners che favorisce una rapida dispersione del calore, il materiale deve infatti riuscire a mantenersi sufficientemente caldo da giungere a riempire completamente lo stampo.



**Figura 6.10:** Ciclo di stampaggio per macchine da iniezione

In Figura 6.10 è descritto il ciclo di una macchina ad iniezione. Nel primo stadio (a), come nel caso dell'estrusore, si ha l'inserimento del materiale nel settore di alimentazione della vite attraverso la tramoggia.

A questo punto il materiale subisce il processo di fusione, conseguente all'azione meccanica di rotazione della vite e all'azione termica delle pareti riscaldate ad opportune temperature. Nel secondo stadio (b) si ha l'iniezione attraverso l'ugello nello stampo.

Essendo il materiale iniettato ad alta pressione, è presente una valvola di controllo (o di non ritorno) la quale evita che parte di materiale fuso rifluisca all'indietro. I parametri impostati in questo stadio (pressione di iniezione, quantità di materiale iniettato, contropressione di iniezione) sono fondamentali per l'ottenimento di un manufatto finale ben riempito.

Nel terzo (c) e quarto (d) stadio mentre la vite ritorna nella posizione iniziale il manufatto si raffredda e quindi una volta aperto lo stampo, grazie a degli estrattori, il manufatto viene rimosso dallo stampo. L'apparecchiatura utilizzata negli studi inerenti la discussione in oggetto è una pressa Arburg 320S con forza di chiusura massima dello stampo pari a 50 tonnellate.

## **Parte sperimentale**



## Capitolo 7 Materie prime per la produzione dei sistemi polimerici

### 7.1 Polistireni

Per lo studio di correlazioni tra le diverse proprietà del polimero e il relativo peso molecolare è necessario disporre di polistireni a Melt Flow Index diverso. In particolare sono stati utilizzati tre polistireni vergini di origine commerciale (INEOS NOVA, con caratteristiche note) e due di riciclo che richiedono caratterizzazione.

#### 7.1.1 Polistireni non lavorati

**Tabella 7.1:** proprietà fisiche del polistirene non lavorato con sigla INEOS NOVA EMPERA 156F (23)

<b>Physical properties</b> (typical values)				
<b>Property</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>	<b>Standard</b>	<b>Method</b>
Volume melt-flow rate MVR	<b>28</b>	cm <sup>3</sup> /10 min	ISO 1133	200 °C/5 kg
Vicat softening temperature VST	<b>101</b>	°C	ISO 306	B50/oil
Charpy impact strength at 23 °C	<b>5</b>	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	1eU
Tensile stress at break	<b>40</b>	MPa	ISO 527-2	50 mm/min
Nominal strain at break	<b>1.5</b>	%	ISO 527-2	50 mm/min
Tensile modulus	<b>3200</b>	MPa	ISO 527-2	1 mm/min
Flexural strength	<b>50</b>	MPa	ISO 178	2 mm/min
Ball indentation hardness H	<b>150</b>	N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039-1	358 N/30 s
Density	<b>1040</b>	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183	
Water absorption (after 24 h)	<b>&lt; 0.1</b>	%	ISO 62	
Temp. of deflection under load HDT/A	<b>90</b>	°C	ISO 75-2	1.8 MPa
Thermal conductivity	<b>0.16</b>	W/m·K	DIN 52 612	
Mean therm. coefficient of linear expansion	<b>0.8·10<sup>-4</sup></b>	K <sup>-1</sup>	DIN 53 752	(23 - 80) °C
Processing shrinkage	<b>0.4-0.6</b>	%	ISO 294-4	

**Tabella 7.2:** proprietà fisiche del polistirene non lavorato con sigla INEOS NOVA EMPERA 153F (23)

**Physical properties** (typical values)

Property	Value	Unit	Standard	Method
Volume melt-flow rate MVR	7.5	cm <sup>3</sup> /10 min	ISO 1133	200 °C/5 kg
Vicat softening temperature VST	101	°C	ISO 306	B50/oil
Charpy impact strength at 23 °C	8	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	1eU
Tensile stress at break	52	MPa	ISO 527-2	50 mm/min
Nominal strain at break	2	%	ISO 527-2	50 mm/min
Tensile modulus	3300	MPa	ISO 527-2	1 mm/min
Flexural strength	75	MPa	ISO 178	2 mm/min
Ball indentation hardness H	150	N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039-1	358 N/30 s
Density	1040	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183	
Water absorption (after 24 h)	< 0.1	%	ISO 62	
Temp. of deflection under load HDT/A	90	°C	ISO 75-2	1.8 MPa
Thermal conductivity	0.16	W/m·K	DIN 52 612	
Mean therm. coefficient of linear expansion	0.8·10 <sup>-4</sup>	K <sup>-1</sup>	DIN 53 752	(23 - 80)°C
Processing shrinkage	0.4-0.6	%	ISO 294-4	

**Tabella 7.3:** proprietà fisiche del polistirene non lavorato con sigla 251N INEOS NOVA EMPERA 153F (23)

**Physical properties** (typical values)

Property	Value	Unit	Standard	Method
Volume melt-flow rate MVR	2.4	cm <sup>3</sup> /10 min	ISO 1133	200 °C/5 kg
Vicat softening temperature VST	101	°C	ISO 306	B50/oil
Charpy impact strength at 23 °C	14	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	1eU
Tensile stress at break	55	MPa	ISO 527-2	50 mm/min
Nominal strain at break	3	%	ISO 527-2	50 mm/min
Tensile modulus	3300	MPa	ISO 527-2	1 mm/min
Flexural strength	100	MPa	ISO 178	2 mm/min
Ball indentation hardness H	150	N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039-1	358 N/30 s
Density	1040	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183	
Water absorption (after 24 h)	< 0.1	%	ISO 62	
Temp. of deflection under load HDT/A	90	°C	ISO 75-2	1.8 MPa
Thermal conductivity	0.16	W/m·K	DIN 52 612	
Mean therm. coefficient of linear expansion	0.8·10 <sup>-4</sup>	K <sup>-1</sup>	DIN 53 752	(23 - 80)°C
Processing shrinkage	0.4-0.6	%	ISO 294-4	

### 7.1.2 Polistireni di riciclo

I polistireni di riciclo forniti da Isochemicals derivano da precedenti lavorazioni per ritrasformare il polistirene espanso (EPS e XPS) in granulo. La fase di riciclo prevede la compattazione degli espansi allo scopo di degassare il materiale e facilitarne il trasporto. I bricchetti cilindrici così ottenuti devono essere macinati in mulino per poter sostenere la fase di estrusione.

I due polistireni di riciclo differiscono tra loro per la presenza o meno del ritardante di fiamma, analisi condotte in azienda hanno infatti rilevato concentrazioni di HBCD pari a 0,55% in peso.

## 7.2 Ritardanti di fiamma

Nel presente studio sono considerati sistemi polimerici a base polistirene in cui le caratteristiche di comportamento al fuoco sono ottenute grazie ad un masterbatch caratterizzato dalla seguente composizione:

**Tabella 7.4:** composizione del masterbatch ritardante alla fiamma

	Frazione ponderale (g/g <sub>tot</sub> )
Polistirene MFI 28	58.0%
Esabromociclododecano (HBCD)	40.0%
2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (dicumene)	2.0%

Si sfrutta l'azione antifiama del sistema HBCD/dicumene sia in fase gassosa, grazie all'acido bromidrico liberato dalla decomposizione del composto alifatico, sia in fase condensata con la scissione radicalica delle catene polimeriche ad opera dei radicali Br e la generazione di radicali forniti dal dicumene.

## 7.3 Nanoclay per compositi

### 7.3.1 Dellite 72t

Nanoclay che deriva da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un sale ammonico quaternario. Viene usata nei compositi con lo scopo di migliorare alcune proprietà fisiche, termiche e meccaniche della matrice polimerica. Nel caso esaminato si vuole vedere come l'argilla modificata agisca sul comportamento del fuoco del polistirene, focalizzando l'attenzione sulla reazione al fuoco del polimero.

Di seguito vengono indicate le caratteristiche principali del prodotto:

**Tabella 7.5:** dati fisici e chimici relativi alla Dellite72T (Laviosa Chimica Mineraria Spa) (24)

Dati fisici e chimici		
		<b>DELLITE<sup>®</sup> 72T</b>
Colore		biancastro
Umidità	[%]	3 (max)
Perdita alla calcinazione	[peso %]	36 – 38
Granulometria (a secco)	[ $\mu$ m]	7-9 (medio)
Granulometria dopo la dispersione	[Nm]	1x500 (medio)
Modificante		cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio
Peso specifico	[g/cc]	1,7
Densità apparente	[g/cc]	0,45

### 7.3.2 Dellite HPS

Nanoclay che deriva da una montmorillonite naturale altamente purificata, presenta gli stessi vantaggi della Dellite 72t; ma, come si nota in Tabella 7.6, tale argilla risulta priva di compatibilizzante.

**Tabella 7.6:** dati fisici e chimici relativi alla Dellite72T (Laviosa Chimica Mineraria Spa) (24)

Dati fisici e chimici		
		<b>DELLITE<sup>®</sup> HPS</b>
Colore		Biancastro
Umidità	[%]	4-8
Perdita alla calcinazione	[peso %]	4-6
Granulometria (a secco)	[ $\mu$ m]	7-9 (medio)
Granulometria dopo la dispersione	[nm]	1x500 (medio)
Capacità di scambio cationico	[meq/100g]	128
Peso specifico	[g/cc]	2,2
Densità apparente	[g/cc]	0,65

## Capitolo 8 Correlazione tra struttura e proprietà del polimero

Nel capitolo seguente verranno valutate e discusse le proprietà meccaniche, termiche e reologiche dei polistireni non lavorati e di riciclo caratterizzati da differenti pesi molecolari, al fine di poter correlare tali requisiti ai diversi valori di peso molecolare (a sua volta correlato all'indice di viscosità del fuso o MFI) relativi ad ogni polistirene.

### 8.1 Melt Flow Index

È opportuno evidenziare che nelle schede tecniche dei materiali, inserite nel capitolo precedente, sono indicati i valori di Volume Melt-flow Rate. Prestando attenzione alle unità di misura dei due indici si vede che MVR ( $\text{cm}^3/10\text{min}$ ) differisce da MFI ( $\text{g}/10\text{min}$ ) tramite la densità del materiale; se quest'ultima viene espressa in  $\text{g}/\text{cm}^3$ , il suo valore è prossimo a uno. Con ragionevole approssimazione si possono quindi associare i valori di MVR a MFI; inoltre, per semplicità di comunicazione, nei paragrafi a seguire le sigle dei diversi polistireni saranno sostituite dal relativo MFI.

Come anticipato l'obiettivo di questo capitolo è correlare le diverse proprietà al Melt Flow Index di ogni polistirene; è necessario quindi calcolare il valore di MFI associato ai due polistireni di riciclo secondo la norma ISO 1133.

In un Melt Flow Index tester il materiale è termostato ad una temperatura di  $200^\circ\text{C}$  e viene applicato su di esso un peso di massa pari a 5 kg. La misurazione della quantità fluita attraverso il capillare viene effettuata ogni 30 secondi; il valore di MFI viene poi calcolato con le dovute proporzioni rapportandolo a 10'. Le difficoltà riscontrate con il polistirene riciclato contenente antifiamma richiedono opportuni accorgimenti nella misurazione data la notevole fluidità del polimero. La Tabella 8.1 illustra i risultati ottenuti dalle prove effettuate:

**Tabella 8.1:** valori MFI secondo ISO1133

	<b>MFI (g/10min)</b>
<b>PS 156F</b>	30,6
<b>PSricicl senza FR</b>	16,7
<b>PS 153F</b>	7,8

Il polistirene in cui è presente l'additivo bromurato presenta fluidità troppo elevata per essere trattato secondo normativa, l'errore di misurazione commesso dall'operatore renderebbe il risultato poco attendibile. Si fornisce quindi al materiale una forza minore al fine di rallentare la velocità di scorrimento; applicando poi tale metodologia ad altri due polistireni di cui si conosca il valore di MFI ISO 1133. L'obiettivo di tale procedura è trovare il rapporto di proporzione per normalizzare il risultato della prova non normata (Tabella 8.2).

**Tabella 8.2:** valori MFI secondo ISO 1133 comparati a valori MFI non normati atti a caratterizzare il Melt Flow Index del PSricicl con FR

	<b>MFI-ISO 1133</b>	<b>MFI non normato</b>	<b>Rapporto di proporzione</b>
<b>PS MFI28.0</b>	30,6	3,4	8,9
<b>PSricicl senzaFR</b>	16,1	1,8	8,8
<b>PSricicl conFR</b>		9,4	

Noti i rapporti di proporzione si procede al calcolo di MFI associato al polistirene con antifiamma. Per la futura verifica delle correlazioni si è scelto di utilizzare i seguenti valori di MFI (Tabella 8.3):

**Tabella 8.3:** valori MFI secondo ISO 1133 utilizzati per la verifica delle correlazioni

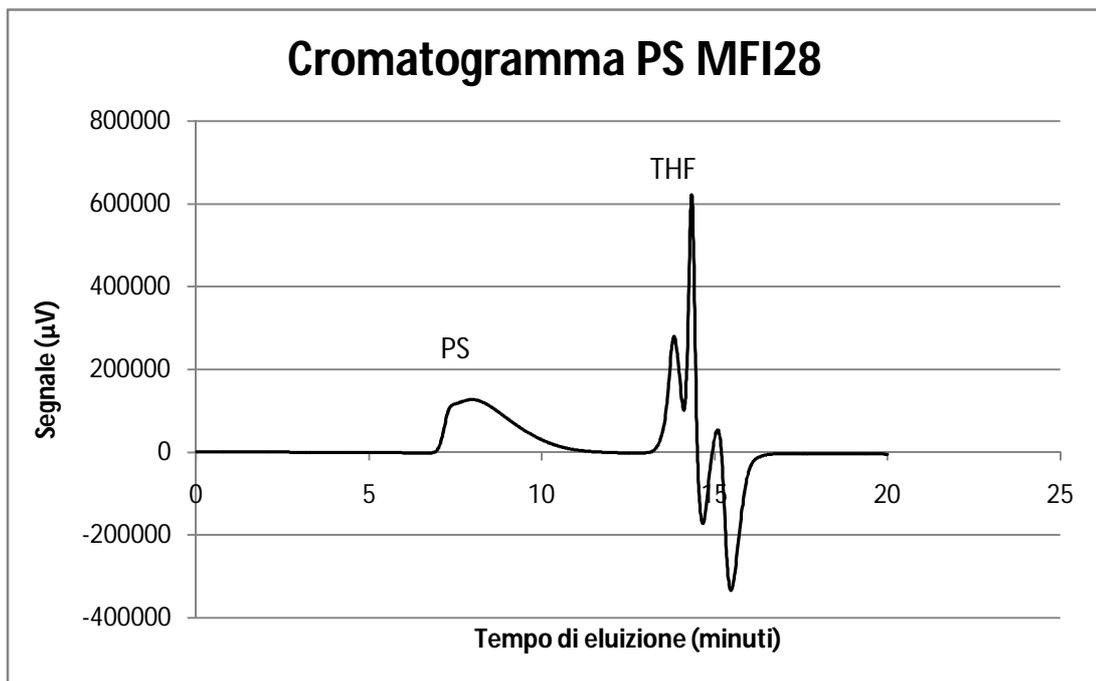
	<b>MFI (g/10min)</b>
<b>PS ricicl con FR</b>	82,9
<b>PS MFI28</b>	28,0
<b>PS ricicl senza FR</b>	16,1
<b>PS MFI7,5</b>	7,5
<b>PS MFI2,4</b>	2,4

## 8.2 Peso molecolare

### 8.2.1 Analisi GPC

I granuli dei tre diversi polistireni non lavorati a MFI 28, 7.5, 2.4 e dei due polistireni di riciclo vengono sciolti in THF in modo da ottenere cinque soluzioni a concentrazione nota pari a 2,0 g/L. Il sistema usato per l'analisi comprende una colonna di separazione Jordi con riempimento in divinilbenzene di lunghezza pari a 250 mm e diametro 10 mm, le cui particelle misurano 5  $\mu\text{m}$  con pori 10000Å di grandezza. Il range di separazione arriva fino a 1 milione di pesi molecolari. Le condizioni operative prevedono una temperatura di 40°C, una portata di 1 ml/min e una pressione pari a 27 kg/cm<sup>2</sup>.

La tecnica di analisi Gel Permeation Chromatography, permette di acquisire cinque cromatogrammi che differiscono tra loro in base a posizione e distribuzione del primo picco relativo al polistirene disciolto. Si riporta a titolo di esempio il cromatogramma ottenuto per il PS MFI28:



**Figura 8.1:** cromatogramma ottenuto dall'analisi di polistirene non lavorato MFI28

Com'è logico attendersi, da un rapido confronto dei grafici relativi ad ogni PS è possibile notare come ad un aumento del valore di MFI corrisponda un aumento del tempo di eluzione; polimeri caratterizzati da basso PM avranno picchi spostati verso tempi maggiori (Figura 8.2 e Figura 8.3):

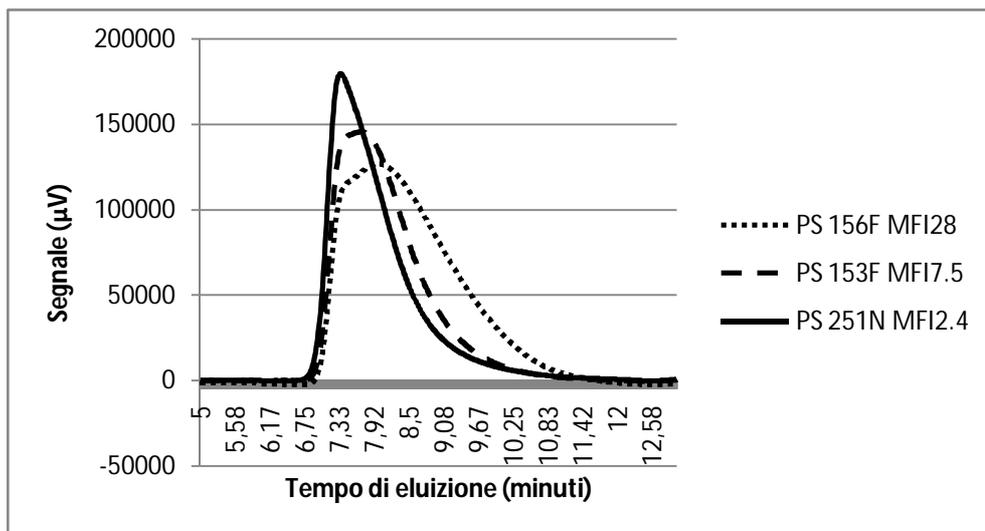


Figura 8.2: confronto tra cromatogrammi relativi a PS non lavorato con diverso MFI ricavati da analisi GPC

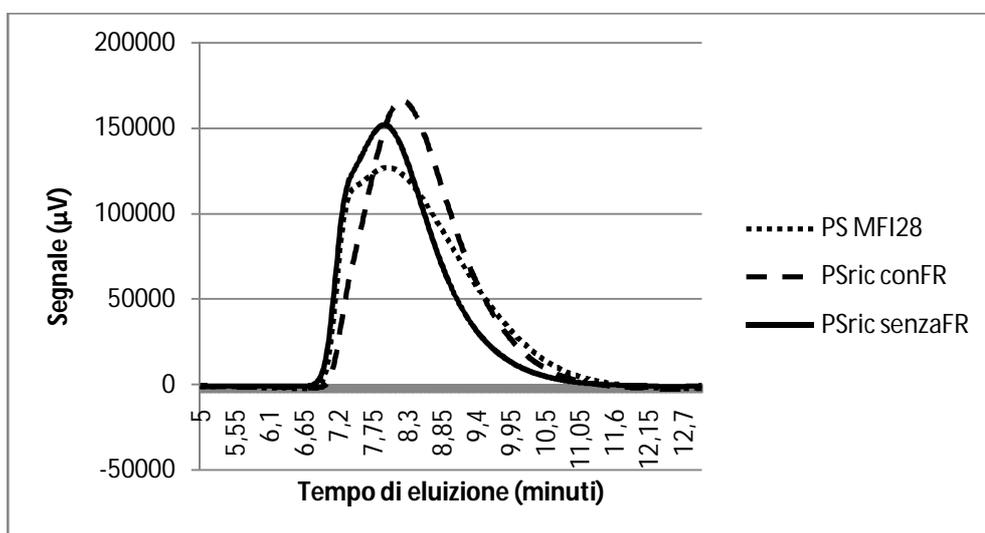


Figura 8.3: confronto tra cromatogrammi relativi a PS MFI28 e PS di riciclo con e senza antifiamma ricavati da analisi GPC

### 8.2.2 Calcolo del peso molecolare

Com'è noto il tempo di eluizione è legato alla dimensione delle macromolecole, è possibile quindi associare il PM delle catene polimeriche al tempo di rilevazione.

Mediante standard di PS monodisperso e di peso molecolare noto è possibile tracciare la retta di taratura di Figura 8.4:

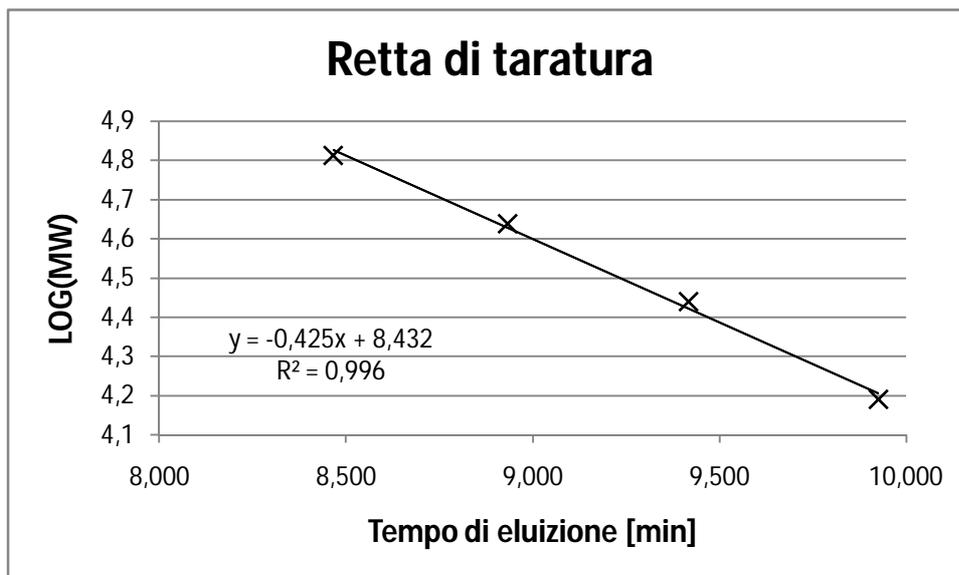


Figura 8.4: retta di taratura tracciata mediante analisi GPC su standard di PS monodisperso(25)

Disponendo del tempo di eluizione di macromolecole di PS si sfrutta l'equazione della retta di taratura ricavata per calcolare la distribuzione e il valore medio del peso molecolare.

Si deve far notare che la colonna cromatografica a disposizione permette la separazione di un'ampia scala di pesi molecolari, questo però penalizza l'efficienza con cui le macromolecole vengono separate pregiudicando l'affidabilità dei dati. Si è deciso allora di non considerare le analisi eseguite su standard di peso molecolare inferiore a 10000 kg/kmol dove l'errore di misurazione non fosse accettabile.

Con l'ausilio del software OriginPro è possibile suddividere l'area sottesa dalla curva in porzioni infinitesimali, ad ognuna di queste corrisponde un tempo di eluizione definito. L'estensione di tali sottoaree rispetto a quella totale rappresenta la frazione numerica di macromolecole aventi lo stesso peso molecolare.

Moltiplicando la frazione numerica di macromolecole per il PM associato e sommando ogni singolo contributo si determina il peso molecolare medio del polistirene analizzato.

Tabella 8.4: valori PM ricavati per ogni PS analizzato

	Peso Molecolare[kg/kmol]	MFI[g/10min]
<b>PS ricicl con FR</b>	84898	82,9
<b>PS MFI28</b>	92147	28,0
<b>PS ricicl senza FR</b>	116142	16,1
<b>PS MFI7,5</b>	119551	7,5
<b>PS MFI2,4</b>	138768	2,4

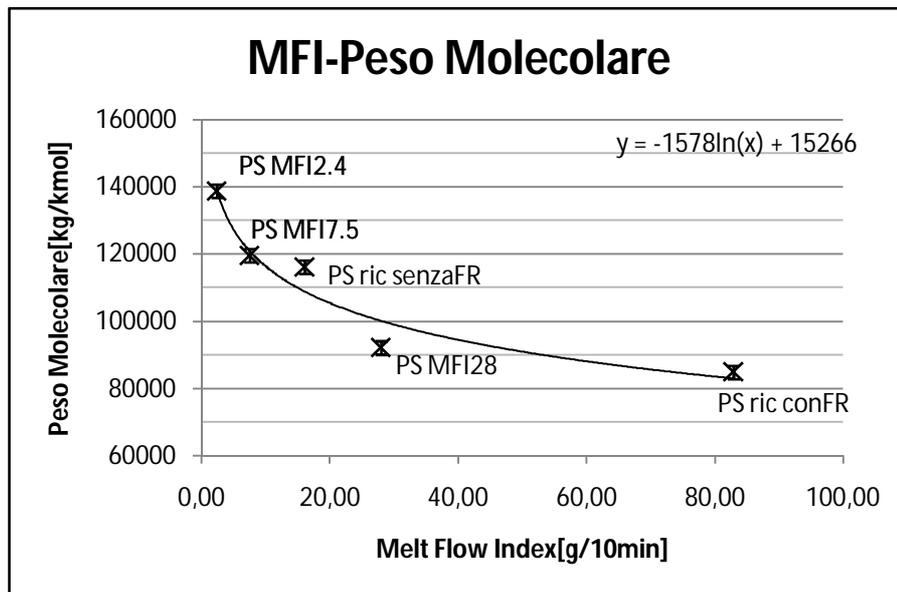


Figura 8.5: confronto tra Peso Molecolare e MFI calcolato secondo normativa ISO 1133

L'errore associato ad ogni valore di peso molecolare viene calcolato sulla base del tempo di eluizione. L'uscita delle catene polimeriche a diversa lunghezza può essere in anticipo o in ritardo di 0.02 minuti(25), in base a questo valore è possibile calcolare l'errore commesso nella valutazione del peso molecolare medio pari a 2000 kg/kmol.

Dal grafico di Figura 8.5 è possibile constatare che la linea di tendenza che approssima in modo adeguato l'andamento del peso molecolare in funzione della variazione di MFI è di tipo logaritmico.

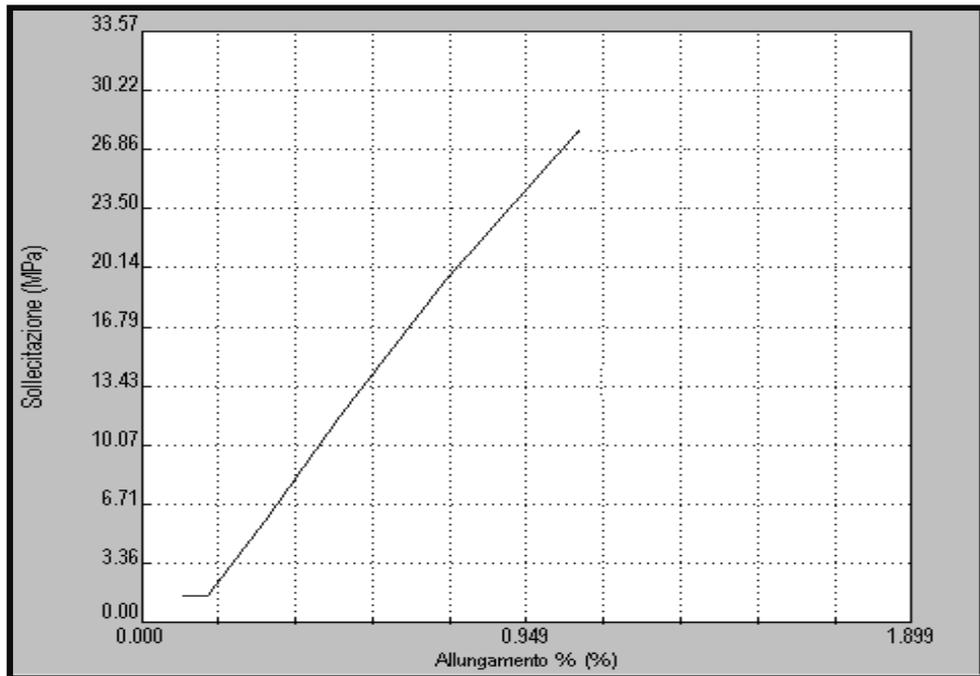
## 8.3 Proprietà meccaniche

In questo paragrafo vengono analizzati i valori di modulo elastico, sforzo ed allungamento percentuale a rottura dei diversi polistireni al fine di esaminare come il valore medio e la distribuzione del peso molecolare, nonché la presenza di additivi antifiama, possano influire sulle proprietà meccaniche dei polimeri.

### 8.3.1 Prove a trazione

I provini di polistirene ottenuti dallo stampaggio ad iniezione vengono sottoposti a trazione secondo ISO 527-2 tramite l'applicazione di una forza uniaxiale, misurando a intervalli di tempo costanti

l'allungamento del campione. Nel caso di prove a trazione la valutazione del modulo elastico e dello sforzo di rottura viene eseguita in due fasi successive. Nella prima si ha la deformazione in campo elastico, allo scopo di ricavare il modulo di Young (o modulo elastico); la seconda prevede invece maggiori velocità di deformazione e porta alla rottura del provino (Figura 8.6) al fine di misurare i valori massimi di sforzo ed allungamento.



**Figura 8.6:** diagramma  $\sigma$ - $\epsilon$  che mette in evidenza il comportamento meccanico fragile del polistirene

Le prove effettuate al dinamometro hanno portato ai risultati di Figura 8.7; per mettere in evidenza la dipendenza delle proprietà meccaniche con le dimensioni delle macromolecole si è scelto di rappresentare l'andamento del valore di  $E$ ,  $\sigma_{ir}$  e  $\epsilon_{ir}$  contro il relativo MFI:

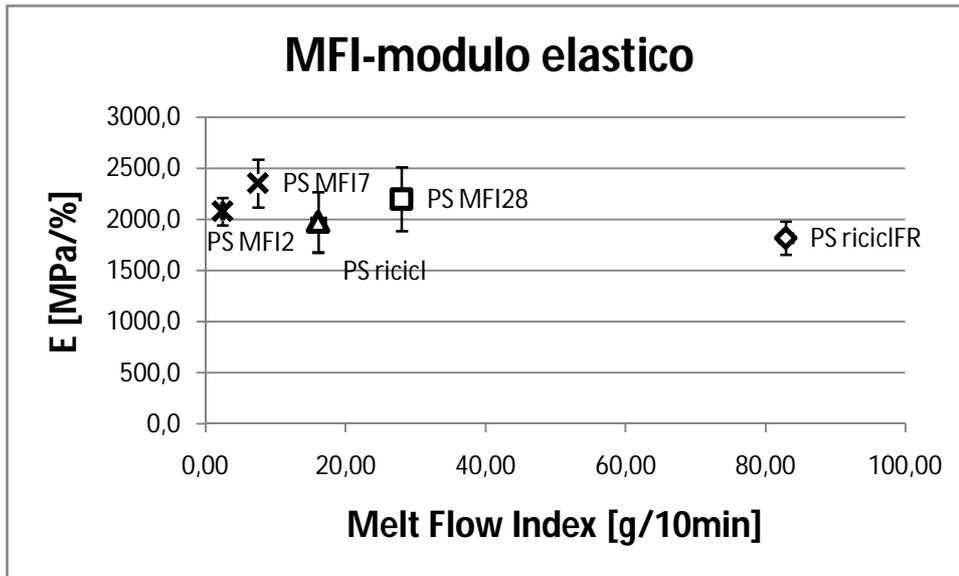


Figura 8.7: andamento del modulo elastico E (trazione) al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

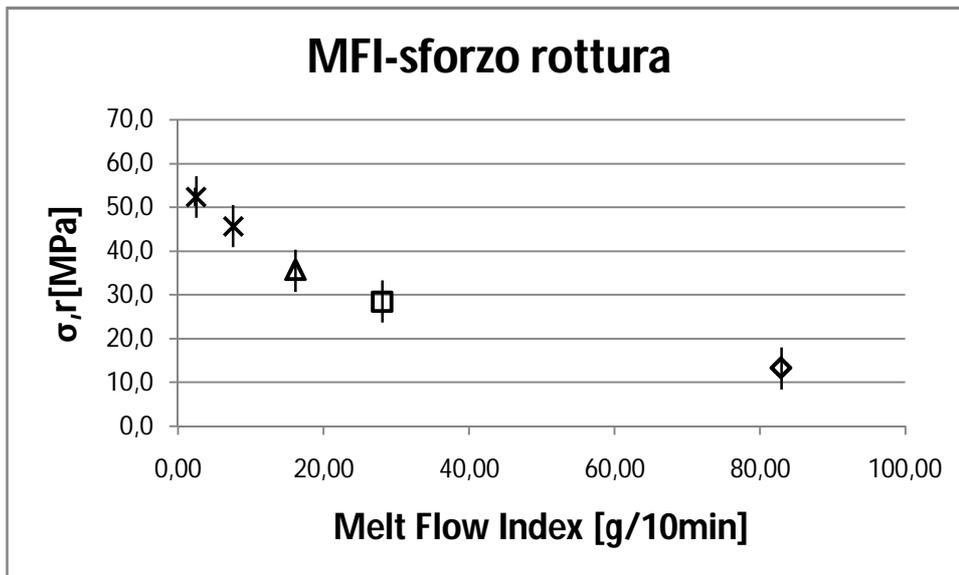
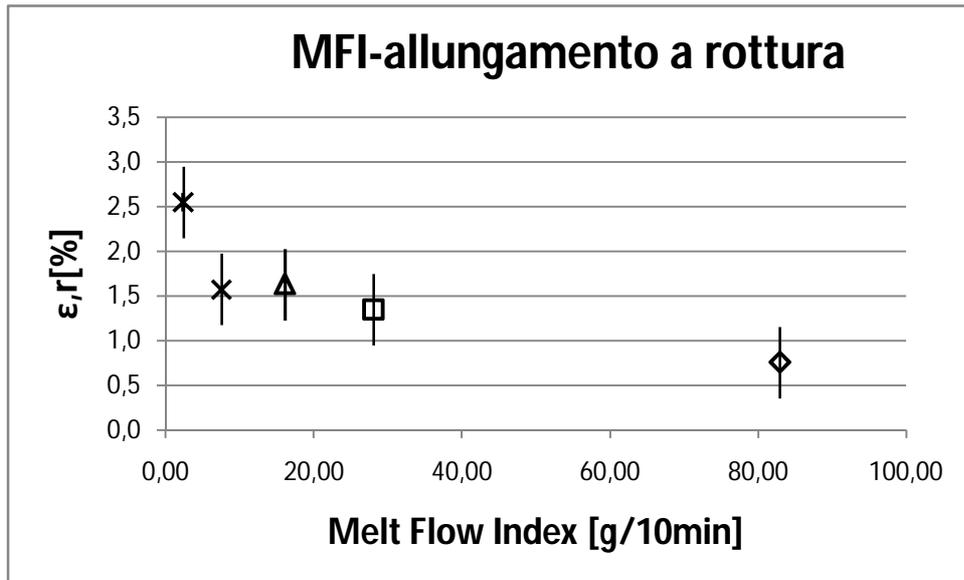


Figura 8.8: andamento dello sforzo di rottura  $\sigma_r$  (trazione) al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene



**Figura 8.9:** andamento dell'allungamento a rottura  $\epsilon_{r}$  (trazione) al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

Osservando Figura 8.8 e Figura 8.9 è ragionevole affermare che la lunghezza delle macromolecole influisce su  $\sigma_{r}$  e  $\epsilon_{r}$ ; all'aumentare del MFI (inversamente proporzionale la PM) si nota infatti la diminuzione dello sforzo e dell'allungamento a rottura del provino. Si deve sottolineare anche il fatto che la scarsa resistenza a rottura del polistirene di riciclo contenente ritardante di fiamma viene ulteriormente abbassata dalla presenza di tale additivo. Dal grafico di Figura 8.7, invece, tenuto conto dell'errore associato ai risultati non risulta possibile trovare una correlazione tra la variazione del modulo elastico e il relativo valore di MFI.

### 8.3.2 Prove a flessione

I provini sottoposti alla prova di flessione secondo ISO 178, il cui procedimento è già stato discusso nel paragrafo 5.2, hanno permesso di ottenere i grafici di Figura 8.10, Figura 8.11 e Figura 8.12. Come per i dati acquisiti nei test a trazione, anche questi valori vengono diagrammati tenendo in considerazione i relativi MFI associati ai diversi polistireni:

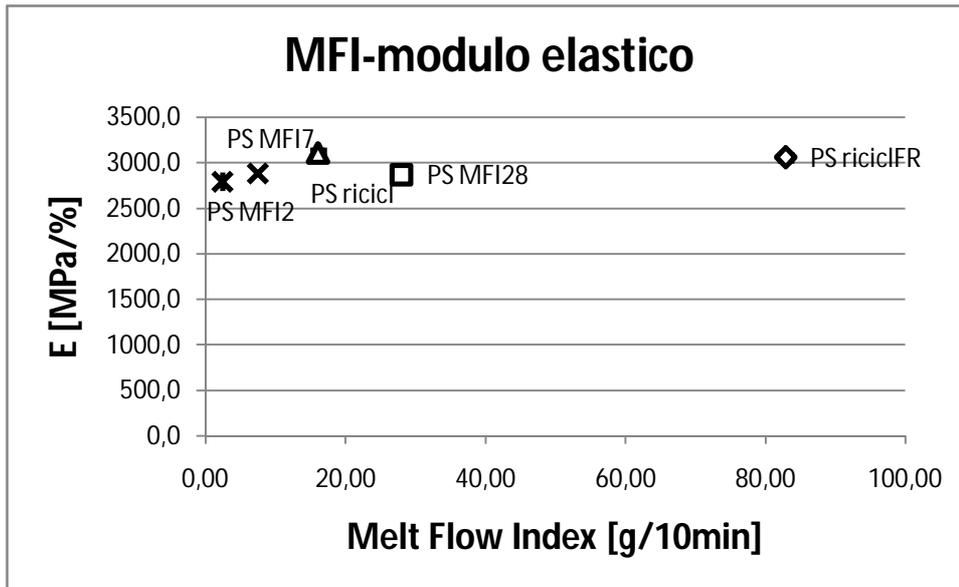


Figura 8.10: andamento del modulo elastico E (flessione) al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

Dal grafico sopra presentato relativo alla variazione del modulo elastico rispetto al valore di MFI è ragionevole pensare che gli stress termomeccanici subiti dal materiale durante le fasi di riciclo possano conferire al polimero una maggiore rigidità con conseguente aumento del valore di E. Data però la disomogeneità dei provini ottenuti da polistirene riciclato tale deduzione rimane comunque un'ipotesi da approfondire.

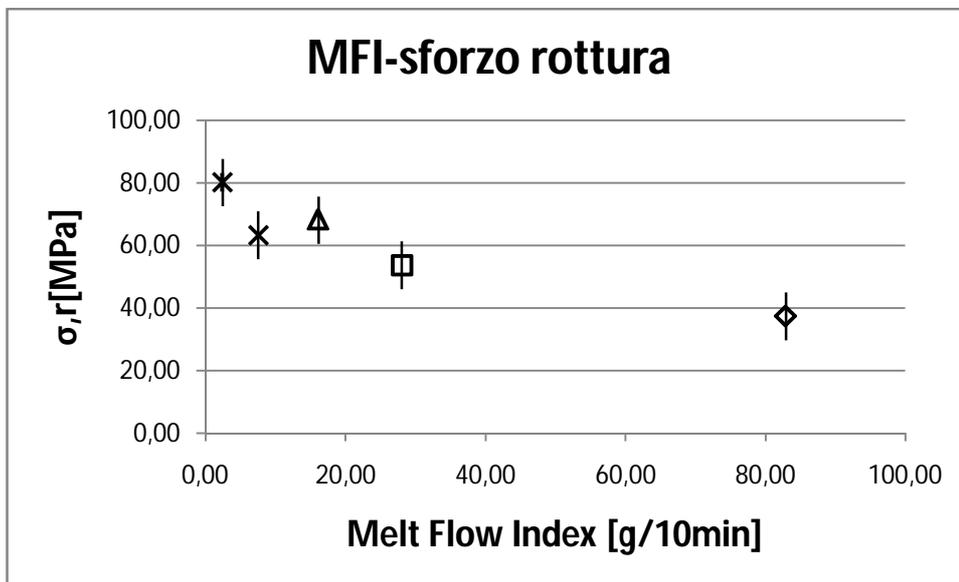


Figura 8.11: andamento dello sforzo di rottura  $\sigma_r$  (flessione) al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

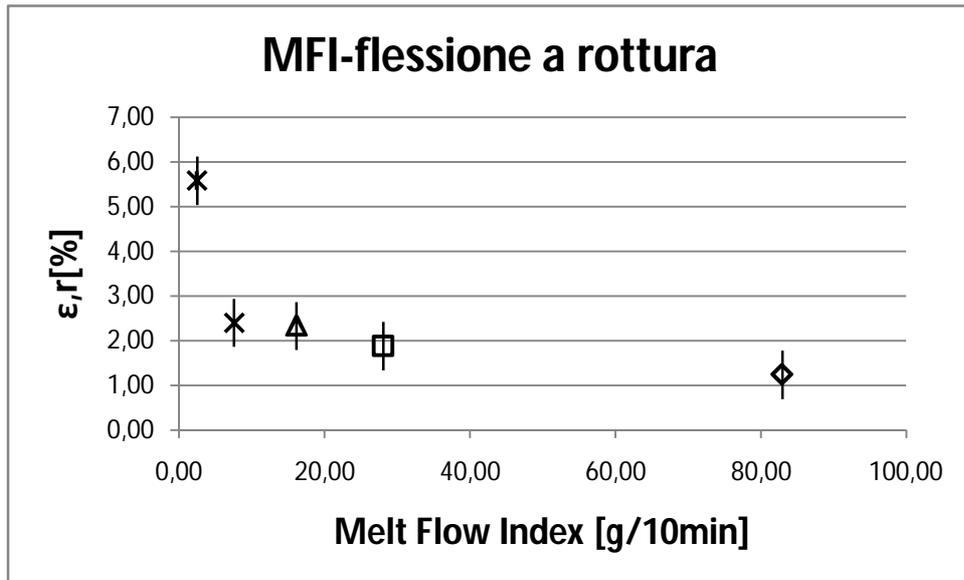


Figura 8.12: andamento della flessione a rottura di  $\epsilon_r$  al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

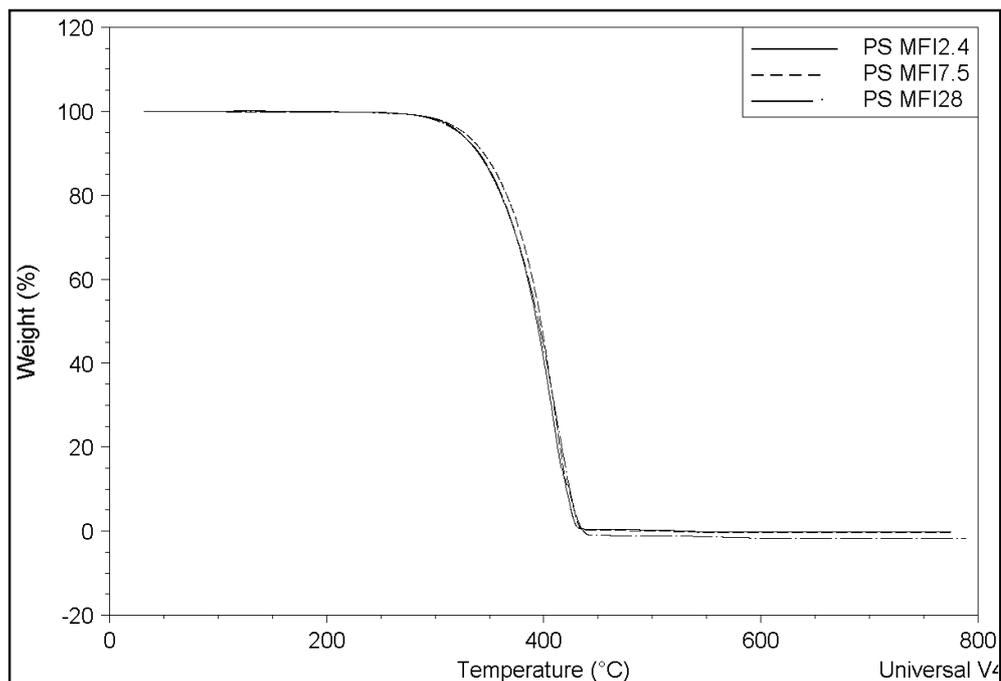
Gli andamenti dello sforzo e della flessione a rottura in relazione alla variazione di MFI di Figura 8.11 e Figura 8.12 confermano i risultati acquisiti nelle prove a trazione.

## 8.4 Proprietà termiche

L'obiettivo di questo paragrafo è evidenziare le caratteristiche termiche del polistirene con le diverse metodologie di analisi termica a disposizione con l'obiettivo di verificare la dipendenza di queste proprietà rispetto alla lunghezza delle catene polimeriche.

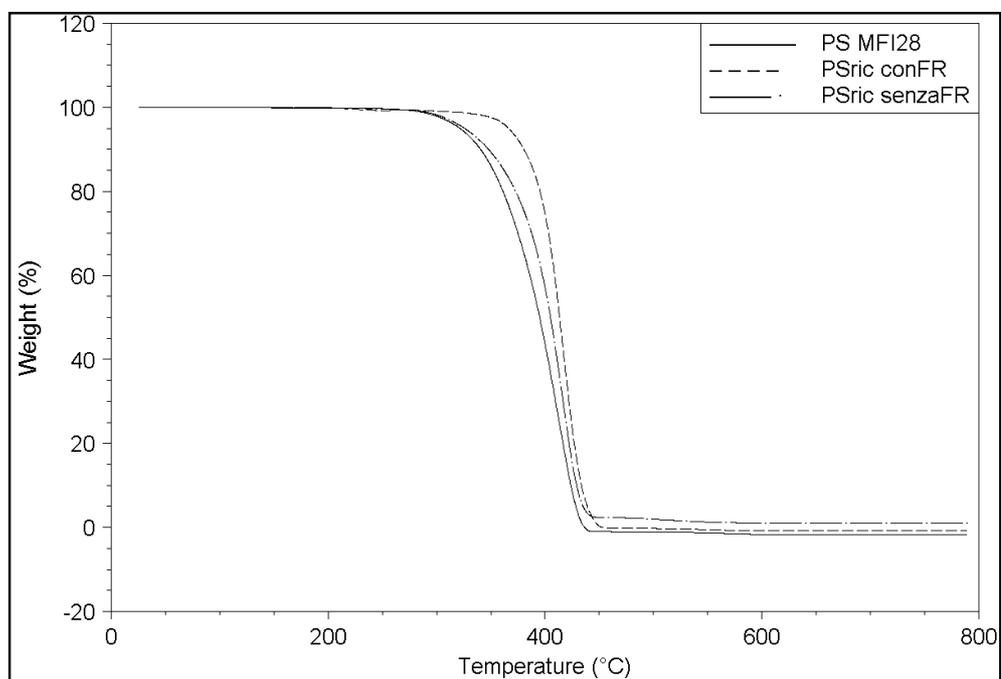
### 8.4.1 Analisi TGA

Sono state eseguite analisi TGA in condizioni termo-ossidative, in rampa di temperatura con velocità di riscaldamento pari a 20°C/min a partire da temperatura ambiente con limite fissato a 800°C. Lo scopo di tali analisi è verificare la temperatura di degradazione dei diversi polistireni a disposizione, mettendo in luce le differenze che intercorrono tra polistireni non lavorati e di riciclo.



**Figura 8.13:** TGA in condizioni ossidative relative ai polistireni non lavorati con MFI diverso

Analisi termogravimetriche confermano che il valore del peso molecolare non influisce sulla temperatura di degradazione; da Figura 8.13 si nota infatti che i diversi polistireni non lavorati presentano la stessa temperatura di degradazione.



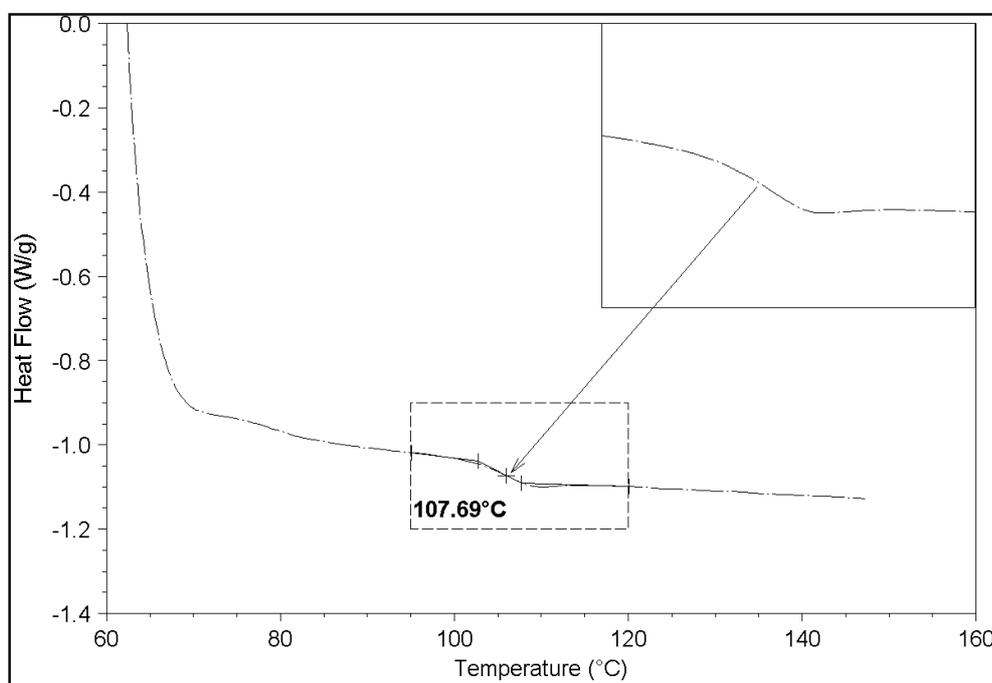
**Figura 8.14:** TGA in condizioni ossidative relative al polistirene non lavorato con MFI 28 e i due polistireni di riciclo con e senza antifiama

La Figura 8.14 dimostra che i due polistireni di riciclo presentano caratteristiche di resistenza termica diverse dai non lavorati. Nel caso del riciclato senza antifiamma il lieve incremento di stabilità può essere giustificato da parziale reticolazione del materiale in seguito a stress termomeccanici subiti dal materiale nelle fasi di riciclo(26); tale aspetto verrà trattato più approfonditamente nel prossimo capitolo.

La causa che provoca aumento di stabilità del riciclato con antifiamma è imputabile invece alla presenza all'additivo bromurato; tale agente, infatti, quando il campione viene sottoposto ad alta temperatura, catalizza reazioni di ossidazione che portano alla formazione di uno strato superficiale protettivo(27).

### 8.4.2 Analisi DSC

Il polistirene è un polimero amorfo con temperatura di transizione vetrosa attorno ai 110°C, l'obiettivo delle analisi DSC eseguite sui diversi polistireni è verificare l'influenza del peso molecolare su tale temperatura. Dati acquisiti da DSC, il cui funzionamento è già stato spiegato nel paragrafo 5.3.1, forniscono il grafico di Figura 8.15; si focalizza l'attenzione sul "gradino" presente nel secondo riscaldamento che corrisponde alla transizione da stato amorfo-vetroso ad amorfo-gommoso.



**Figura 8.15:** variazione del flusso di calore fornito al campione di PS ricicl senzaFR in funzione della temperatura relativo al secondo riscaldamento

I risultati ottenuti sono illustrati in Tabella 8.1; analogamente al comportamento meccanico discusso nei paragrafi precedenti, si vuole verificare che esista una dipendenza tra peso molecolare e temperatura di transizione vetrosa.

**Tabella 8.5:** valori di  $T_g$  associati ai diversi polistireni analizzati mediante tecnica DSC

	<b><math>T_g(^{\circ}\text{C})</math></b>
<b>PS Brohlburg</b>	103,06
<b>PS 156F</b>	106,89
<b>PS Massifond</b>	107,69
<b>PS 153F</b>	109,09
<b>PS 251N</b>	110,78

Osservando il grafico di Figura 8.16 è possibile affermare che l'aumento della lunghezza delle macromolecole provoca un aumento del valore di temperatura di transizione. In accordo col fatto che polistireni con basso peso molecolare possiedono un numero elevato di terminali di catena con maggiore volume libero a disposizione. Quindi moti rotazionali cooperativi, associati a  $T_g$ , possono avvenire a temperature inferiori.

Dal calcolo dell'errore associato ai risultati, visibile nel grafico di Figura 8.16, analisi in DSC effettuate tramite non so forniscono misure di  $T_g$  in modo preciso e accurato.

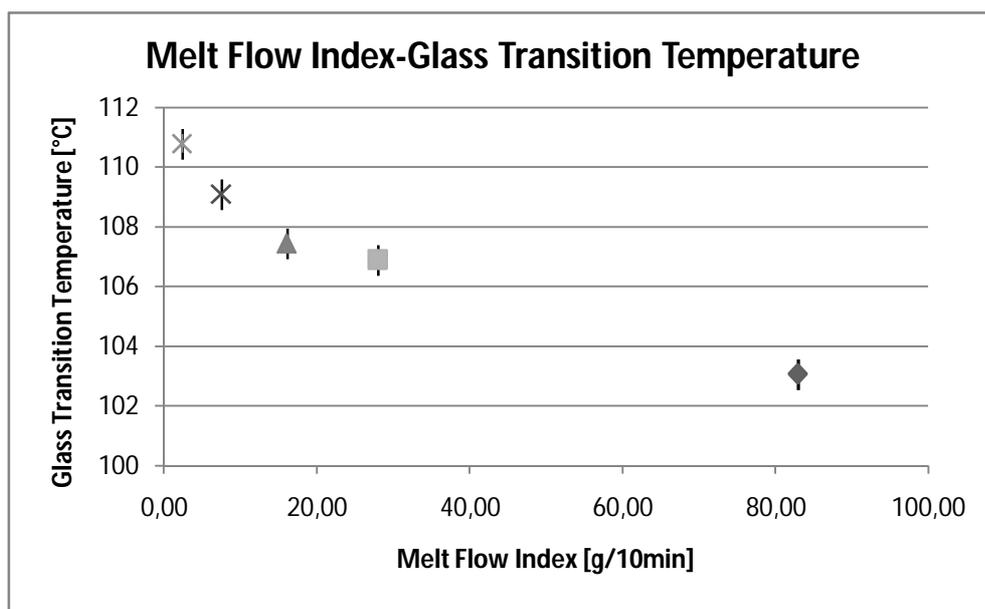


Figura 8.16: andamento della temperatura di transizione vetrosa al variare del valore di MFI associato ai vari tipi di polistirene

### 8.4.3 Analisi DMA

Il campione di polistirene viene posto in single cantilever nel quale viene sollecitato con frequenza costante di 1,0 Hz in rampa di temperatura con velocità di riscaldamento pari a 3°C/min fino a 150°C. L'obiettivo è verificare l'andamento del modulo di perdita in funzione della temperatura per i polistireni non lavorati e di riciclo (Figura 8.17).

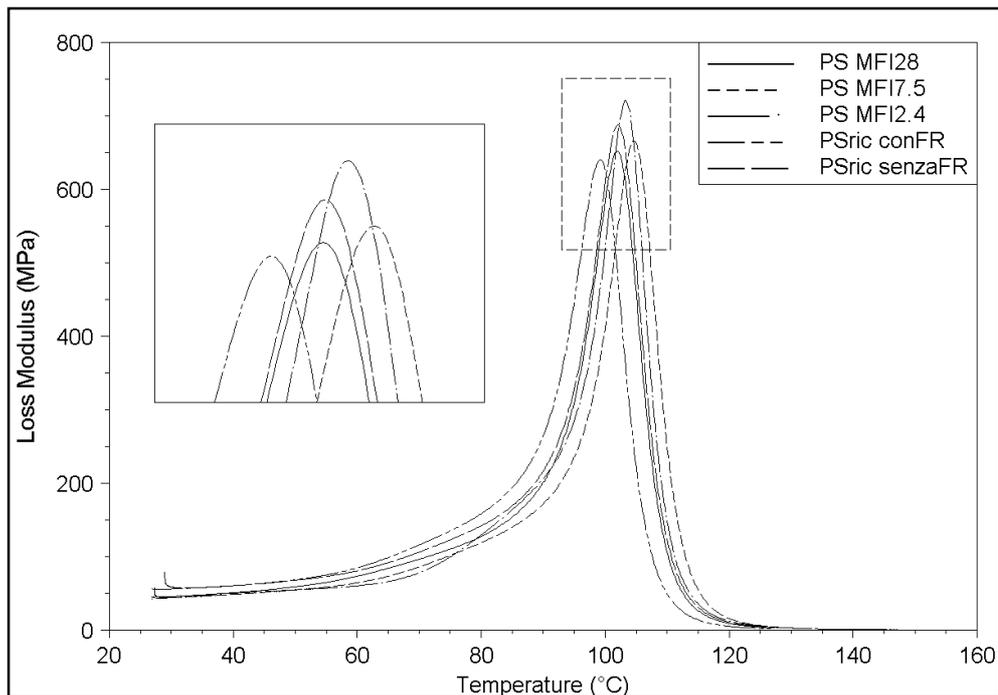


Figura 8.17: andamento modulo di perdita in funzione della temperatura (DMA)

Il modulo di perdita presenta un massimo legato alla temperatura di transizione da stato vetroso a gommoso. Il picco si presenta quando il sistema è in risonanza, cioè la frequenza con la quale è sollecitato il provino è pari alla frequenza dei moti rotazionali delle catene. Maggiore è la lunghezza delle macromolecole e maggiore deve essere l'energia fornita a queste affinché la frequenza della oscillazioni in catena eguagli quella imposta al provino. I risultati esposti in Figura 8.17 confermano la correlazione MFI-Tg già discussa nel precedente paragrafo, al diminuire di MFI la temperatura di transizione vetrosa aumenta.

## 8.5 Proprietà reologiche

Sfruttando il reometro presente in laboratorio, il cui funzionamento è già stato discusso nel paragrafo 5.1.4, è possibile ottenere il grafico di Figura 8.18 in cui la viscosità del fuso polimerico viene diagrammata con la velocità di deformazione (shear rate). I polimeri, com'è noto, hanno comportamento pseudoplastico e per tale motivo la viscosità diminuisce all'aumentare della forza applicata. L'obiettivo delle analisi effettuate è vedere come il MFI influisca sulla reologia dei diversi polistireni a disposizione.

La Tabella 8.6 indica le temperature delle diverse zone del reometro, i valori limite di velocità di rotazione analizzati ed i parametri del capillare:

Tabella 8.6: parametri reometro e capillare

Parametri reometro				Parametri capillare	
T1	150	Shear rate min	5	Diametro	1,2
T2	190	Shear rate max	100		
T3	190	n dati per punto	15		
T4	200	n punti	5		

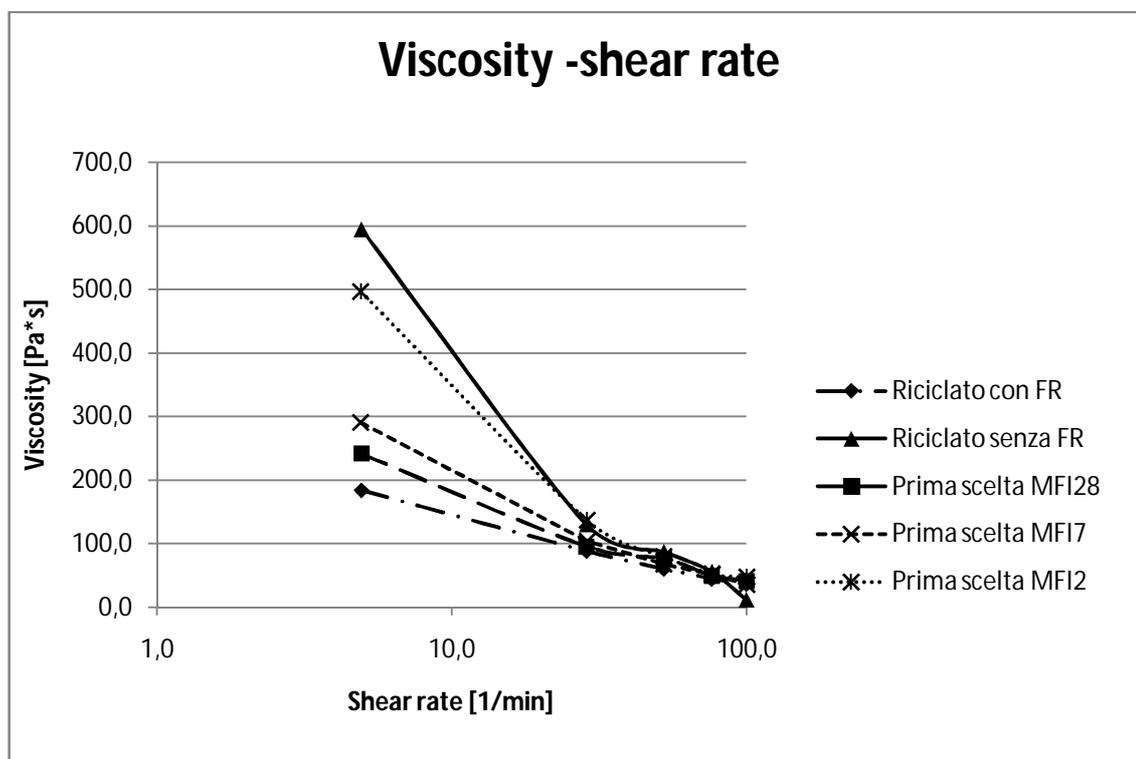


Figura 8.18: viscosità in funzione della velocità di scorrimento da prove reologiche eseguite sui cinque diversi polistireni

Per velocità di rotazione minore di  $50 \text{ min}^{-1}$  è ragionevole affermare che la viscosità del fuso polimerico aumenta con l'incremento del peso molecolare e della presenza di reticolazioni (28). Al di sopra di tale velocità non è più possibile distinguere le curve dei diversi materiali; lo scorrimento delle macromolecole troppo elevato rende non discretizzabile il comportamento reologico delle macromolecole con diverso peso molecolare.

Tenendo presente la Tabella 8.4 sarebbe logico attendersi che la curva reologica più alta appartenesse al polimero con peso molecolare maggiore; ma com'è già stato precedentemente accennato al paragrafo 8.4.1 i trattamenti subiti dal materiale di riciclo possono aver indotto parziale

reticolazione al polimero. Tale fenomeno può essere la causa della maggiore viscosità del polistirene senza antifiamma rispetto al polistirene con più alto peso molecolare.

## **Capitolo 9 Valutazione degli effetti provocati da stress termomeccanici**

Il seguente capitolo vuole mettere in luce gli effetti dovuti a stress termomeccanici che il polistirene può subire durante le fasi di riciclo nel passaggio da scarto di lavorazione EPS a pellet GPPS. Per raggiungere quest'obiettivo è necessario, a partire da un prodotto a caratteristiche note, sottoporre lo stesso a trattamenti termomeccanici di durata ed intensità crescenti per poi svolgere analisi termogravimetriche in atmosfera ossidante al fine di verificare la variazione della stabilità termica. Inoltre, mediante tecnica Gel Permeation Chromatography è possibile risalire alla variazione della distribuzione dei pesi molecolari.

### **9.1 Preparazione dei campioni di analisi**

Per simulare gli stress termomeccanici che il materiale subisce durante il riciclo viene effettuata una simulazione delle condizioni di processo mediante plastografo Brabender®. Nel medesimo vengono inseriti circa 45 grammi di polimero in granuli. Per acquisire i campioni da sottoporre ad analisi, i parametri fissati nel plastografo devono corrispondere alle condizioni in cui il polistirene viene lavorato a livello industriale. Per tale motivo la velocità delle coclee rotanti viene impostata a 50 rpm e le due temperature limite fissate a 170°C e 200°C, in modo da ottenere una finestra di condizioni. Il polimero viene miscelato per tempi definiti pari a 5, 10 e 15 minuti; se si considera che l'analisi viene condotta su un polistirene non lavorato (PS MFI28) e su i due polistireni di riciclo, saranno ottenuti 18 campioni diversi.

### **9.2 Analisi dei campioni mediante TGA**

Per verificare gli effetti di stress termomeccanici sulla stabilità del polimero è necessario ricorrere ad analisi termogravimetriche. Vengono ora riportati e discussi i risultati ottenuti:

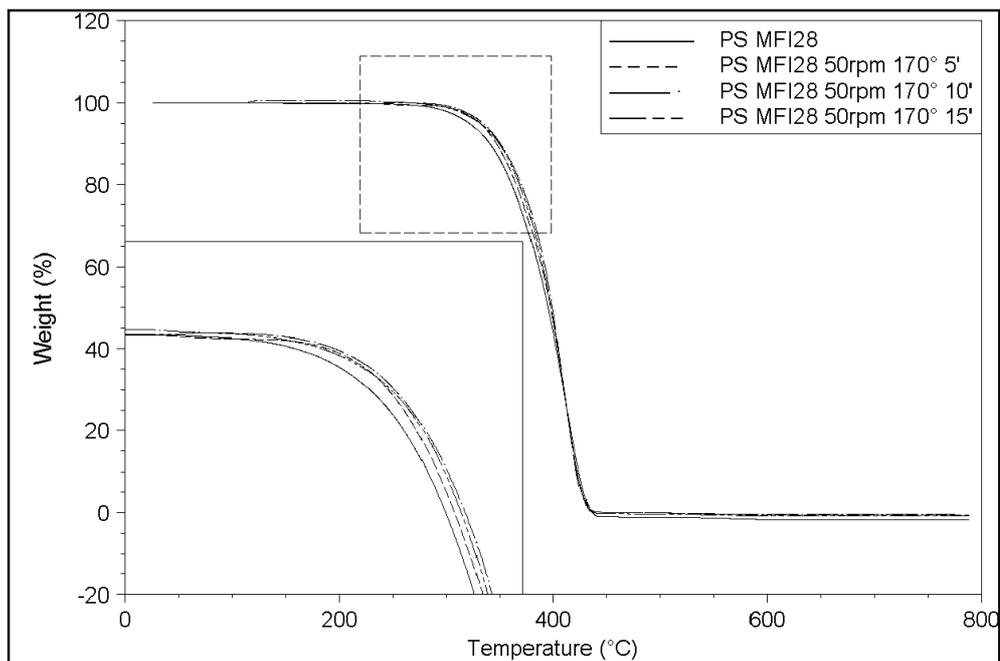


Figura 9.1: confronto di curve di degradazione tra PS MFI28 e PS MFI28 stressato con tempi diversi a 170°C

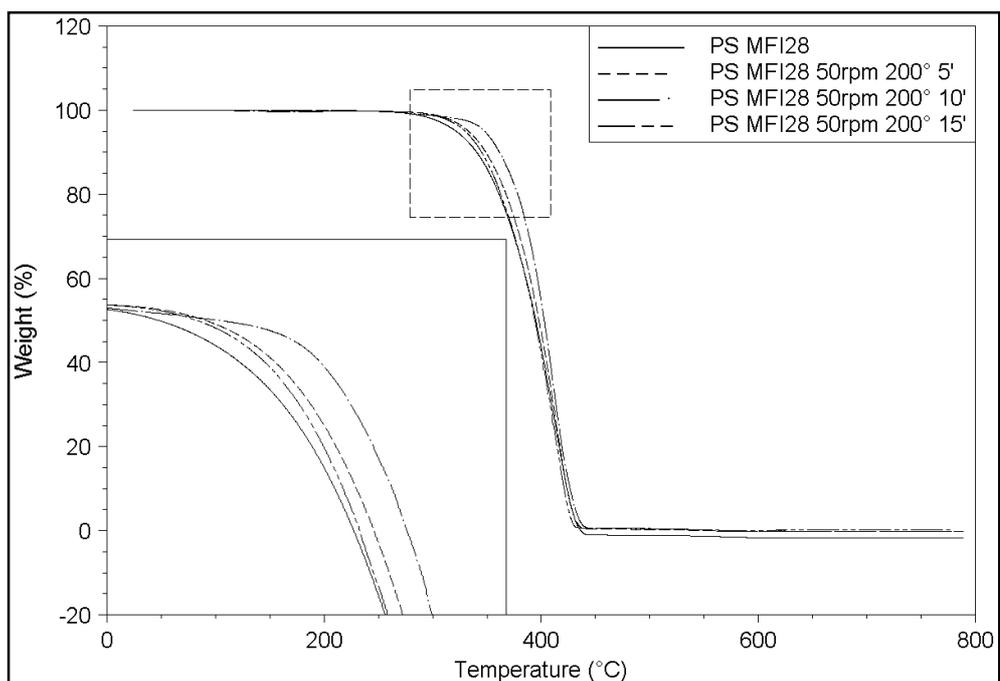


Figura 9.2: confronto di curve di degradazione tra PS MFI28 e PS MFI28 stressato con tempi diversi a 200°C

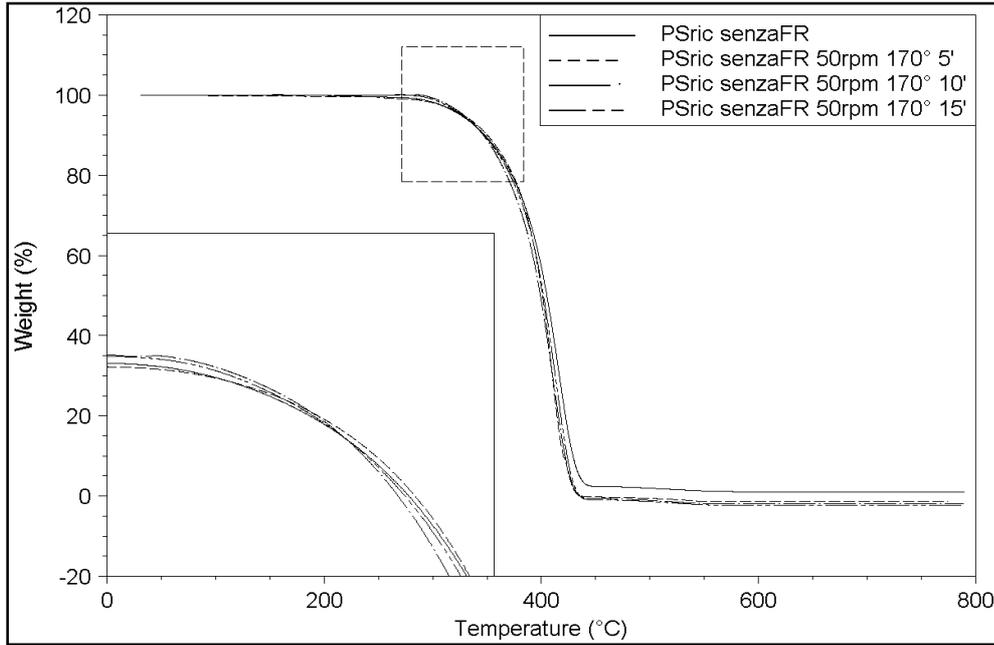


Figura 9.3: confronto di curve di degradazione tra PSric senzaFR e PSric senzaFR stressato con tempi diversi a 170°C

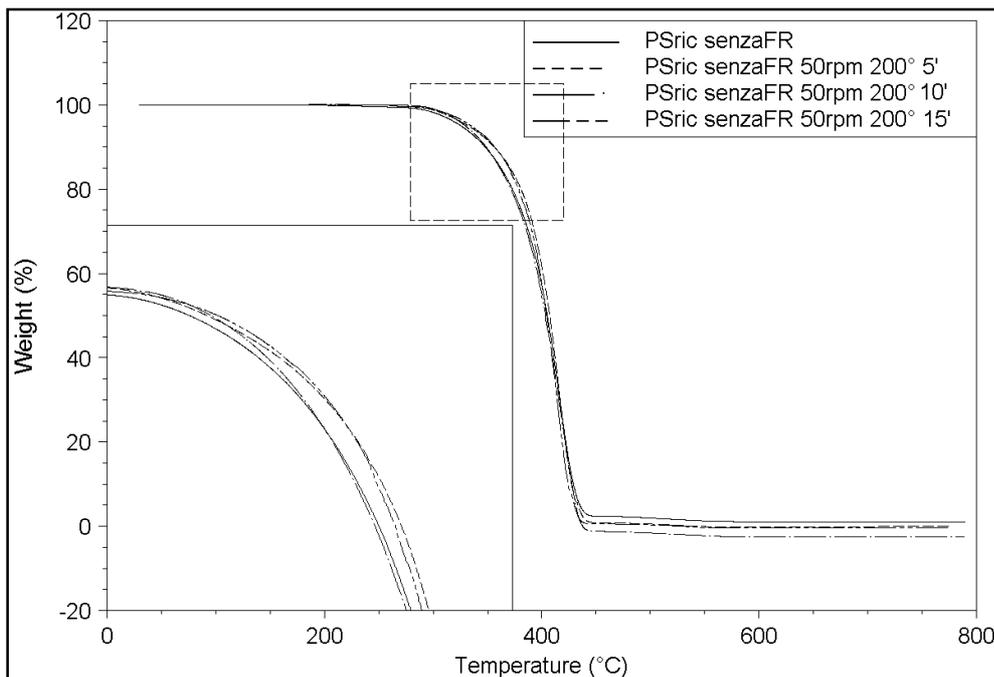


Figura 9.4: confronto di curve di degradazione tra PSric senzaFR e PSric senzaFR stressato con tempi diversi a 200°C

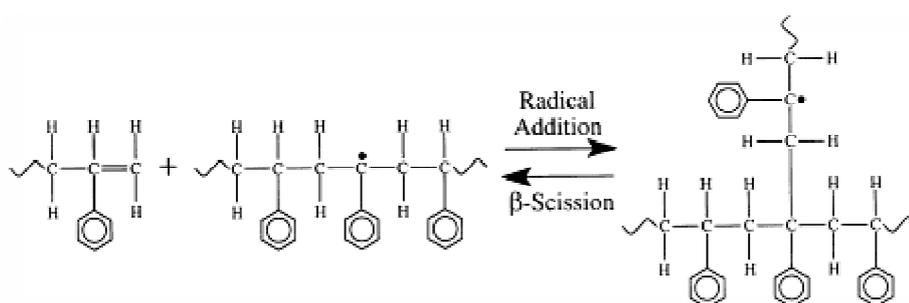
L'esame dei grafici proposti sopra deve essere effettuato conoscendo l'errore associato alle analisi termogravimetriche mediante TGA Q800, pari a 1°C. Si riportano in Tabella 9.1 i valori di  $T_{10}$  e  $T_{50}$  contro i diversi tempi di degradazione imposti al materiale;  $T_{10}$  e  $T_{50}$  sono definite come le temperature alle quali il campione perde rispettivamente il 10% e il 50% del proprio peso:

**Tabella 9.1:**  $T_{10}$  e  $T_{50}$  associate ai diversi tempi di stress termomeccanico imposto al polistirene

	PS MFI28 T=170°C		PS MFI28 T=200°C	
Stress termico (min)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)
0	340,6	395,0	340,6	395,0
5	346,9	397,3	349,0	398,0
10	349,5	399,0	352,7	401,0
15	349,5	397,8	345,1	394,3
	PSric senzaFR T=170°C		PSric senzaFR T=200°C	
Stress termico (min)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)
0	348,0	405,1	348,0	405,1
5	346,6	399,1	356,3	407,3
10	346,7	399,1	348,6	403,6
15	347,5	402,0	356,9	404,4

Considerando l'errore legato a ciascuna analisi e i valori presenti in Tabella 9.1 è possibile affermare che gli stress termici aumentano lievemente la stabilità del polimero. Si può constatare l'aumento per tutte le temperature limite nel caso di polistirene non lavorato, mentre per polistirene di riciclo si può osservare il fenomeno solamente a temperatura di 200°C.

Il miglioramento della stabilità può essere dovuto al fatto che la degradazione termica implica reazioni con meccanismo radicalico, le quali conducono alla diminuzione del peso molecolare del polimero e alla sua parziale ramificazione(29).



**Figura 9.5:** addizione di radicali intramolecolari a doppi legami presenti alle estremità delle catene polimeriche che producono ramificazioni(29)

L'addizione radicalica (Figura 9.5) può ridurre la produzione di composti volatili aumentando la resa di formazione di char primario(26), ovvero la ricombinazione dei prodotti di degradazione in composti termicamente più stabili. Materiali con anelli aromatici in catena possono infatti portare ad

ulteriore aromatizzazione e ad alte temperature saranno possibili collisioni tra diversi gruppi aromatici (carbonizzazione).

Nelle curve di degradazione (Figura 9.3 e Figura 9.4), relative a polistirene riciclato senza antifiamma, è visibile il secondo step degradativo dovuto alla stabilità termica delle reticolazioni, ciò può essere imputabile al basso rapporto in massa tra catene reticolate e lineari. Si sottolinea comunque il fatto che la causa qui proposta, per spiegare la differenza tra le curve TGA relative a materiale non lavorato e stressato, rimane un'ipotesi.

Considerando il polistirene di riciclo con antifiamma si può notare come la stabilità termica rimanga costante se il materiale viene stressato ad una temperatura di 170°C (Figura 9.6); ciò non si verifica quando il polimero viene lavorato a 200°C, dalla Figura 9.7 si nota infatti una degradazione più rapida del polistirene stressato.

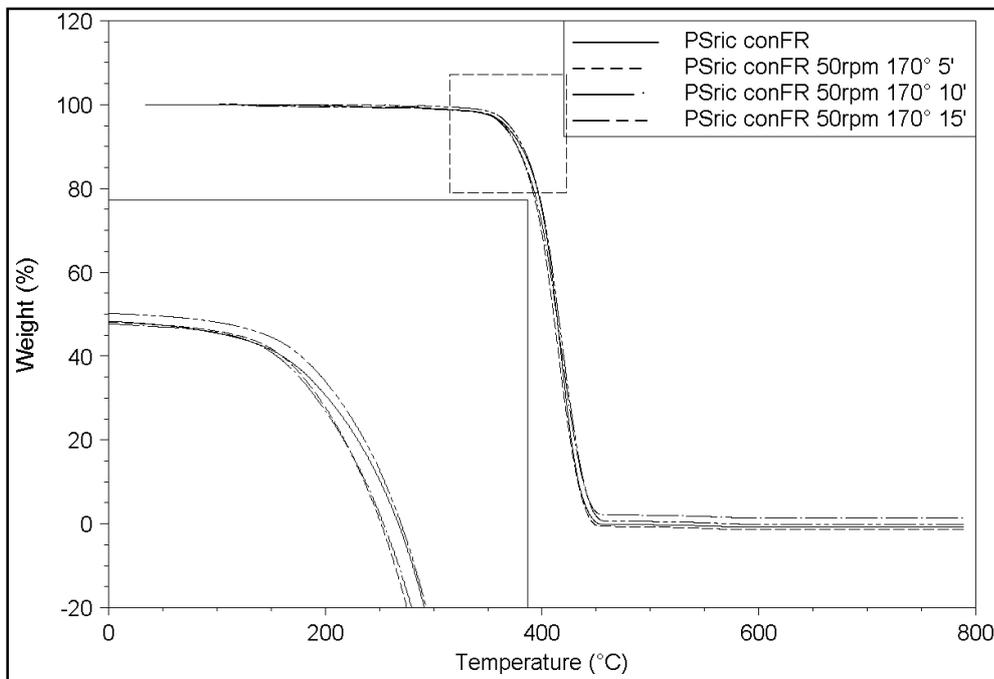


Figura 9.6: confronto di curve di degradazione tra PSric conFR e PSric conFR stressato con tempi diversi a 170°C

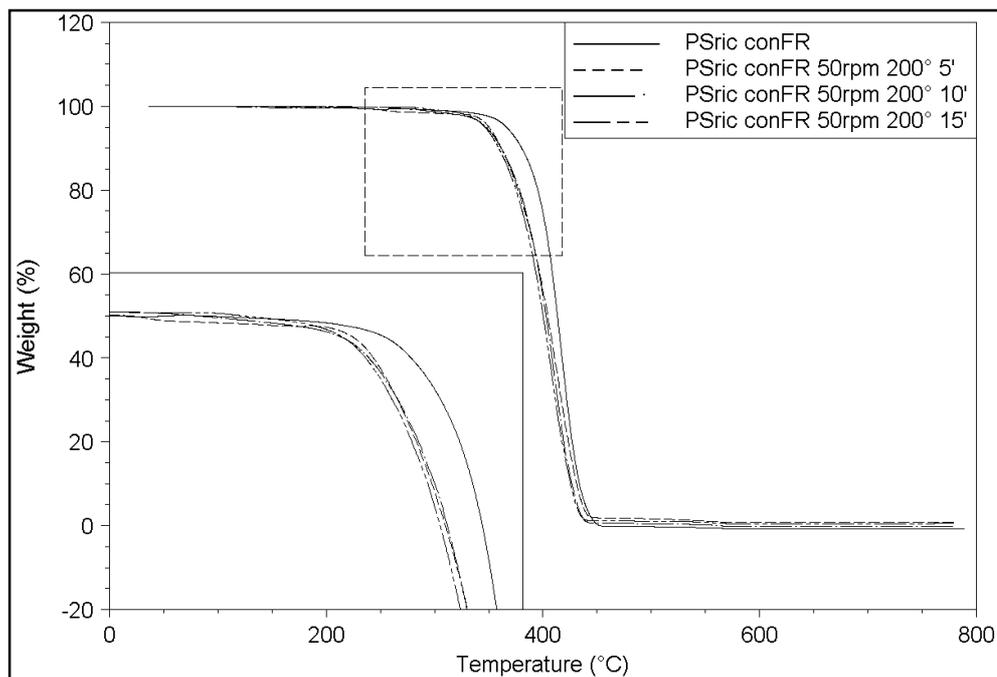


Figura 9.7: confronto di curve di degradazione tra PSric conFR e PSric conFR stressato con tempi diversi a 200°C

La perdita in stabilità può essere dovuta alla degradazione dell'additivo antifiama all'interno del plastografo Brabender, con conseguente diminuzione di concentrazione nel polistirene di riciclo. Alla temperatura imposta di 200°C si è prossimi, infatti, al limite di stabilità termica dell'esabromociclododecano pari a 210°C (30).

### 9.3 Analisi dei campioni mediante GPC

La degradazione termomeccanica del polistirene viene iniziata dalla rottura di tipo radicalico innescata nel punto più debole della macromolecola. Ogni legame C-H può essere distrutto, tuttavia esistono più vulnerabili, quali carboni terziari(31) ampiamente presenti nel polistirene:

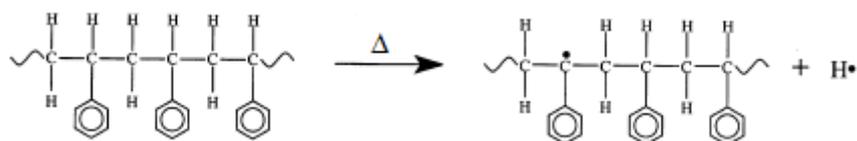
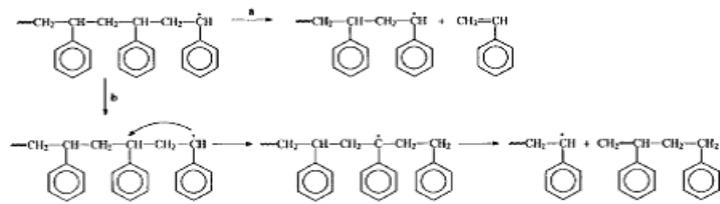


Figura 9.8: energia termica e/o meccanica possono portare alla formazione di radicali in catena (29)

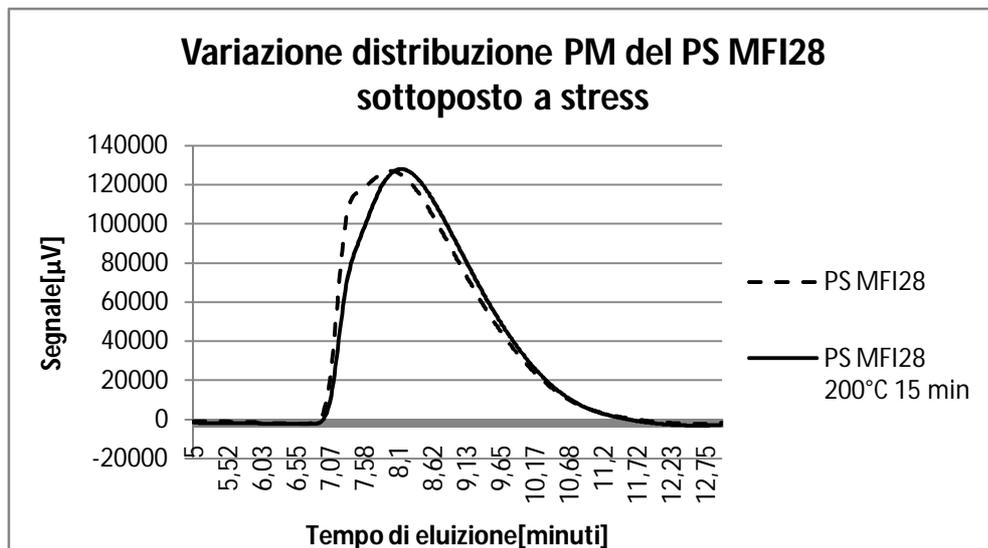
I radicali presenti in catena possono subire trasferimento intramolecolare (Figura 9.9), che promuove la produzione di monomero stirene e altri oligomeri, e intermolecolare. Entrambe i meccanismi sono causa della diminuzione del peso molecolare medio del polistirene.



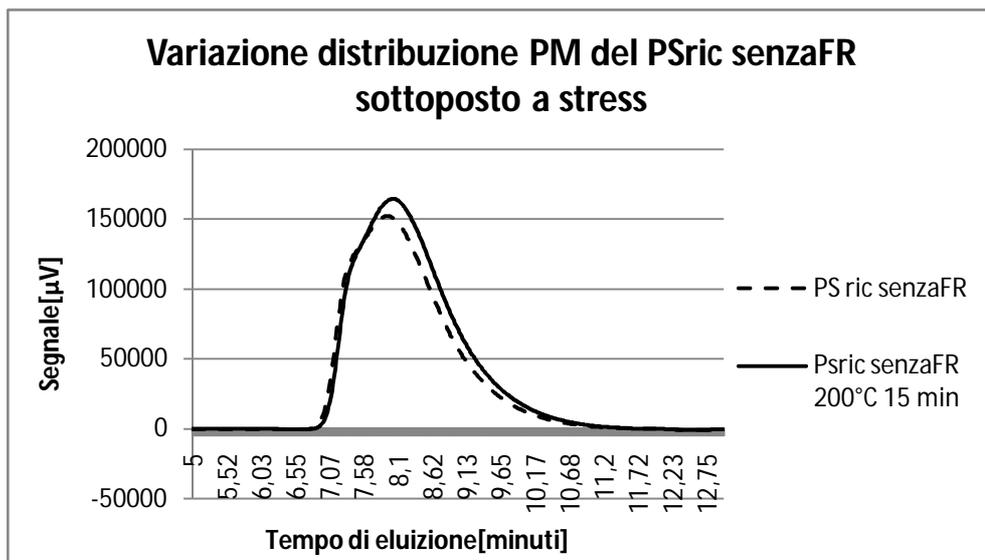
**Figura 9.9:** trasferimento intramolecolare che promuove la formazione di prodotti a basso peso molecolare (26)

L'obiettivo è comprendere in che misura le fasi di riciclo possano influire sulla distribuzione e sulla media del peso molecolare perché, come discusso nel Capitolo 8, la variazione della lunghezza delle macromolecole incide sulle diverse proprietà del polistirene.

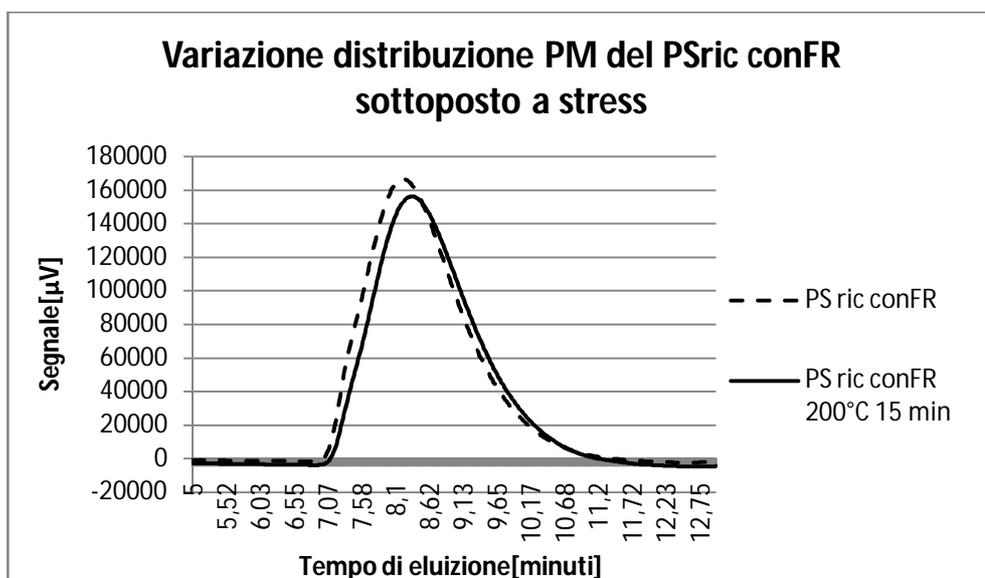
Si procede analogamente a quanto già descritto nel paragrafo 8.2.; i risultati ottenuti sono esposti in Figura 9.10, Figura 9.11 e Figura 9.12:



**Figura 9.10:** confronto della distribuzione del peso molecolare tra PS MFI28 e PS MFI28 sottoposto a trattamento termomeccanico (T=200°C) per 15 minuti



**Figura 9.11:** confronto della distribuzione del peso molecolare tra PS ric senza FR e PS ric senza FR sottoposto a trattamento termo meccanico (T=200°C) per 15 minuti



**Figura 9.12:** confronto della distribuzione del peso molecolare tra PS ric con FR e PS ric con FR sottoposto a trattamento termo meccanico (T=200°C) per 15 minuti

Dai tre grafici presentati sopra si può notare qualitativamente la differenza tra polistirene non stressato e polistirene degradato termicamente; inoltre, è possibile confermare la diminuzione della lunghezza media delle catene polimeriche(29) dovuta al processo subito. Rimane quindi da quantificare analiticamente la diminuzione del peso molecolare medio, tenendo conto dell'errore associato al peso molecolare:

**Tabella 9.2:** Valori del peso molecolare medio e della sua variazione in relazione al tempo di lavorazione a 200°C imposti al polistirene

Tempo trattamento a 200°C[min]	PS MFI28		PS ric senzaFR		PS ric conFR	
	PM [kg/kmol]	Variazione [%]	PM [kg/kmol]	Variazione [%]	PM [kg/kmol]	Variazione [%]
0	92147	/	116142	/	84898	/
5	83755	-9 (±4)%	103324	-11(±4)%	86034	1(±4)%
10	82622	-10(±4)%	106373	-8(±4)%	74094	-13(±4)%
15	82919	-10(±4)%	95926	-17(±4)%	74205	-13(±4)%

Come si può osservare in Tabella 9.2, la diminuzione percentuale del peso molecolare medio del polistirene stressato per 15 minuti ad una temperatura di 200°C è diversa per i tre polimeri trattati. A causa dell'errore associato alla variazione percentuale, non è possibile stabilire quale polistirene subisca la maggiore degradazione. Si può però affermare che i tre polistireni esaminati perdano più del 10% del loro peso molecolare iniziale dopo un tempo che varia da 5 minuti, per i due polistireni senza antifiamma, a 10 minuti per il polistirene con presenza di additivo. Si deve quindi considerare che la fase di riciclo, nel quale il polistirene viene sottoposto ad un processo di estrusione ad alta temperatura, può causare diminuzione del peso molecolare medio del polimero con conseguente modifica delle caratteristiche meccaniche e reologiche del materiale.

La tecnica di analisi GPC permette di verificare la variazione della distribuzione del peso molecolare in seguito a degradazione termica; come già dimostrato in precedenza (Figura 8.13) non è semplice correlare la diminuzione della lunghezza delle macromolecole con la variazione di stabilità del polimero, ottenuta con analisi TGA. L'aumento di quest'ultima, infatti, si può solo associare alla formazione di strutture termicamente più stabili (reticolazioni) durante la lavorazione. È necessario quindi ricorrere ad entrambe le tecniche per riuscire a prevedere gli effetti delle fasi di riciclo sulla struttura del polistirene.



## **Capitolo 10 Studio della reazione al fuoco di sistemi polimerici a base polistirene secondo UL94**

L'obiettivo di questo capitolo è verificare il comportamento al fuoco di prodotti ottenuti a partire da masterbatches antifiamma con la medesima composizione, ma ottenuti a partire da polistireni vergini e di riciclo (con e senza FR) attraverso la classificazione UL (Underwriters Laboratories) 94-V, metodologia precedentemente discussa al paragrafo 5.4.

Lo studio proposto è svolto al fine di stabilire, quale parametro discretizzante, qual è la concentrazione limite di additivo antifiamma necessaria affinché il sistema polimerico rientri nella classificazione V2 e come le caratteristiche del polistirene di partenza influenzino tale limite. E' necessario fin da ora chiarire che la concentrazione di antifiamma viene sempre riferita alla frazione ponderale di masterbatch all'interno del sistema polimerico. È bene ribadire che, per tutte le formulazioni, il master contiene il 42% di ritardante di fiamma e il 58% di polistirene.

### **10.1 Verifica della concentrazione limite di additivo**

I provini per le prove comparative al fuoco sono ottenuti diluendo tre tipi di masterbatch definibili a seconda del polistirene utilizzato come carrier: GPPS prima scelta (MFI 28), PS da riciclo contenente residui di HBCD (0.5% in peso circa) e PS da riciclo senza antifiamma.

Si deve ricordare che nelle diverse applicazioni delle materie plastiche, la presenza di additivo è molto più elevata di quella limite, ma per lo svolgimento di questo studio è necessario verificare quale concentrazione discretizzi il soddisfacimento della classificazione V2. Le prime prove al fuoco hanno infatti prodotto i seguenti risultati:

**Tabella 10.1:** UL 94 V2 performance di Master std. in PS MFI28

Frazione ponderale di Master std. [%]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>1</sub> +t <sub>2</sub> [s]	V2 test
2,50%	2,0	0,7	2,7	Pass
2,00%	2,5	2,3	4,7	Pass
1,75%	4,4	0,4	4,8	Pass
1,50%	1,1	0,0	1,1	Pass

Per frazioni ponderali di additivo comprese tra 1,5% e 2,5% il test UL94 V2 viene superato, ma come si può notare dai risultati di t<sub>1</sub> e t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>, relativi ad alti valori di concentrazione, sembra che una diminuzione di ritardante di fiamma provochi beneficio alla reazione al fuoco del polimero. Ad alte frazioni ponderali di antifiamma non risulta quindi possibile valutare l'efficacia dei master prodotti con polistirene di riciclo:

**Tabella 10.2:** UL94 V2 performance test per master ottenuti con polistireni diversi

	Frazione ponderale [g/g <sub>tot</sub> ]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>1</sub> +t <sub>2</sub> [s]	V2 test
<b>Master std</b>	2,5%	2,0	0,7	2,7	Pass
	2,0%	2,5	2,3	4,7	Pass
<b>Master con PS ric senzaFR</b>	2,5%	2,1	0,8	2,9	Pass
	2,0%	2,3	1,2	3,6	Pass
<b>Master con PS ric conFR</b>	2,5%	0,5	0,0	0,5	Pass
	2,0%	1,6	1,1	2,7	Pass

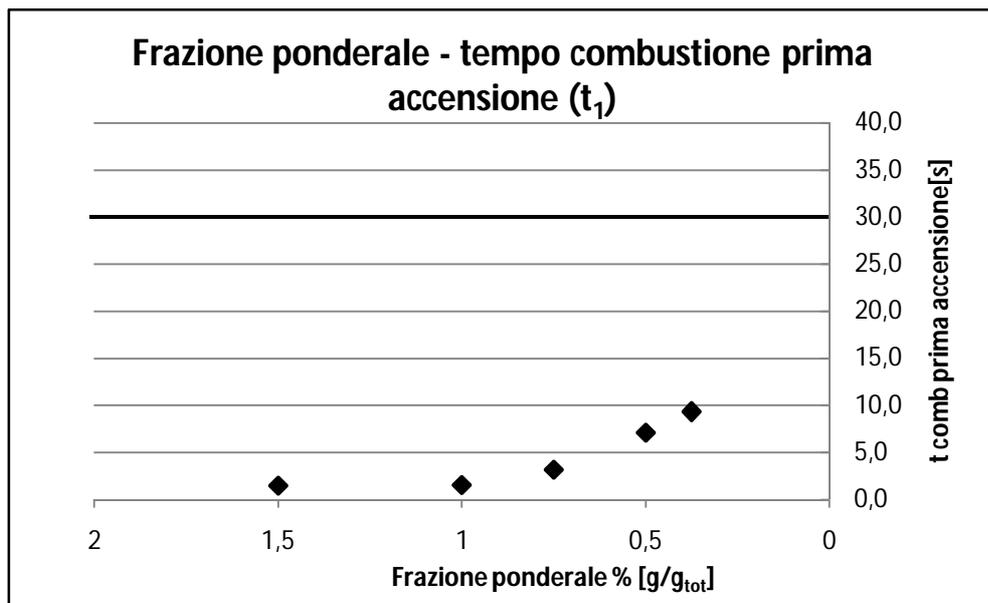
Da un'analisi di Tabella 10.2 si è portati ad affermare che il masterbatch ottenuto con PS ric conFR dia ai provini migliori caratteristiche di reazione al fuoco. Si deve però fare attenzione ai tempi di prima accensione e al tempo totale di combustione, i loro valori sono bassi a tal punto che il confronto non permette una giusta valutazione della capacità estinguente. Inoltre per tempi inferiori ai 10 secondi le prove risultano fortemente condizionate dalla possibile disomogeneità dei campioni. È da escludere poi l'ipotesi che la presenza di additivo in origine nel polistirene riciclato (0.5% in peso circa rispetto al 42% di attivo) possa avere un effetto così marcato sul comportamento al fuoco del provino finale.

Dopo queste considerazioni iniziali si procede con miscele con frazione di master comprese tra 0,25% e 1,5% valutando il tempo di estinzione di fiamma per ogni diluizione; i risultati ottenuti sono indicati in Tabella 10.3:

**Tabella 10.3:** UL 94 V2 performance di Master std in PS MFI28 per valutazione concentrazione limite

Frazione ponderale di Master std [%]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>1</sub> +t <sub>2</sub> [s]	V2 test
1,500%	1,5	0,6	2,1	Pass
1,000%	1,5	1,1	2,7	Pass
0,750%	3,2	1,6	4,8	Pass
0,500%	7,1	3,3	10,4	Pass
0,375%	9,3	7,8	17,1	Pass
0,250%	>30	>30	>60	Fail

È possibile verificare facilmente la concentrazione necessaria per soddisfare il test UL94 V2, il valore limite si attesta a 0,375%. Tale risultato verrà considerato come punto di partenza per valutare il comportamento al fuoco di polimeri a MFI diverso e l'efficacia di master prodotti con polistireni di riciclo.



**Figura 10.1:** andamento di t<sub>1</sub> in funzione della variazione di frazione ponderale di antifiama nel sistema polimerico

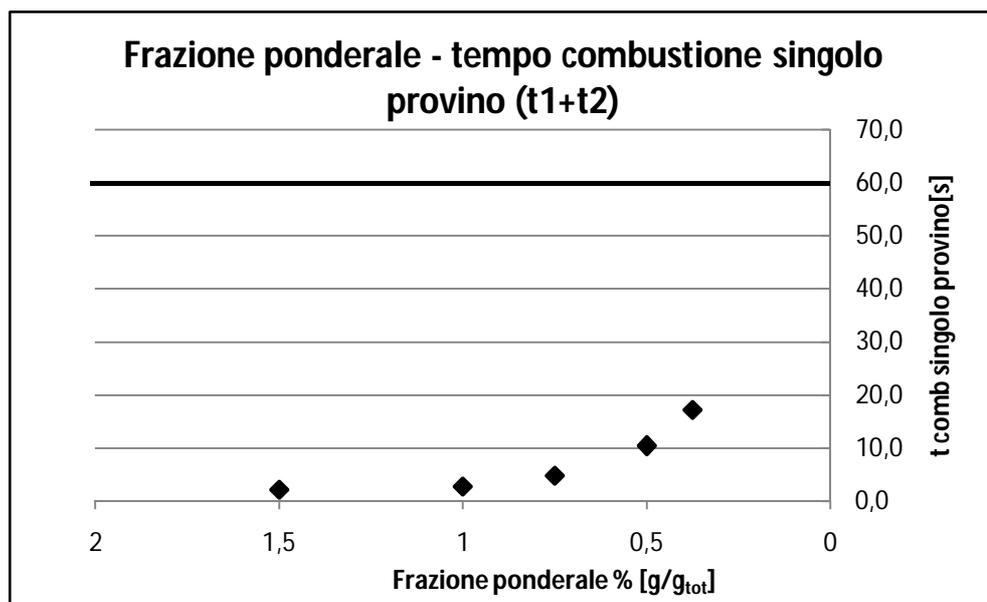


Figura 10.2: andamento di  $t_1+t_2$  in funzione della variazione di frazione ponderale di antifiamma nel sistema polimerico

Da Figura 10.1 e Figura 10.2 si può notare come i tempi di combustione varino in modo più marcato a basse concentrazioni di antifiamma, ciò permette un confronto più sicuro tra i diversi comportamenti al fuoco dei provini analizzati.

## 10.2 Influenza del peso molecolare sulla reazione al fuoco del polistirene

Per discutere questo paragrafo si deve prima conoscere in modo accurato l'azione dei due composti usati come ritardanti di fiamma nel sistema polimerico esaminato.

Come già stato anticipato nel Capitolo 7, la miscela utilizzata per il miglioramento del comportamento al fuoco nei sistemi polimerici analizzati è composta da due additivi: esabromociclododecano (HBCD) e 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (dicumene). I radicali Br $\cdot$  liberati dalla molecola di HBCD a temperature elevate interagiscono con i carboni terziari presenti nel polistirene causando la rottura omolitica dei legami C-H (31) che può portare alla scissione di catena:



di gocciolamento necessario al raggiungimento della classe V2 nei test UL94.

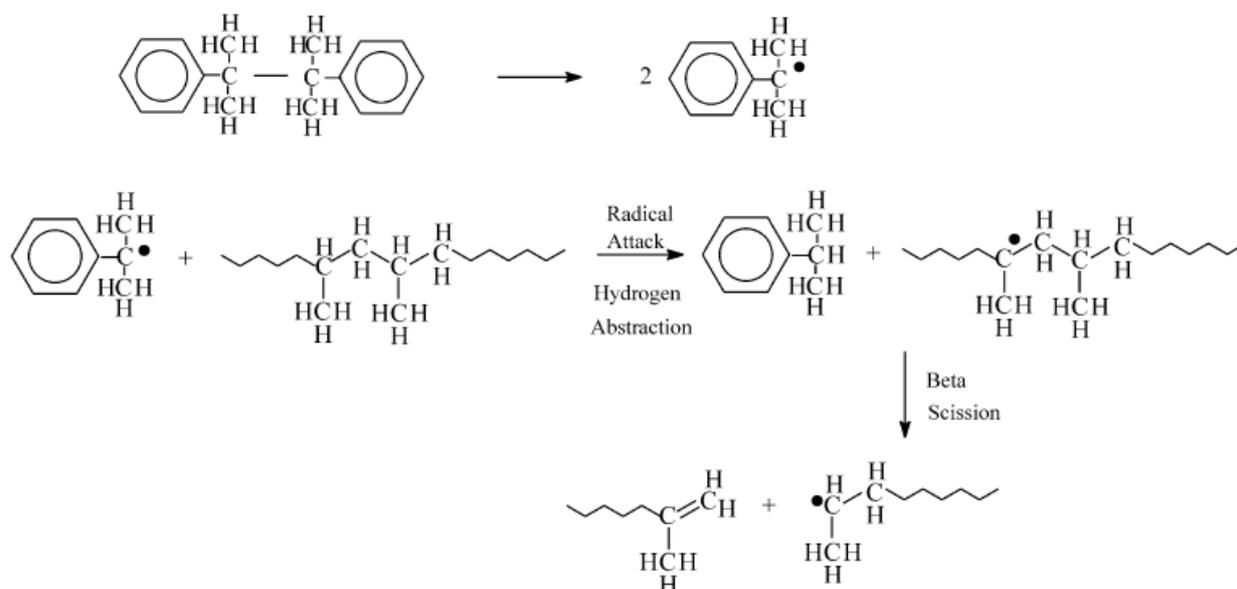


Figura 10.5: scissione omolitica di catena causata da dicumene

L'antimonio triossido ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) non viene incluso in miscela dato il suo effetto fortemente negativo; volatilizzando Br come  $\text{SbBr}_3$  abbassa notevolmente l'attività di scissione di catena dell'HBCD.

Noti i due meccanismi responsabili del comportamento al fuoco del polistirene additivato si possono ora definire i parametri che influenzano la reazione al fuoco secondo UL94-V(30):

- Presenza di dicumene in sinergia con l'additivo bromurato; studi sul polistirene hanno confermato che la presenza di dicumene aumenta l'attività di scissione di catena causando il gocciolamento del polimero con conseguente raffreddamento del provino.
- Dimensioni del provino analizzato; se aumenta lo spessore del provino, si dilaterà di conseguenza il tempo di combustione del polistirene.
- MFI; polistireni con bassi pesi molecolari richiedono minori quantità di additivo antifiamma.

Dato che i provini usati per le prove al fuoco hanno spessore costante pari a 3,2 mm e il master utilizzato presenta lo stesso rapporto tra dicumene e HBCD, l'obiettivo è verificare l'influenza del peso molecolare del PS utilizzato per la diluizione sulla concentrazione limite di additivo. Ciò considerando, come già sottolineato, che in linea teorica il meccanismo di gocciolamento è funzione del peso molecolare del polimero. In particolare, maggiore è il peso molecolare maggiore sarà il lavoro da svolgere per il pacchetto antifiamma al fine di ridurre opportunamente le dimensioni delle macromolecole al fine di promuovere il gocciolamento del provino in fase di combustione.

Si procede quindi diluendo il Master std nei due polistireni non lavorati a MFI 7,5 e 2,4; le miscele analizzate hanno frazione ponderale compresa tra 2,0% e 0,375%. Le prove al fuoco permettono di ottenere i seguenti risultati:

**Tabella 10.4:** UL 94 V2 performance di Master std in PS MFI 7,5

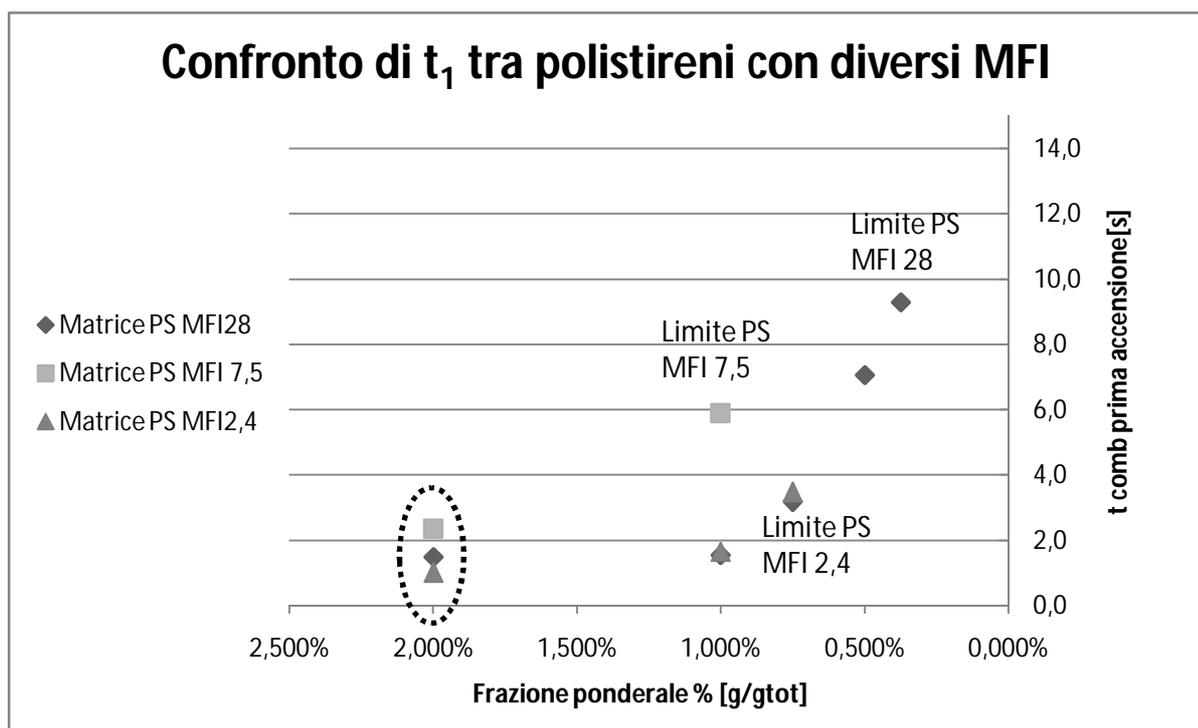
<b>Frazione ponderale di Master std in MFI7,5 [g/g<sub>tot</sub>]</b>	<b>t<sub>1</sub>[s]</b>	<b>t<sub>2</sub>[s]</b>	<b>t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>[s]</b>	<b>V2 test</b>
<b>2,000%</b>	2,4	0,2	2,6	Pass
<b>1,000%</b>	5,9	8,1	14,0	Pass
<b>0,750%</b>	>30	>30	>60	Fail7/10
<b>0,500%</b>	>30	>30	>60	Fail8/10
<b>0,375%</b>	>30	>30	>60	Fail
<b>0,250%</b>	>30	>30	>60	Fail

**Tabella 10.5:** UL 94 V2 performance di Master std in PS MFI 2,4

<b>Frazione ponderale di Master std in MFI2,4 [g/g<sub>tot</sub>]</b>	<b>t<sub>1</sub>[s]</b>	<b>t<sub>2</sub>[s]</b>	<b>t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>[s]</b>	<b>V2 test</b>
<b>2,000%</b>	1,0	0,6	1,6	Pass
<b>1,000%</b>	1,6	1,9	3,6	Pass
<b>0,750%</b>	3,5	2,5	6,0	Pass
<b>0,500%</b>	>30	>30	>60	Fail6/10
<b>0,375%</b>	>30	>30	>60	Fail4/10
<b>0,250%</b>	>30	>30	>60	Fail6/10

**Confrontando Tabella 10.4 e Tabella 10.5**

Tabella 10.5 con i valori di Tabella 10.1 è possibile constatare come la concentrazione limite necessaria alla classificazione UL94 V2, sia superiore per i due polistireni a maggior peso molecolare. Anche nel caso esaminato se venissero considerati i valori dei tempi di combustione ad alte frazioni ponderali di additivo, non emergerebbero grosse differenze tra il comportamento al fuoco di polistireni a diverso MFI (Figura 10.6):



**Figura 10.6:** confronto tra concentrazioni limite di antifiamma in polistireni a MFI diverso, il particolare sottolinea l'analogia reazione alla fiamma per sistemi polimerici con frazioni ponderali additivo maggiori o uguali a 2,0%

Non risulta possibile stabilire una correlazione tra il MFI e la frazione ponderale limite (Figura 10.7), ma si può confermare che il peso molecolare influisca sulla reazione al fuoco dei provini. Se si osserva la struttura del polistirene (Figura 9.8) si nota la presenza alternata dei carboni terziari, i quali possono subire la scissione di catena quando viene fornita energia termica; tale meccanismo sta alla base del gocciolamento del polimero se sottoposto a fiamma diretta. Se le macromolecole aumentano di dimensione verrà rallentato il gocciolamento del fuso con conseguente propagazione della fiamma, di conseguenza aumenterà il tempo di combustione.

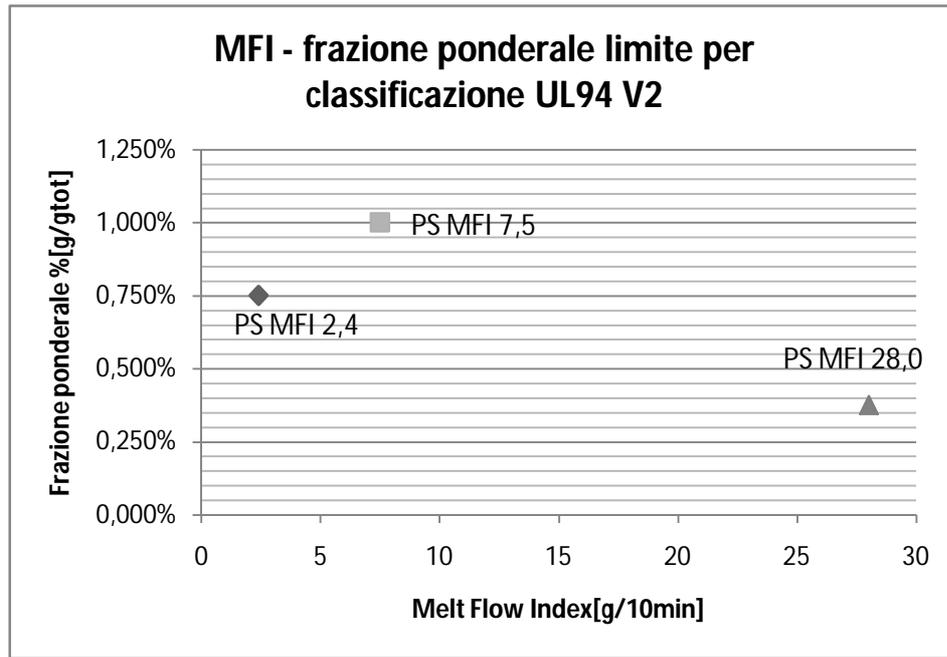


Figura 10.7: andamento della frazione ponderale limite, tale da garantire la classificazione UL 94 V2, e il valore di MFI dei polistireni esaminati

### 10.3 Efficacia dei masterbatch antifiamma ottenuti con polistireni di riciclo

Rimane da verificare se i master con polistireni di riciclo abbiano la stessa efficacia del sistema Master std prodotto con polistirene non lavorato al fine di trovare una soluzione economicamente conveniente senza alterare la qualità del manufatto.

Il procedimento è analogo a quanto già descritto nei paragrafi precedenti, si vuole verificare quale concentrazione limite di master consenta al sistema polimerico di rientrare nella classificazione UL94 V2.

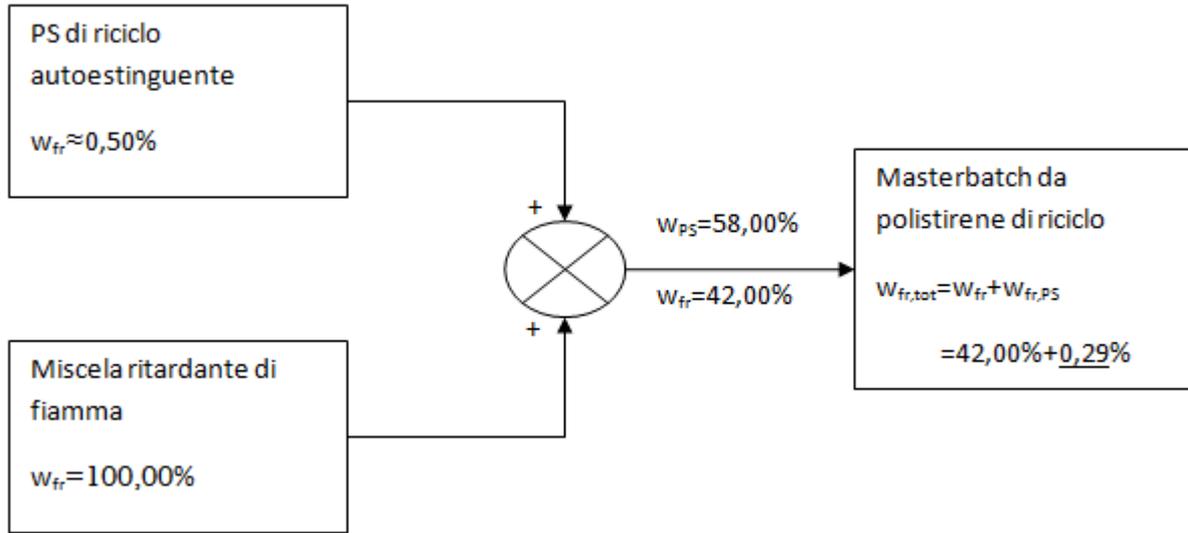
Il Master std (paragrafo 7.2) è composto dal 40% di HBCD, dal 2% di dicumene e il 58% da polistirene non lavorato. Nei masterbatch preparati viene invece aggiunto del polistirene di riciclo alla miscela ritardante di fiamma; le miscele ottenute vengono siglate con il nome 'master ric conFR' e 'master ric senzaFR', trasferendo quindi le denominazioni usate per i polistireni di riciclo al fine di facilitare la comprensione.

Il 'PS ric conFR' contiene lo 0,55% di HBCD; infatti le prove al fuoco effettuate su questo materiale hanno prodotto i seguenti risultati:

**Tabella 10.6:** UL 94 V2 performance su PS ric con FR

$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1+t_2$ [s]	V2 test
3,3	2,1	5,4	Pass

È errato però considerare che tale concentrazione possa migliorare le proprietà al fuoco dei provini ottenuti dal master con riciclato autoestinguente(Figura 10.8).

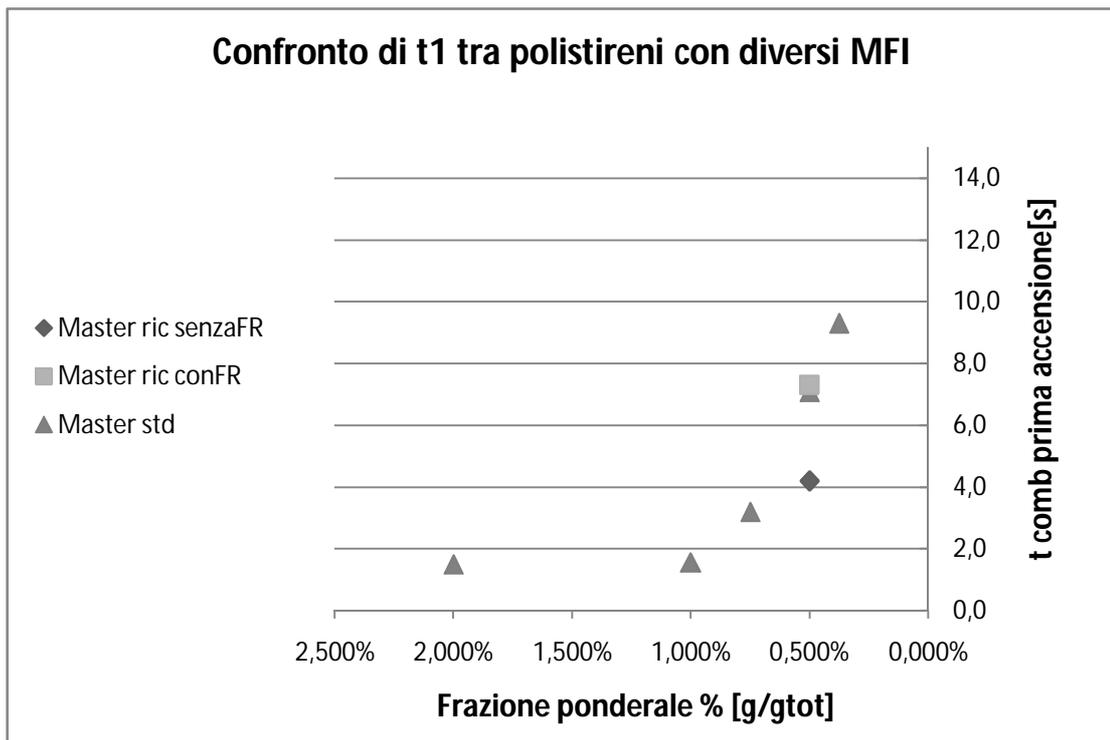


**Figura 10.8:** schema che mette in luce la quantità di antifiamma già presente nel 'PS ric conFR' rispetto al 'master ric conFR'

Per analizzare l'efficacia dei master preparati con polistireni di riciclo sulla reazione al fuoco è necessario diluirli con polistirene non lavorato a MFI28 e vedere quale concentrazione limite permetta di rientrare nella classificazione UL94 V2. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti:

**Tabella 10.7:** UL94 V2 performance test per master ottenuti con polistireni di riciclo

	Frazione ponderale[g/g <sub>tot</sub> ]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1+t_2$ [s]	V2 test
<b>Master ric senzaFR</b>	0,500%	4,2	8,3	12,5	Pass
	0,375%	>30	>30	>60	Fail8/10
	0,250%	>30	>30	>60	Fail
<b>Master ric conFR</b>	0,500%	7,3	3,5	10,8	Pass
	0,375%	>30	>30	>60	Fail6/10
	0,250%	>30	>30	>60	Fail8/10



**Figura 10.9:** confronto di prestazioni di master ottenuti con polistireni non lavorati (MFI 28) e di riciclo (con e senza antifiamma presente); i master vengono diluiti in polistirene MFI 28 alla frazione ponderale voluta.

Se si confrontano i valori limite di frazione ponderale ammessi affinché i provini superino il test UL94 si può quindi ragionevolmente affermare che masterbatch ottenuti con polistireni di riciclo siano efficaci quanto il prodotto a base di polistirene non lavorato.

## 10.4 Applicazione industriale di polistirene di riciclo nella produzione del masterbatch

Il paragrafo 10.3 ha dimostrato che masterbatch prodotti con polistirene di riciclo conferiscono al sistema polimerico finale una buona reazione al fuoco. Confrontando i valori di concentrazione limite ammessi affinché venga rispettata la classificazione UL94 V2, si può ragionevolmente affermare che i master prodotti con polimero riciclato hanno la stessa efficacia del Master std. Partendo da questo presupposto si può effettuare una prima analisi dei costi per valutare i possibili vantaggi economici derivanti dall'impiego di polistirene di riciclo per la produzione del masterbatch.

### 10.4.1 Risoluzione del problema legato al colore dei polistireni di riciclo

I granuli dei polistireni di riciclo presentano una colorazione grigiastra; il colore risulta molto più intenso nel caso del polistirene senza antifiamma. La ragione per cui i riciclati abbiano diverse caratteristiche visive dai non lavorati può essere imputabile alla formazione di reticolazioni durante gli stress termici subiti dal materiale, oppure al contatto con impurità esterne durante il riciclaggio (es. polveri, metalli, etc).

Come conseguenza della colorazione dei polistireni di riciclo si ha un masterbatch visibilmente diverso dal Master std., con alterazione della percezione della qualità del prodotto da parte del consumatore. Una possibile soluzione può essere data dall'aggiunta di modeste quantità biossido di titanio ai granuli di master ottenuti con polistireni di riciclo, in frazioni ponderali che vanno da 0,6% a 3,0% (a partire da un masterbatch commerciale TiO<sub>2</sub>/PE 30:70). Si procede alla miscelazione mediante plastografo Brabender® al fine della produzione di campioni a diverso contenuto in TiO<sub>2</sub>. Confrontando poi i film ottenuti per ricavare la quantità ottimale di TiO<sub>2</sub> al fine di migliorare le caratteristiche estetiche dei masterbatches ottenuti a partire da PS di riciclo.

### Riferimento Master std – Master PS ric senzaFR

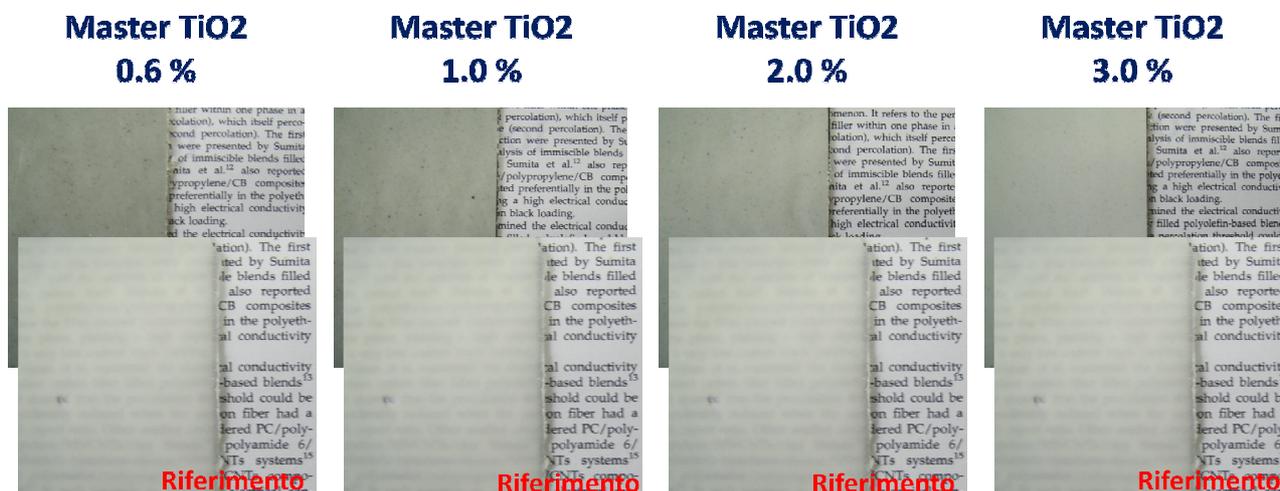


Figura 10.10: colorazioni film di 'Master ric senzaFR' a diverse frazioni ponderali di TiO<sub>2</sub> confrontate con Master std

## Riferimento Master std – Master PS ric conFR

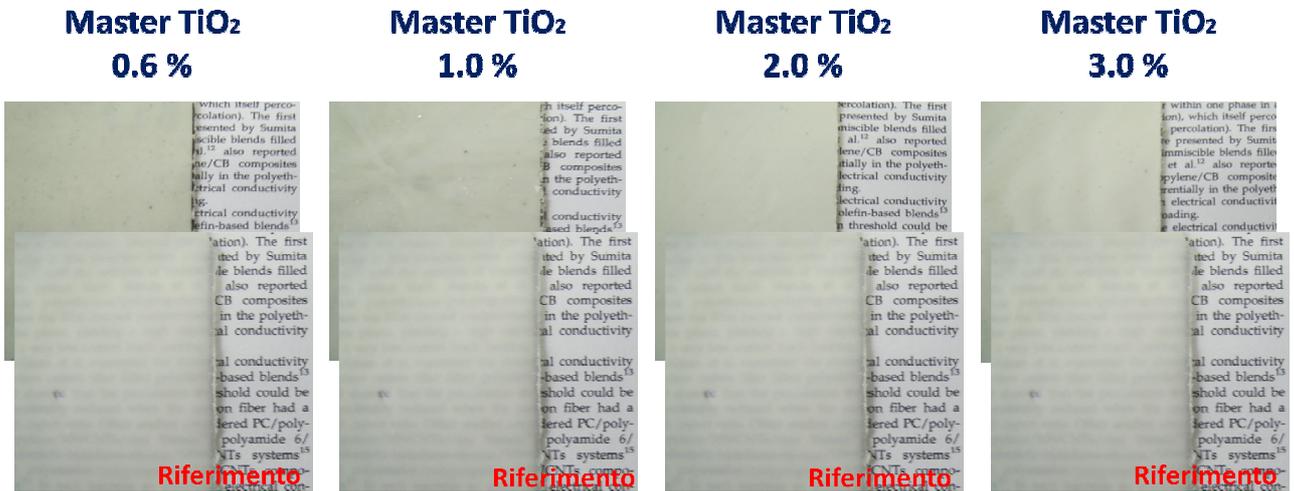


Figura 10.11: colorazioni film di 'Master ric conFR' a diverse frazioni ponderali di TiO<sub>2</sub> confrontate con Master std

Osservando Figura 10.10 si può notare che il 'master ric senzaFR' non raggiunge il colore del Master std neanche alla massima concentrazione di TiO<sub>2</sub> aggiunta; obiettivo che viene invece raggiunto dal 'master ric conFR' con frazione ponderale di TiO<sub>2</sub> pari a 2,0% (Figura 10.11).

### 10.4.2 Studio di fattibilità

Il costo dei polimeri oscilla in funzione della domanda, e quindi al valore, del petrolio grezzo; in Figura 10.12 viene mostrato la variazione del prezzo legato al polistirene nell'arco di tempo compreso tra Novembre 2004 e Novembre 2011.

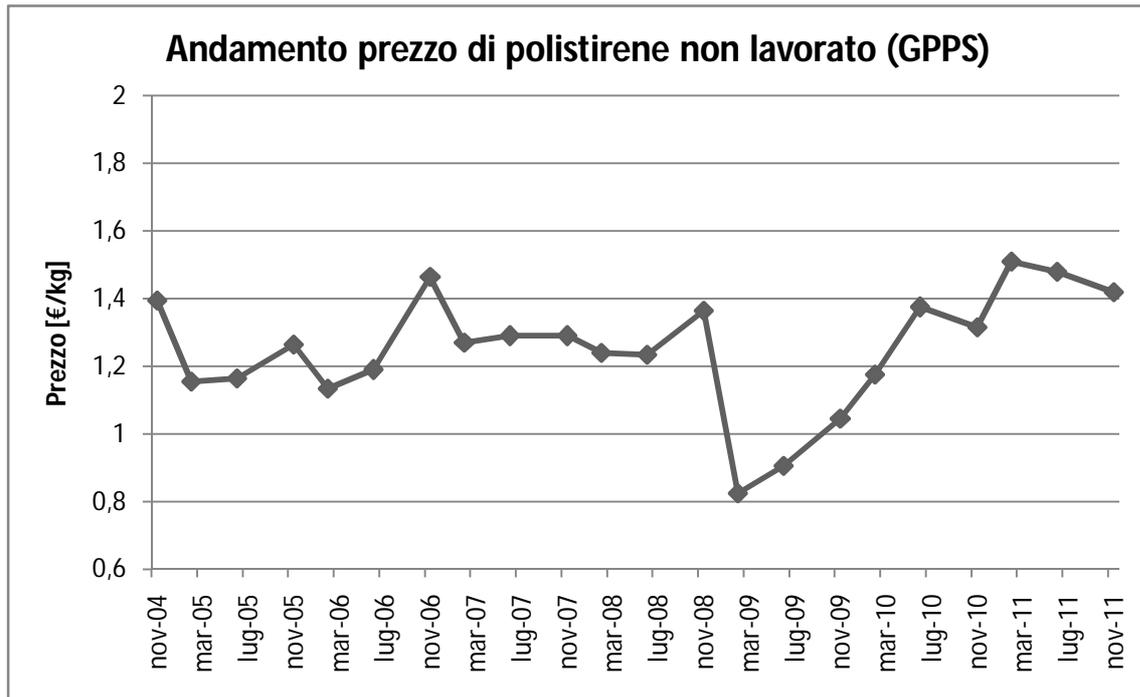


Figura 10.12: variazione del prezzo di polistirene tra Novembre 2004 e Novembre 2011(32)

Ad oggi il prezzo del polistirene risulta pari a 1,42 €/kg, si vuole quindi studiare la variazione di potenziale economico dovuta all'utilizzo di polistirene di riciclo nella produzione del masterbatch. Nell'analisi effettuata si tengono in considerazione i costi del polistirene non lavorato, del polistirene di riciclo e delle lavorazioni che deve subire per essere ridotto in granuli, il prezzo del TiO<sub>2</sub> e del sistema HBCD/dicumene. In Tabella 10.8 vengono riportati i costi delle materie prime e della lavorazione:

Tabella 10.8: costi in €/ton relativi ai costi delle materie prime e alla lavorazione del polistirene di riciclo

	Costo(€/ton)
<b>PS non lavorato</b>	1420
<b>PS ric senzaFR</b>	420
<b>PS ric conFR</b>	450
<b>Master TiO<sub>2</sub></b>	3420
<b>HBCD/dicumene</b>	4500
<b>Lavorazione</b>	300

Vengono sotto presentate le equazioni per il calcolo del potenziale economico nel caso si usi polistirene non lavorato o polistirene di riciclo. La Figura 10.11 dimostra che la colorazione

opportuna può essere raggiunta solo dal 'Master ric conFR' con aggiunta di una frazione ponderale limite pari al 2,0%; si userà questa composizione nell'equazione:

$$EP_{Master\ std} = \left( \frac{Ricavi}{Master\ std} \right) - 0,58 \left( \frac{Costo}{PS\ non\ lavorato} \right) - 0,42 \left( \frac{Costo}{HBCD/dicumene} \right)$$

$$EP_{Master\ ric\ conFR} = \left( \frac{Ricavi}{Master\ ric\ conFR} \right) - \frac{0,58}{1+0,02} \left( \left( \frac{Costo}{PS\ ric\ conFR} \right) + \left( \frac{Costo}{Lavorazione} \right) \right) + \\ - \frac{0,42}{1+0,02} \left( \frac{Costo}{HBCD/dicumene} \right) - \frac{0,02}{1+0,02} \left( \frac{Costo}{Master\ TiO_2} \right)$$

Tenendo in considerazione una strategia commerciale che preveda la vendita dei due prodotti allo stesso prezzo, l'operazione economicamente più conveniente è quella che consente i costi minori, e quindi l'aumento dei margini di guadagno.

**Tabella 10.9:** costi relativi al prodotto Master std con polistirene non lavorato

Master std		
Costo PS non lavorato	Costo HBCD/dicumene	Costo totale
824	1890	2714

**Tabella 10.10:** costi relativi al prodotto 'Master ric conFR' con polistirene di riciclo contenente antifiamma

Master ric con FR					
w	Costo	Costo PS ric senza	Costo	Costo	Costo
MasterTiO <sub>2</sub>	MasterTiO <sub>2</sub>	FR	lavorazione	HBCD/dicumene	tot
0,02	67,06	255,88	170,59	1852,941	2346,49

Il prodotto Master std presenta costi superiori a 2700 €/ton, mentre per il masterbatch con polistirene di riciclo si ha un risparmio superiore a 200€/ton. L'analisi qui discussa è solo una stima iniziale dei costi, saranno necessari futuri studi ai livelli successivi per determinare valori più affidabili dei costi. Si può però ragionevolmente concludere che la scelta di recupero del polistirene di riciclo per produrre il masterbatch antifiamma possa risultare una soluzione più proficua per l'azienda.



## Capitolo 11 Studio delle proprietà di sistemi compositi

Il seguente capitolo si prefigge l'obiettivo di verificare l'influenza di argille organo-modificate sulle proprietà fisico meccaniche, termiche e di reazione al fuoco di polistirene tal quale e ritardato alla fiamma; prestando particolare attenzione alla sinergia, o eventuale antagonismo, tra argilla e ritardante di fiamma alogenato nella determinazione delle caratteristiche di reazione al fuoco del polimero.

### 11.1 Preparazione dei compositi mediante estrusione

Allo scopo di favorire un'intima miscelazione tra argilla organo-modificata e polistirene si effettua una miscelazione in estrusore Collin ZK25, il sistema bivate co-rotante garantirà infatti elevati sforzi di taglio e alti tempi di permanenza al fine di ottenere un sistema omogeneo.

Tramite questa prima fase è possibile produrre un compound polimerico al 10% in peso di Dellite 72t. Tale miscela costituisce il punto di partenza per successive diluizioni mediante stampaggio ad iniezione in pressa Arburg 320S.

Le sigle 'PS MFI 28 2.5 nc' e 'PS MFI 28 5.0 nc' si riferiscono a sistemi polimerici contenenti rispettivamente 2,5% e 5,0% in peso di carica in polistirene con valore di MFI 28. Analogamente, 'PS MFI 2 2.5 nc' e 'PS MFI 2 5.0 nc' sono associate a miscele che usano come carrier polistirene a MFI pari a 2.

## 11.2 Analisi morfologica

### 11.2.1 Diffrazione a raggi X

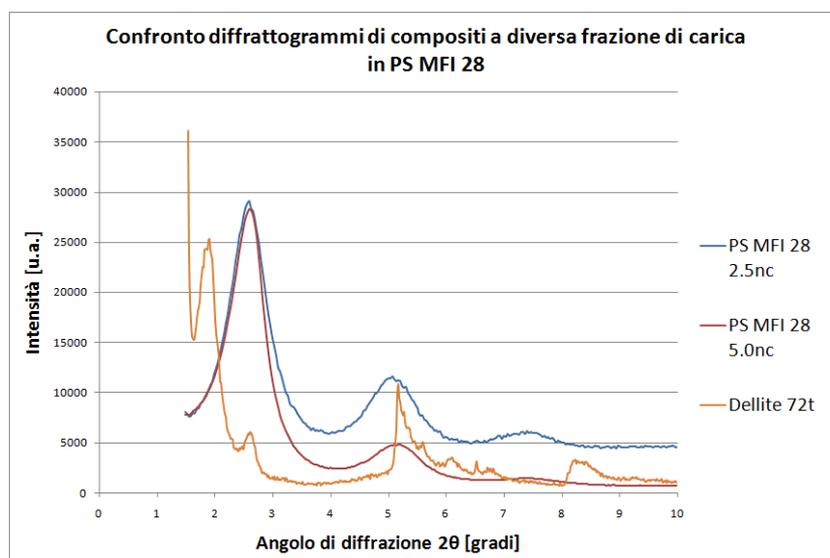


Figura 11.1: confronto analisi XRD di compositi a diverse frazioni ponderali di Dellite 72t in PS MFI28

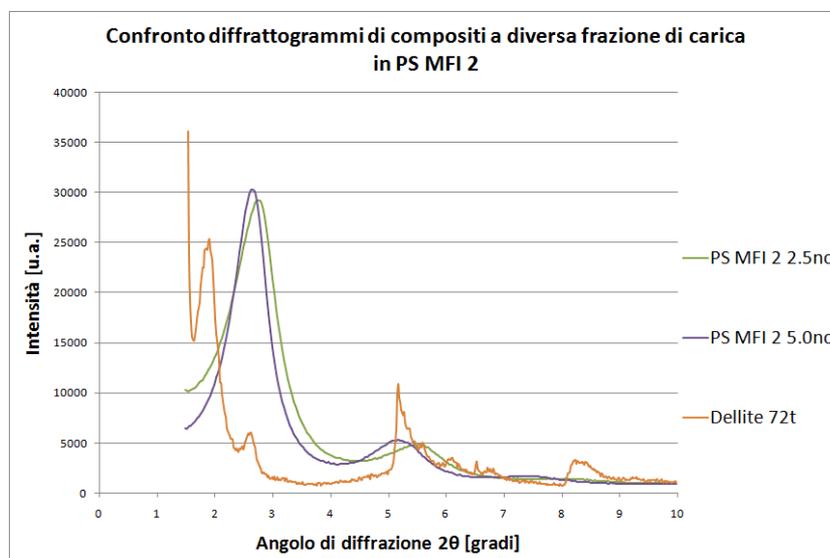


Figura 11.2: confronto analisi XRD di compositi a diverse frazioni ponderali di Dellite 72t in PS MFI2

Figura 11.1 e Figura 11.2 dimostrano la bassa interazione tra PS e Dellite 72t, indipendentemente dal peso molecolare del polistirene e dalla percentuale di nanofiller introdotto (2,5% e 5%). Confrontando gli spettri di diffrazione dei raggi X dei compositi polimerici si può notare lo spostamento verso destra dei tre picchi visibili per l'argilla e relativi alle riflessioni di primo secondo

e terzo ordine della struttura cristallina della stessa. Ciò sembra indicare la diminuzione della distanza interlamellare fra le lamelle inorganiche (e quindi l'assenza di intercalazione del polimero), spesso in letteratura attribuita alla parziale degradazione del compatibilizzante (a causa delle temperature di processo) e alla scarsa affinità tra l'argilla (polare) e il polistirene (apolare).

### 11.2.2 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

I campioni relativi ai materiali compositi ('PS+2.5nc', 'PS+5.0nc') sono stati inviati all'Università di Trieste per eseguire microscopia elettronica in trasmissione con l'obiettivo di ricavare la morfologia del sistema polimerico:



**Figura 11.3:** microscopia elettronica in trasmissione eseguita sul composito a matrice polistirenica ('PS+2.5nc')

Dall'immagine ottenuta al TEM (Figura 11.3) è possibile notare come la dispersione dell'argilla non sia ottimale, rimangono infatti evidenti degli agglomerati di dimensione dell'ordine dei micrometri, e paragonabili alle dimensioni iniziali degli agglomerati di argilla, dell'ordine delle decine di micrometri. Tali strutture, dovute alla bassa interazione tra carica e polimero, fungono da innesco per la rottura di tipo fragile del polistirene, come ben evidenziato nella foto da cui si nota la diramazione di cricche a partire dalle estremità dell'agglomerato di argilla raffigurato al centro. Inoltre si noti l'assenza di un' interfaccia di coesione fra lo stesso e la matrice circostante.

### 11.3 Analisi delle proprietà meccaniche

Di seguito si esaminano le caratteristiche meccaniche del polistirene caricato rispetto al polistirene puro con lo scopo di evidenziare la variazione di modulo elastico, sforzo di rottura e allungamento a rottura dovuta all'inserimento dell'argilla organo-modificata nella matrice polimerica.

Come per la caratterizzazione dei polistireni (Capitolo 8), si procede con prove a trazione secondo ISO 527-2 e prove a flessione secondo ISO 178:

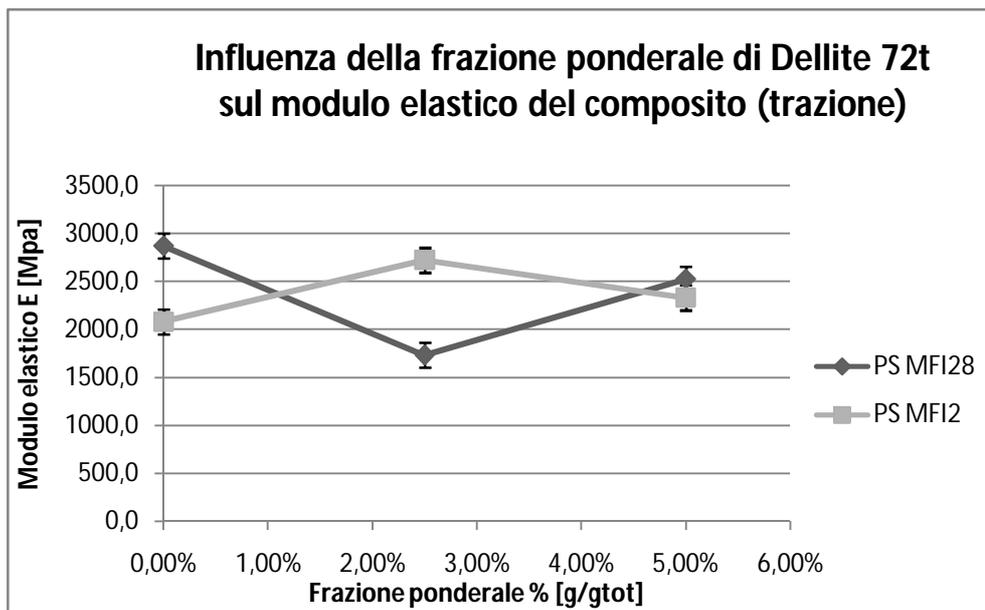


Figura 11.4: influenza della concentrazione della carica sul modulo elastico del polistirene (trazione)

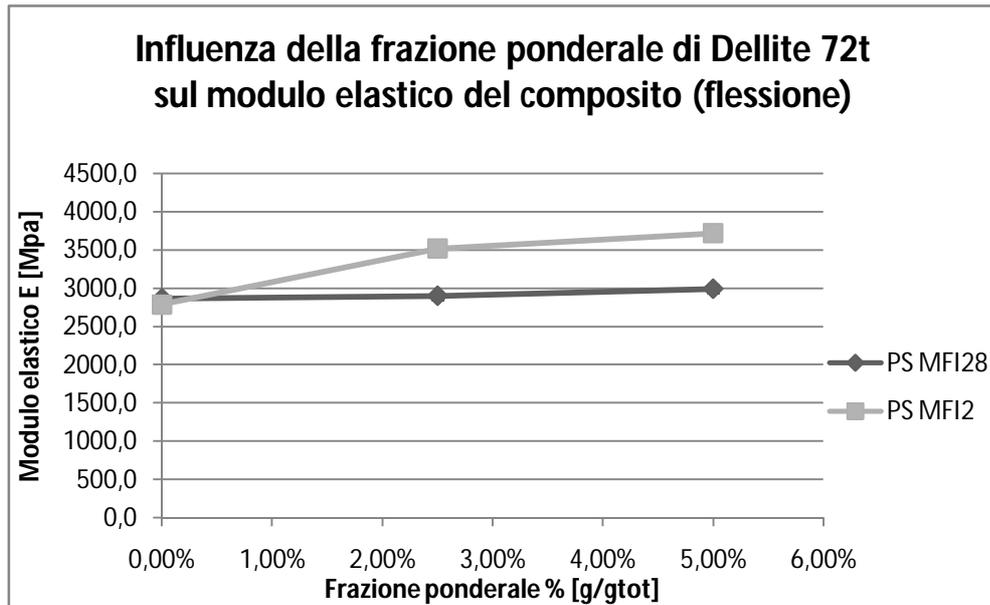


Figura 11.5: influenza della concentrazione della carica sul modulo elastico del polistirene (flessione)

Considerando la variazione del modulo a flessione (Figura 11.5) è possibile affermare che il peso molecolare influenzi il comportamento meccanico del composito (33). Nel caso di PS MFI 28 il valore del modulo a flessione rimane praticamente invariato, mentre per PS MFI 2 si ha un aumento moderato del modulo. Da ciò si può dedurre che bassi valori di MFI, a cui corrispondono alti valori di viscosità, aumentano gli sforzi di taglio necessari a disgregare gli agglomerati di argilla.

In nessuno dei casi esaminati si può ottenere intercalazione dell'argilla, ma nel caso di alti pesi molecolari sarà possibile una maggiore superficie di interazione tra polistirene e carica organomodificata.

Osservando invece i grafici di Figura 11.6, Figura 11.8 e Figura 11.8, è possibile confermare la diminuzione di sforzo di rottura e allungamento a rottura al crescere della concentrazione della carica all'interno della matrice polimerica. La caduta di  $\sigma_r$  e  $\epsilon_r$  può essere attribuibile alla non ottimale dispersione dell'argilla nel polimero (vedi paragrafo 11.2.2).

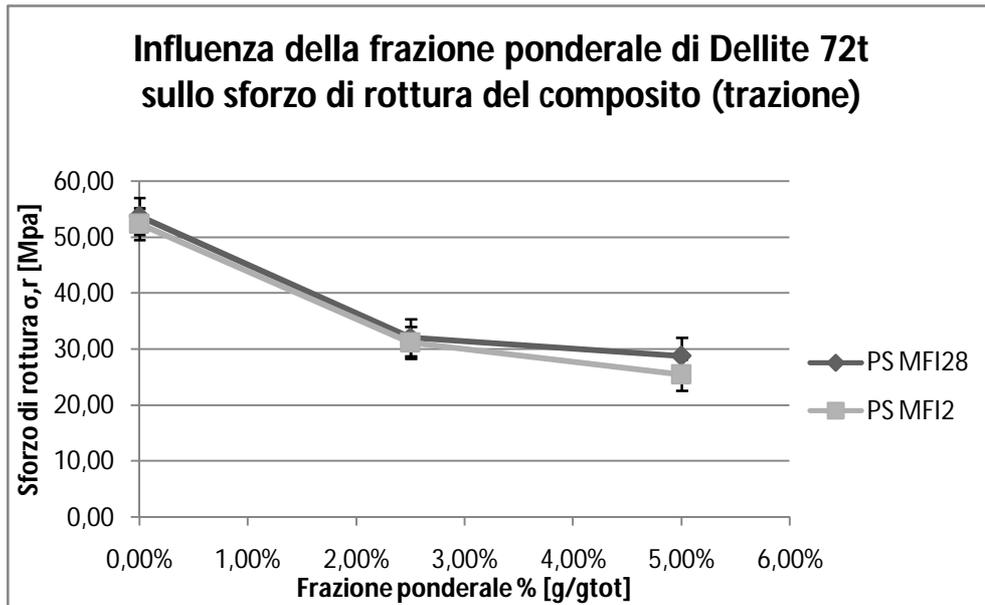


Figura 11.6: influenza della concentrazione della carica sullo sforzo di rottura del polistirene (trazione)

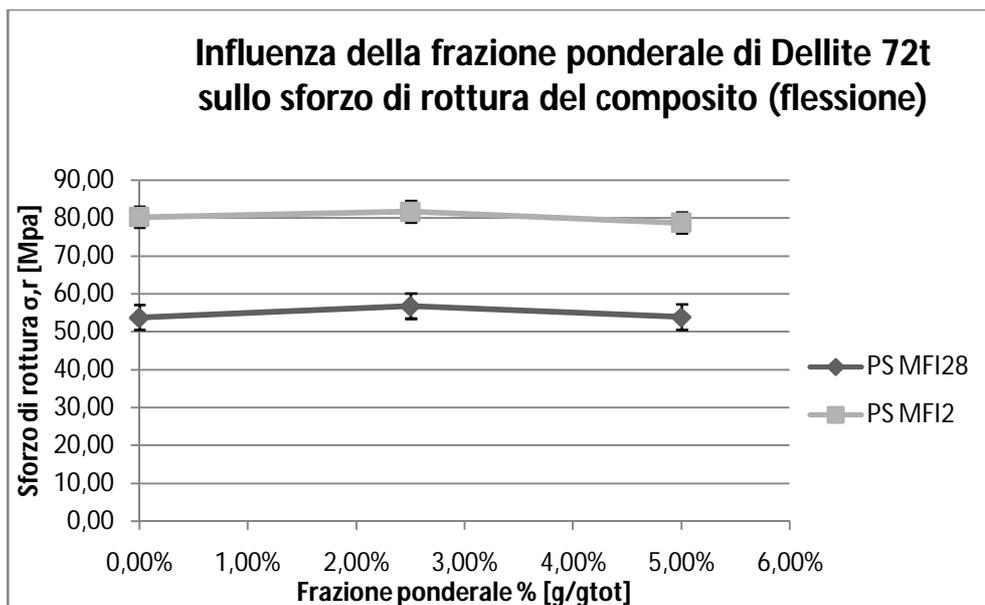


Figura 11.7: influenza della concentrazione della carica sullo sforzo di rottura del polistirene (flessione)

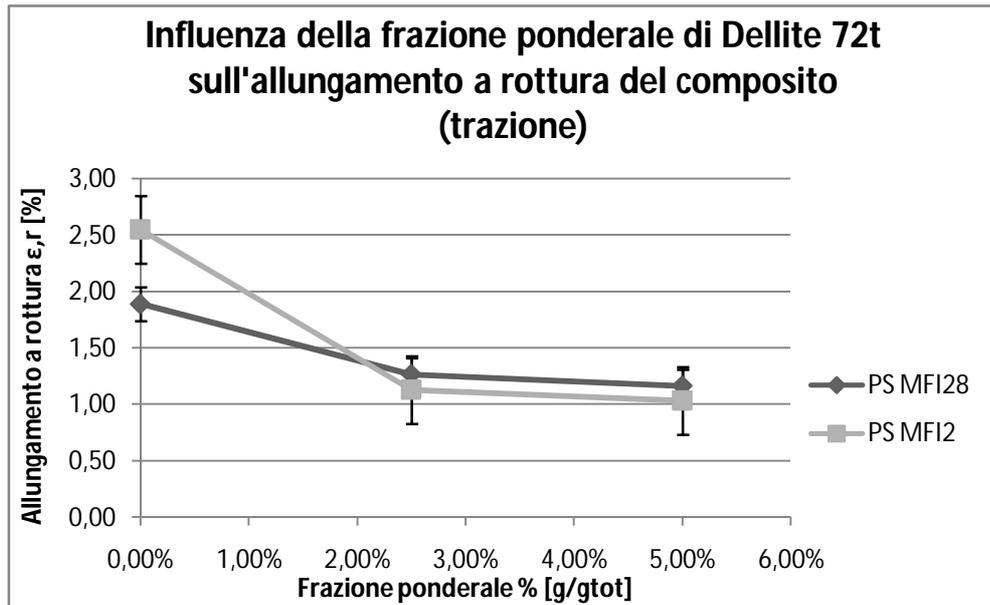


Figura 11.8: influenza della concentrazione della carica sull'allungamento a rottura del polistirene (trazione)

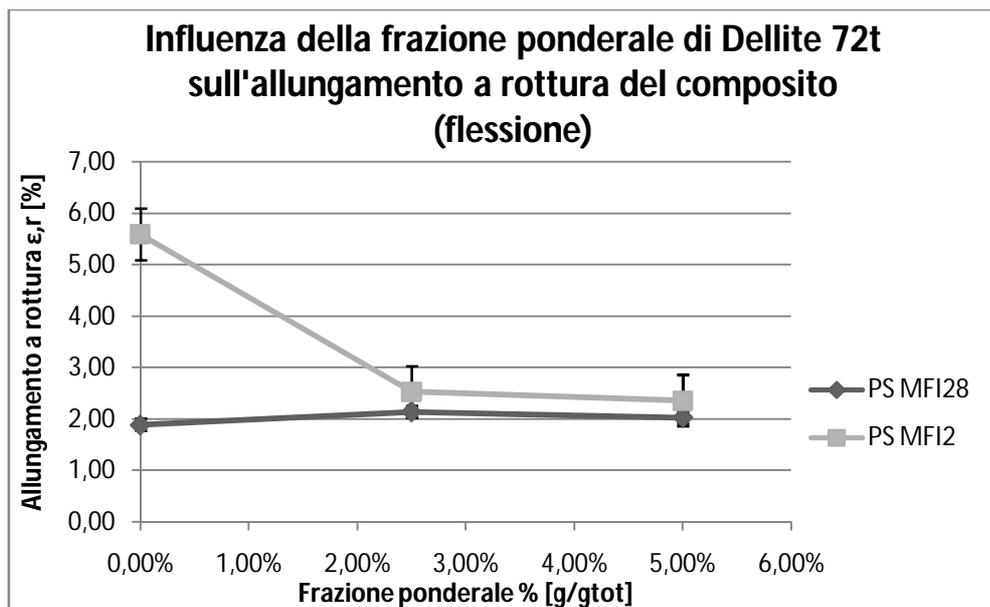


Figura 11.9: influenza della concentrazione della carica sull'allungamento a rottura del polistirene (flessione)

Se si esclude il grafico di Figura 11.7, dove  $\sigma_r$  e  $\epsilon_r$  rimangono costanti all'aumentare della carica, nei rimanenti tre grafici si nota come lo sforzo di rottura e l'allungamento a rottura diminuiscono con l'aumento dell'argilla nanostrutturata all'interno del composito polimerico.

È possibile quindi notare due effetti concomitanti della Dellite 72t su matrice polistirenica. Cariche nanostrutturate, seppur non disperse a livello nanometrico, possono aumentare la rigidità del polimero. L'aumento del modulo elastico si accompagna però alla diminuzione delle caratteristiche di

sollecitazione e allungamento a rottura. Come visibile al TEM (Figura 11.3), i vuoti prodotti dalla presenza della carica non legata al polimero fungono da inneschi per la formazione di cricche che anticipano la rottura del materiale.

## 11.4 Proprietà termiche del composito

### 11.4.1 Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e di deformazione sotto carico (HDT) del composito

Analisi dinamico-meccaniche effettuate con DMA Q800 hanno consentito il confronto dei valori di temperatura di transizione vetrosa e di inflessione sotto carico relativi a polistirene puro e composito:

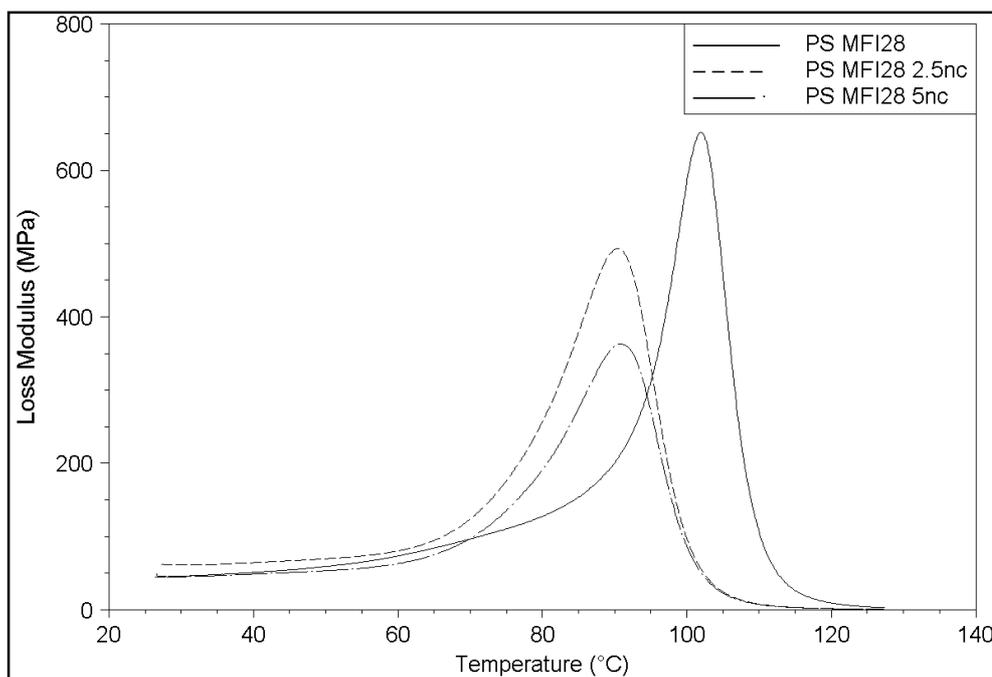


Figura 11.10: andamento modulo di perdita in funzione della temperatura

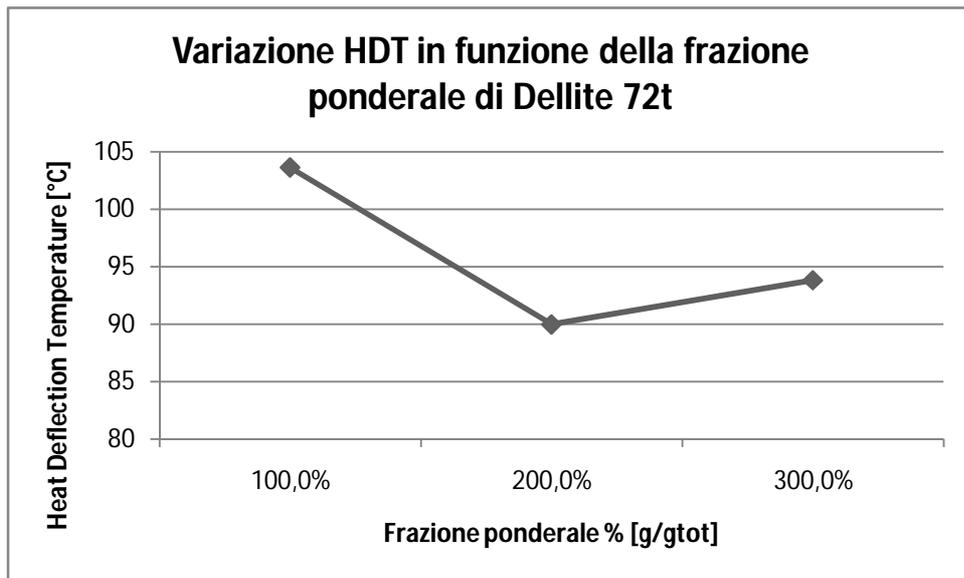


Figura 11.11: variazione HDT in funzione della frazione ponderale di Dellite 72t

I valori di temperatura di transizione vetrosa e di inflessione sotto carico dipendono entrambi dalla struttura delle macromolecole e alla loro interazione; la diminuzione di  $T_g$  e HDT è quindi associata alla facilità di scorrimento delle catene polimeriche. La causa può essere attribuita dalla presenza dei sali alchilici ammonici situati nella superficie esterna dell'argilla. La loro decomposizione nel processo di melt-blending può causare la produzione di composti che migrando nel polimero ne provocano la plastificazione.

#### 11.4.2 Stabilità termica del composito

Per risalire alle differenti stabilità termica dei diversi sistemi polimerici a base polistirene si confrontano le analisi termo-gravimetriche eseguite in condizioni termo-ossidative relative a polistirene non lavorato ('PS MFI28') e polistirene composito al 5% in peso di carica ('PS MFI28 5nc'). In questo paragrafo sarà quindi esaminata l'influenza dell'argilla sulle reazioni di degradazione del composito.

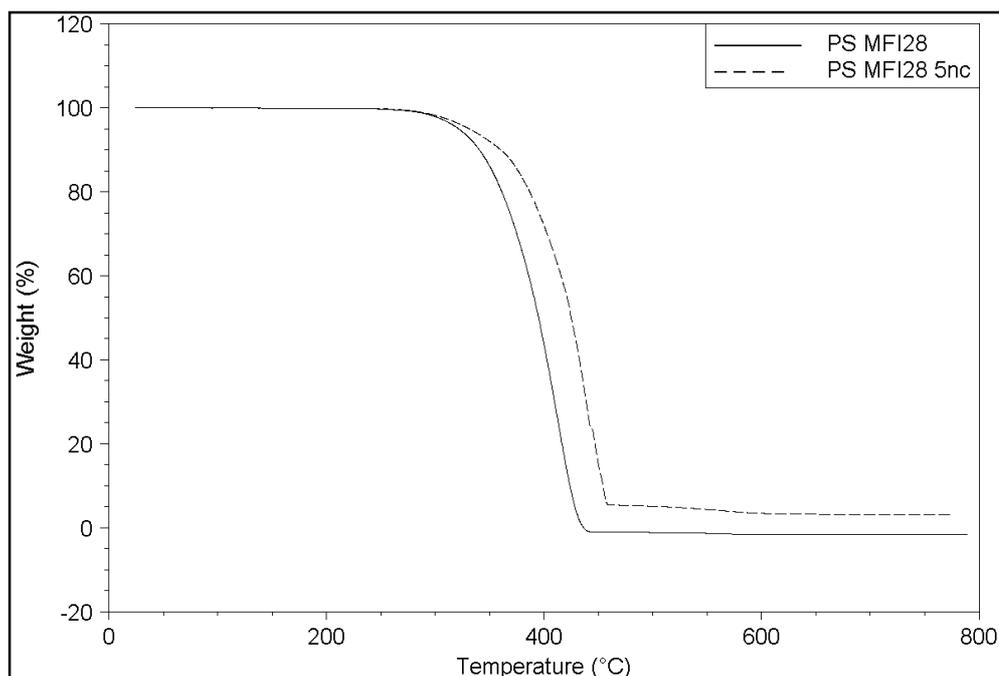


Figura 11.12: confronto curve di degradazione relative a polistirene puro e composito con 5% in peso di Dellite 72t

Le due curve di degradazione, relative a 'PS MFI28' e 'PS MFI28 5nc', mostrano due step di degradazione; il secondo risulta meno marcato. Dati in letteratura (35) dimostrano che, in condizioni termo-ossidative, sia polistirene puro che composito presentano due fasi di degradazione ognuna delle quali con due gruppi di reazioni competitivi tra loro.

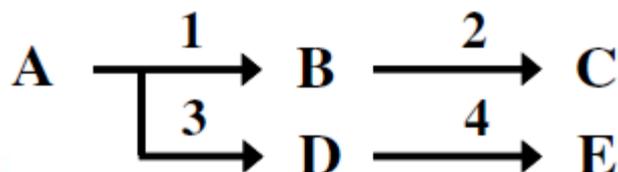


Figura 11.13: schema di degradazione del polistirene

Torna utile riferirsi allo schema di Figura 11.13 dove A rappresenta il polimero iniziale, la reazione 1 coinvolge i radicali idroperossidi nella propagazione della degradazione e la produzione di strutture più stabili termicamente (char), ma compete con la reazione 3 associata alla decomposizione degli idroperossidi. Entrambe conducono ai prodotti intermedi B e D, con conseguente ossidazione (reazione 2 e 4) a residuo finale (C e E).

Al fine di una migliore comprensione della differenza di stabilità termica che intercorre tra polistirene puro e composito si riportano i valori dei parametri cinetici riferiti alla degradazione dei due composti:

**Tabella 11.1:** parametri cinetici riferiti al polistirene puro in condizioni termo-ossidative (35)

Reaction no.	$\log(A)$ ( $A: s^{-1}$ )	$E$ (kJ/mol)	Reaction order
1	$5.89 \pm 0.06$	$102.0 \pm 1$	$0.70 \pm 0.02$
2	$5.90 \pm 0.06$	$131.8 \pm 2$	$0.24 \pm 0.01$
3	$-2.76 \pm 0.04$	$23.6 \pm 0.4$	$2.70 \pm 0.05$
4	$4.98 \pm 0.05$	$122.1 \pm 2$	$0.73 \pm 0.02$

**Tabella 11.2:** parametri cinetici riferiti al composito in condizioni termo-ossidative(35)

Reaction no.	$\log(A)$ ( $A: s^{-1}$ )	$E$ (kJ/mol)	Reaction order
1	$4.44 \pm 0.05$	$89.2 \pm 1$	$0.60 \pm 0.02$
2	$5.10 \pm 0.06$	$124.9 \pm 2$	$1.30 \pm 0.01$
3	$-0.94 \pm 0.02$	$35.3 \pm 0.2$	$2.90 \pm 0.05$
4	$4.18 \pm 0.05$	$118.8 \pm 2$	$0.30 \pm 0.01$

Confrontando i valori di Tabella 11.2 con quelli di Tabella 11.1 si nota la variazione dei parametri cinetici relativi alle reazioni 1 e 3; in particolare, nel polistirene composito si ha la diminuzione di  $E_a$  associata alla reazione 1, l'aumento di  $E_a$  e del fattore preesponenziale  $A$  per la reazione 3. Si può quindi affermare che l'aumento di stabilità termica sia dovuto alla presenza della carica all'interno del composito polimerico. La Dellite 72t ha infatti l'effetto di catalizzare la produzione di strutture intermedie più stabili che impediscono la diffusione di ossigeno all'interno del sistema e la migrazione di composti di pirolisi in fase gas.

### 11.4.3 Reazione al fuoco dei compositi

Analisi al calorimetro a cono eseguite su polistirene composito e tratte da studi pubblicati in letteratura, evidenziano la diminuzione di HRR (Heat Release Rate) (36), conseguenza del minore apporto di composti carboniosi in fase gas. Risulta quindi interessante dimostrare come la presenza di carica influenzi il comportamento al fuoco dei provini quando vengono esposti a fiamma diretta. Per la verifica è necessario procedere analogamente a quanto già descritto nei capitoli precedenti, sottoponendo i campioni a fiamma diretta e classificando la loro reazione al fuoco secondo UL94.

Si è scelto di usare per le prove al fuoco dei provini di polistirene a diverso MFI contenenti carica al 2,5% e 5,0% in peso per verificare come la crescente concentrazione di argilla possa influire su polistireni a diverso peso molecolare. I risultati ottenuti sono esposti in Tabella 11.3:

**Tabella 11.3:** UL 94 V2 performance di Dellite72t in PS MFI28 e PS MFI2

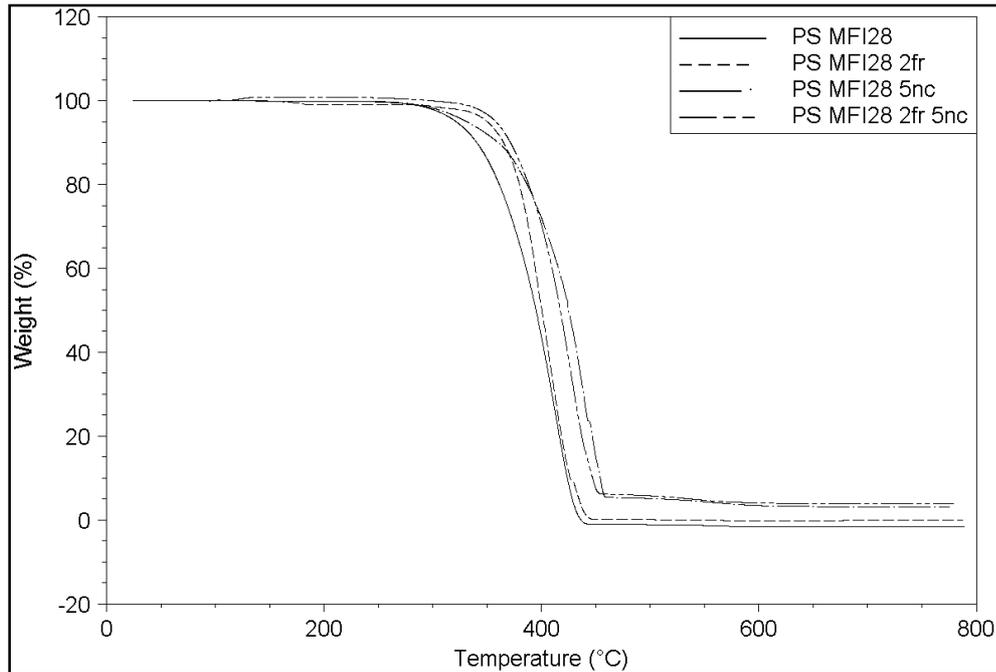
PS MFI28		PS MFI2	
Frazione ponderale nc	V2 test	Frazione ponderale nc	V2 test
2,5%	Fail	2,5%	Fail
5,0%	Fail	5,0%	Fail

I risultati ottenuti confermano che sebbene i compositi diano ottime prestazioni al calorimetro a cono, non rispettano i requisiti imposti da UL94. L'efficienza della barriera protettiva non riesce infatti a fermare la veloce combustione totale del polimero quando questo viene sottoposto a fiamma diretta. Inoltre, ostacola il gocciolamento che è uno dei meccanismi di spegnimento del sistema ritardante alla fiamma HBCD/dicumene.

## 11.5 Proprietà termiche del composito in presenza del ritardante di fiamma alogenato

### 11.5.1 Stabilità termica del composito con ritardante di fiamma alogenato

Per discutere il possibile aumento di stabilità termica dovuto alla contemporanea presenza nel sistema polimerico di Dellite 72t e Master std si ricorre al confronto delle quattro analisi termogravimetriche esposte in Figura 11.14.



**Figura 11.14:** confronto curve di degradazione relative a polistirene puro, polistirene con Master std al 2%, composito con 5% in peso di Dellite 72t e composito con additivo antifiama

Se si osservano le quattro differenti curve si può ragionevolmente affermare che la presenza di carica e ritardante di fiamma abbia un effetto sinergico sulla stabilità termica del polistirene. Osservando la curva relativa al composito al 5% in peso di Dellite 72t e il 2% in peso di Master std è possibile stabilire che il sistema sfrutti entrambi gli effetti positivi dovuti alla copresenza dei due composti. L'HBCD infatti catalizza la formazione di uno strato protettivo di char nella fase iniziale (27), con conseguente aumento di 50°C della temperatura di inizio degradazione. L'argilla invece indirizza la degradazione verso la produzione di prodotti intermedi termicamente più stabili (35).

### 11.5.2 Reazione al fuoco del composito con ritardante di fiamma alogenato

Nel corso del seguente paragrafo si vuole esaminare se la carica e il ritardante di fiamma alogenato siano sinergici, si vuole quindi sfruttare la proprietà barriera dovuta alla presenza della Dellite72t e l'azione antifiama in fase condensata e gassosa del sistema HBCD/dicumene.

Le materie prime usate (Dellite 72t, Master std e polistirene non lavorato) per la produzione dei provini attraversano prima uno stadio di premiscelazione in estrusore al fine di omogeneizzare la miscela finale. Per lo stampaggio ad iniezione vengono quindi usati due diversi compound con concentrazione di carica pari a 2,5% e 5,0% in peso a cui viene aggiunto ritardante di fiamma (Master std) in frazioni ponderali che vanno da 0,375% a 2,0%. Operando direttamente in pressa la diluizione desiderata.

**Tabella 11.4:** UL 94 V2 performance di Dellite72t in PS MFI28 con aggiunta di Master std

<b>Composito (PS MFI28+Dellite 72t)</b>			
<b>Frazione ponderale D72t 2,5%</b>		<b>Frazione ponderale D72t 5,0%</b>	
<b>Frazione ponderale Master std</b>	<b>V2 test</b>	<b>Frazione ponderale Master std</b>	<b>V2 test</b>
0,375%	Fail	0,375%	Fail
1,000%	Fail	1,000%	Fail
2,000%	Fail	2,000%	Fail

I risultati delle prove al fuoco (Tabella 11.4) dimostrano che l'argilla nanostrutturata agisce da antagonista al sistema antifiama HBCD/dicumene. Si può imputare tale comportamento al fatto che durante la combustione, la migrazione del ritardante di fiamma verso la superficie avviene simultaneamente a quella dell'argilla(37), la causa è da attribuire al fatto che il composto bromurato può venire assorbito sulla Dellite 72t (38).

Bisogna anche sottolineare il comportamento durante la combustione dei provini caricati sottoposti alle prove al fuoco secondo metodologia UL94-V. Si ricorda che una delle due azioni responsabili dello spegnimento dei provini è la scissione radicale di catena (paragrafo 10.2) con conseguente gocciolamento del polimero. Il meccanismo fisico appena citato è visibile in tutti i provini in cui è presente il solo additivo antifiama; l'inserimento della carica invece rallenta, o addirittura inibisce, il gocciolamento della fase condensata. Questa evidenza sperimentale ottenuta in laboratorio è supportata da numerosi dati in letteratura (39).

A partire da quest'ultima osservazione si possono programmare successive miscelazioni carica/antifiama per cercare di sfruttare la drastica diminuzione del gocciolamento dei materiali compositi sottoposti a fiamma diretta, dovuta alla formazione di una barriera protettiva durante la fase di pre-ignizione. L'obiettivo è quindi produrre un sistema polimerico in grado di non produrre gocce quando viene esposto al fuoco e di poter quindi essere classificato V0 secondo gli standard imposti da UL94-V. Il miglioramento della reazione al fuoco potrebbe infatti aumentare il valore aggiunto del polimero e consentire l'inserimento dei prodotti su base polistirene in mercati dove la normativa vigente risulta maggiormente restrittiva (ad esempio in applicazioni elettriche). Per cercare di raggiungere lo scopo si diminuisce notevolmente la quantità di argilla presente nel composito, tenendo costante la frazione ponderale di Master std pari a 2,0% in peso.

**Tabella 11.5:** UL 94 V2 performance di Dellite72t in PS MFI28 additivato con Master std

<b>PS MFI28 + Master std 2,0%</b>					
<b>Frazione ponderale D72t</b>	<b>t1</b>	<b>t2</b>	<b>t1+t2</b>	<b>Gocciolamento</b>	<b>V2 test</b>
<b>0,0%</b>	1,0	0,6	1,6	Si	Pass
<b>0,5%</b>	2,4	0,8	3,2	Si	Pass
<b>1,0%</b>	6,9	2,5	9,4	Si	Pass

I risultati mettono anche in evidenza la veloce estinzione della fiamma, dovuta alla presenza di una significativa quantità di ritardante di fiamma, e l'aumento dello strato di char, in seguito all'introduzione della Dellite 72t. I due meccanismi non sono però in grado di inibire totalmente il gocciolamento, ciò implica non rientrare nella classificazione UL94 V0.

Si deve tenere in considerazione che il prodotto Master std è formato dal 40% di HBCD e il 2% di dicumene, quest'ultimo composto ha la sola funzione di causare la rottura omolitica delle macromolecole (Figura 10.5). Al fine di un'ulteriore diminuzione del gocciolamento del polimero fuso, si elimina la presenza del dicumene dalla miscela, usando solamente l'azione dell'additivo bromurato per ottenere la reazione al fuoco voluta. Si preparano a tal fine blend polimerici in cui si variano le percentuali in peso di Dellite 72t da un valore minimo pari a 2,5% a un valore massimo pari di 5,0%, mentre per il ritardante di fiamma i valori minimi e massimi di frazione ponderale sono rispettivamente 1,0% e 2,0%. Queste percentuali si riferiscono solamente al composto bromurato HBCD.

**Tabella 11.6:** UL 94 V2 e V0 performance di Dellite72t in PS MFI28 additivato con HBCD

<b>PS MFI28 + HBCD 1,0%</b>						
<b>Frazione ponderale D72t</b>	<b>t1</b>	<b>t2</b>	<b>t1+t2</b>	<b>Gocciolamento</b>	<b>V2 test</b>	<b>V0 test</b>
<b>2,5%</b>	>30	>30	>60	Si	Fail	Fail
<b>5,0%</b>	>30	>30	>60	Si	Fail	Fail
<b>PS MFI28 + HBCD 2,0%</b>						
<b>2,5%</b>	>30	>30	>60	Si	Fail 3/10	Fail
<b>5,0%</b>	>30	>30	>60	Si	Fail	Fail

Il gocciolamento risulta notevolmente diminuito, ma non inibito; peraltro, con l'aggiunta di Dellite 72t, il diametro delle gocce aumenta visibilmente. Le prove sperimentali sembrano confermare le conclusioni presenti in letteratura riguardo al rapporto tra cariche e ritardanti bromurati, questi ultimi infatti vengono assorbiti dagli strati di argilla. Sarà quindi rallentata la loro migrazione verso la

superficie, con conseguente diminuzione dell'acido bromidrico necessario allo spegnimento della fiamma.

Dalle prove al fuoco eseguite secondo metodologia UL94-V si osserva che una buona reazione al fuoco non può prescindere dal meccanismo di gocciolamento del polimero fuso. Inoltre, nel caso di copresenza in elevate frazioni ponderali di Dellite 72t e HBCD sembra ci sia forte inibizione, da parte dell'argilla, nell'azione antifiamma attribuita al sistema HBCD/dicumene sia in fase condensata che in fase gas.

## 11.6 Degradazione del composito in presenza di ritardante di fiamma alogenato

### 11.6.1 Imbrunimento dei provini nello stampaggio ad iniezione

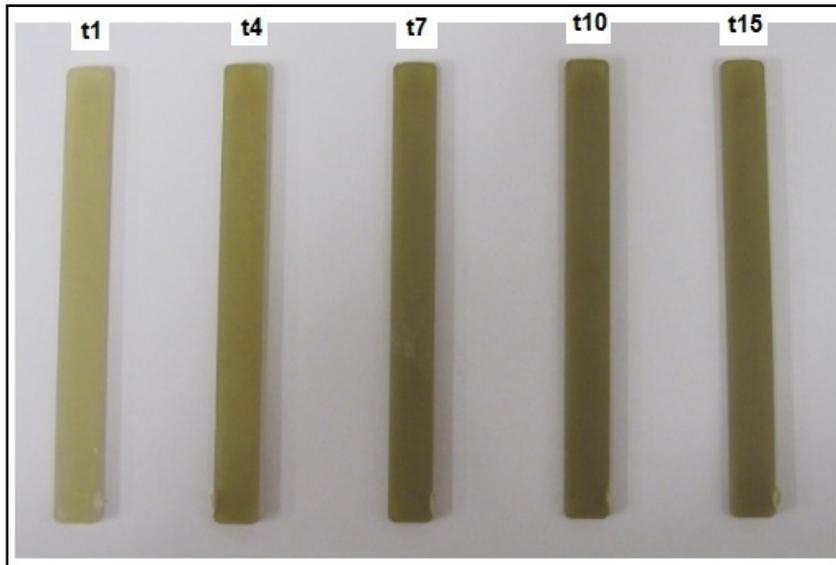
In tutti i provini contenenti sia la carica che il ritardante di fiamma alogenato si può osservare il graduale imbrunimento del materiale all'aumentare del tempo in cui la miscela stoccata permane nella zona di plastificazione della pressa (Tabella 11.7), quindi a temperature prossime ai 200°C; la colorazione diventa più intensa all'aumentare del tempo di stazionamento del polimero ad alte temperature (Figura 11.15).

**Tabella 11.7:** temperature presenti in camera di plastificazione, numerate in ordine crescente dal punto T1 sotto la tramoggia in cui vengono immessi i granuli fino al punto T4 in cui il polimero fuso viene iniettato nello stampo

Posizione sensore	Temperatura (°C)
T1	170
T2	180
T3	180
T4	190

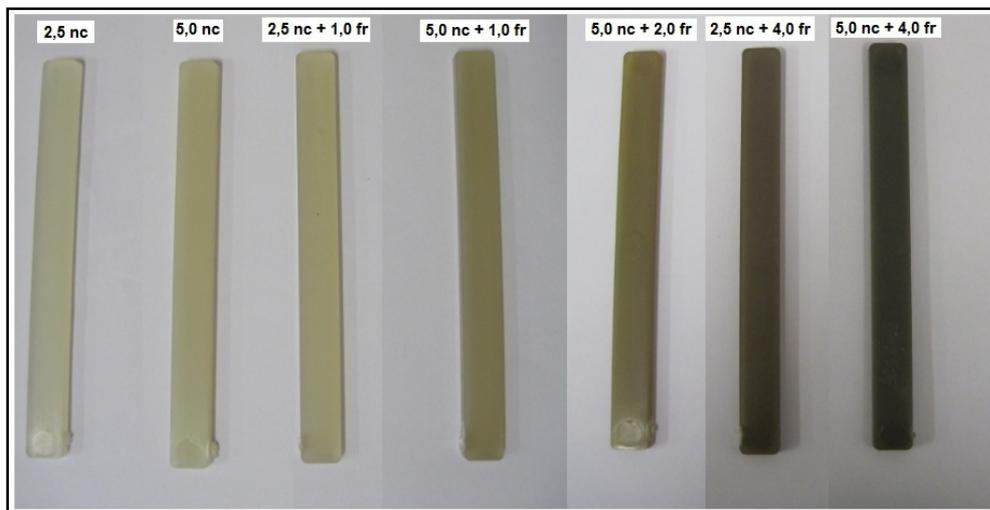
Iniezioni di 400 grammi di blend polimerico in pressa producono circa 15 provini, si calcola che la distanza temporale tra due provini successivi sia intorno ai 40 secondi con un tempo morto iniziale pari a circa 90-120 secondi per consentire l'avvinamento della vite. Le sigle associate ai provini di Figura 11.15 si riferiscono all'ordine in cui vengono stampati; con un rapido conto è possibile risalire all'arco temporale intercorso tra l'iniezione della miscela polimerica e l'ottenimento del campione

't15', pari a circa 12 minuti. Se si confrontano però i provini 't7' e 't15' (Figura 11.15) si può ragionevolmente presupporre che il massimo grado di degradazione sia raggiunto già dopo 7 minuti.



**Figura 11.15:** Blend polimerico 'PS MFI 28 2fr 5nc' intensificazione del colore all'aumentare del tempo di stazionamento in pressa.

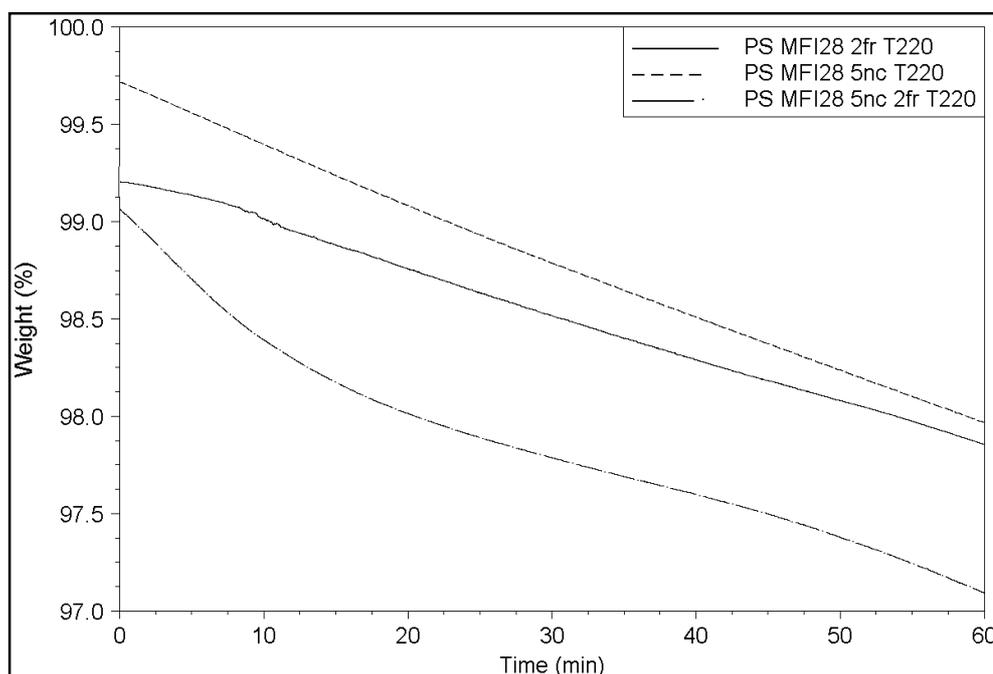
Inoltre, miscele a composizione diversa presentano maggior grado di imbrunimento all'aumentare della concentrazione di uno dei due componenti (Figura 11.16).



**Figura 11.16:** intensificazione del colore dovuto all'aumento in percentuale in peso di Dellite 72t e Master std (fr)

### 11.6.2 Analisi termogravimetriche sul blend polimerico e sui componenti separati

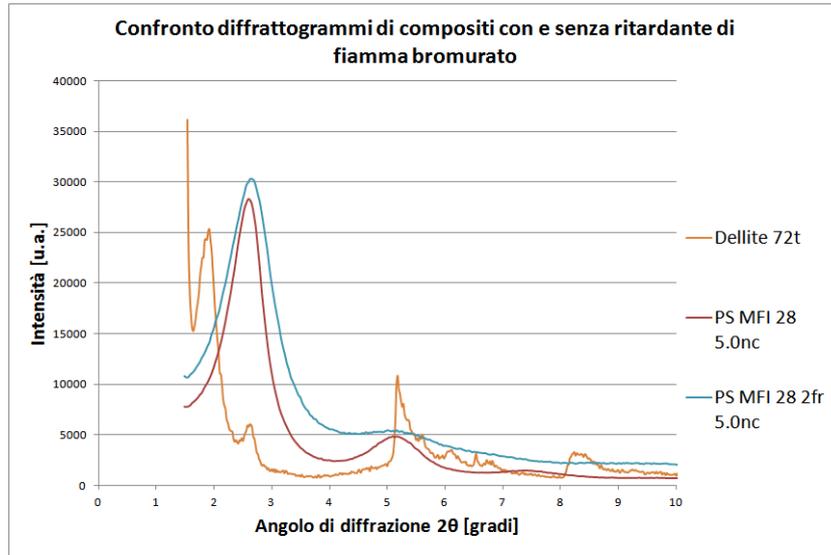
Analisi termogravimetriche in isoterma di temperatura (Figura 11.17) dimostrano che il composito al 5,0% di Dellite 72t, contenente il 2,0% di Master std, presenta una perdita in peso maggiore rispetto ai due sistemi polimerici in cui due composti vengono separati. Ciò significa che la compresenza dell'argilla e dell'antifiamma bromurato nel polistirene rende meno stabile il sistema polimerico quando viene sottoposto ad un a temperatura di 220°C.



**Figura 11.17:** confronto curve di degradazione in isoterma (T=220°C) relative a polistirene con Master std al 2%, composito con 5% in peso di Dellite 72t e composito con additivo antifiamma

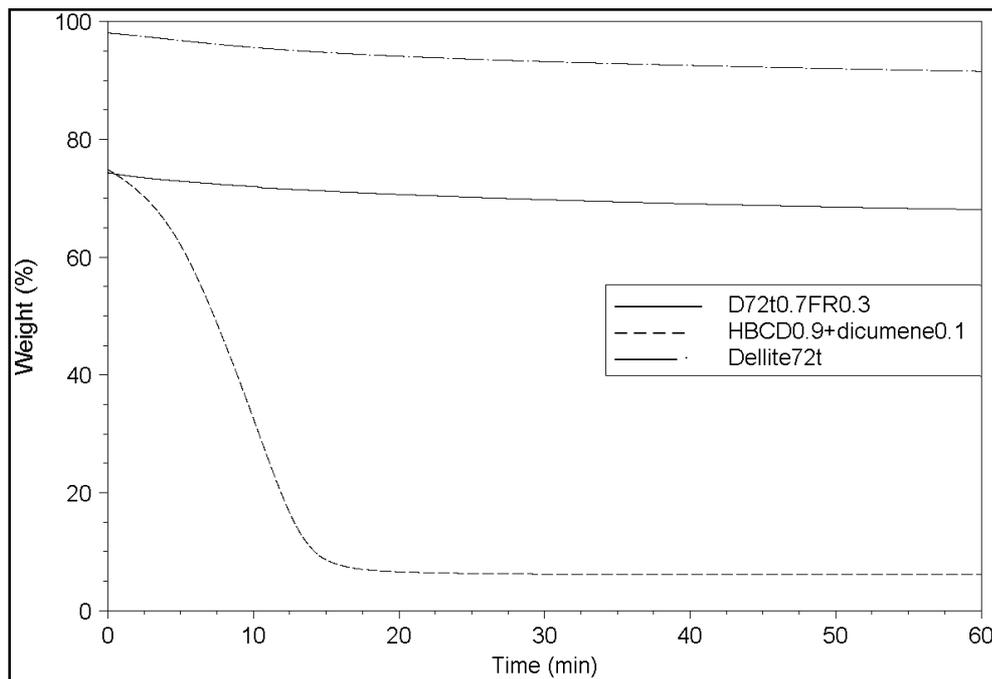
Si vuole cercare di comprendere se la diminuzione in peso relativa alla curva 'PS MFI 28 5nc 2fr\_T220' di Figura 11.17, sia associabile alla degradazione delle molecole organiche presenti nell'argilla organo-modificata, oppure sia dovuta alla maggiore produzione di composti volatili da parte del polistirene.

Se si confrontano i diffrattogrammi relativi al composito (5,0% di Dellite 72t) con lo stesso composito a cui è stata aggiunta una quantità di additivo bromurato pari al 2,0% in peso, si può stabilire che non sia presente un'ulteriore degradazione dell'organo-modifica.



**Figura 11.18:** confronto analisi XRD di polistirene composito (PS MFI 28) al 5% di Dellite 72t con e senza ritardante di fiamma bromurato

A conferma di quest'aspetto vengono eseguite tre analisi termogravimetriche sui composti puri, rispettando le proporzioni dei singoli componenti all'interno del blend polimerico.

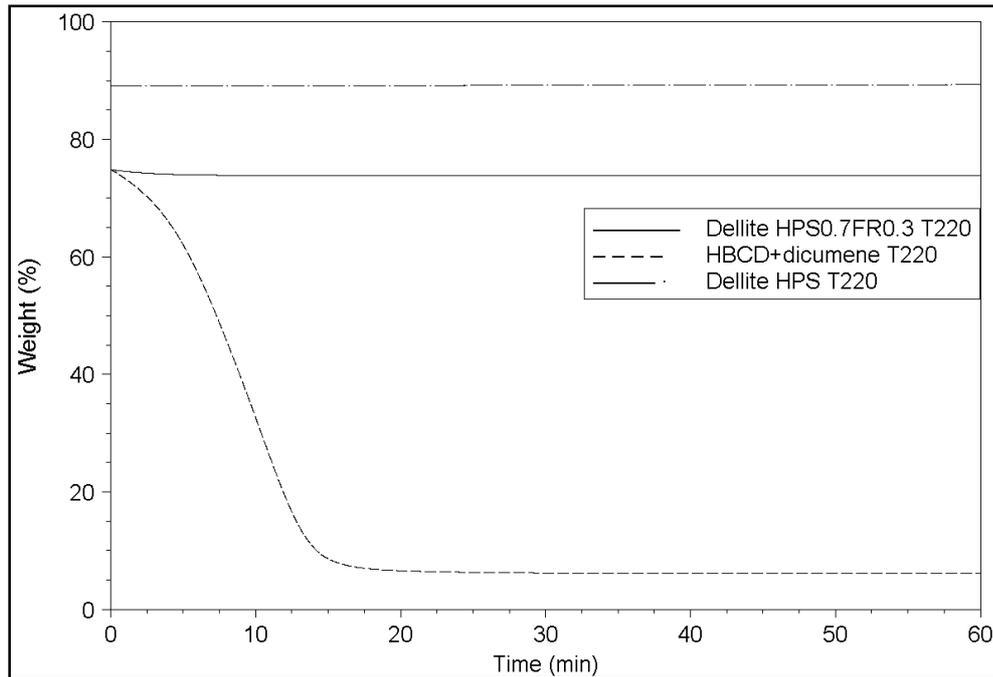


**Figura 11.19** confronto curve di degradazione in isoterma ( $T=220^{\circ}\text{C}$ ) relative a Dellite 72t, sistema antifiama HBCD/dicumene in rapporto in peso 9:1 e miscela Dellite 72t/antifiama in rapporto in peso 7:3

Osservando il confronto presente in Figura 11.19 è possibile affermare che la Dellite 72t non viene alterata dalla presenza del sistema HBCD/dicumene, quindi la diminuzione in peso è probabilmente data dalla maggiore degradazione della matrice polimerica del composito.

Inoltre, viene messo in evidenza che al tempo 0 è presente ancora il 70% del sistema antifiamma ('HBCD0.9+dicumene0.1'); la curva di degradazione relativa alla miscela antifiamma/carica ha inizio invece ad una percentuale in peso pari a circa 70%, ciò evidenzia la totale scomparsa del ritardante di fiamma. Risulta quindi possibile un'azione catalitica da parte dell'argilla organo-modificata sulla decomposizione del composto alifatico bromurato (38).

Si vuole ora comprendere quale componente della Dellite 72t interagisca con il composto bromurato del sistema antifiamma, cercando di capire se l'azione catalitica sulla decomposizione sia svolta dalla componente inorganica dell'argilla o dal compatibilizzante organico (vedere paragrafo 4.3). A tal fine si ricorre all'uso di un'argilla nanostrutturata priva del modificante, sostituendo così la Dellite 72t con la Dellite HPS e svolgendo ulteriori analisi termogravimetriche sulla sola argilla e sulla miscela antifiamma/carica. I risultati vengono riportati in Figura 11.20. Anche in questo caso si deve considerare che la percentuale di antifiamma presente al tempo 0 si aggira intorno al 70% e la curva di degradazione del sistema antifiamma/carica ha inizio al tempo 0 ad una percentuale in peso pari a 75%, rimanendo stabile nei successivi 60 minuti. Le evidenze sperimentali appena discusse portano ad affermare che l'azione catalitica sulla decomposizione del composto bromurato sia svolta principalmente dalla parte inorganica dell'argilla. Dunque, dai dati acquisiti non sembra opportuno sostituire l'argilla organo-modificata con un'argilla senza compatibilizzante quando ci si trovi in presenza di additivi alogenati.



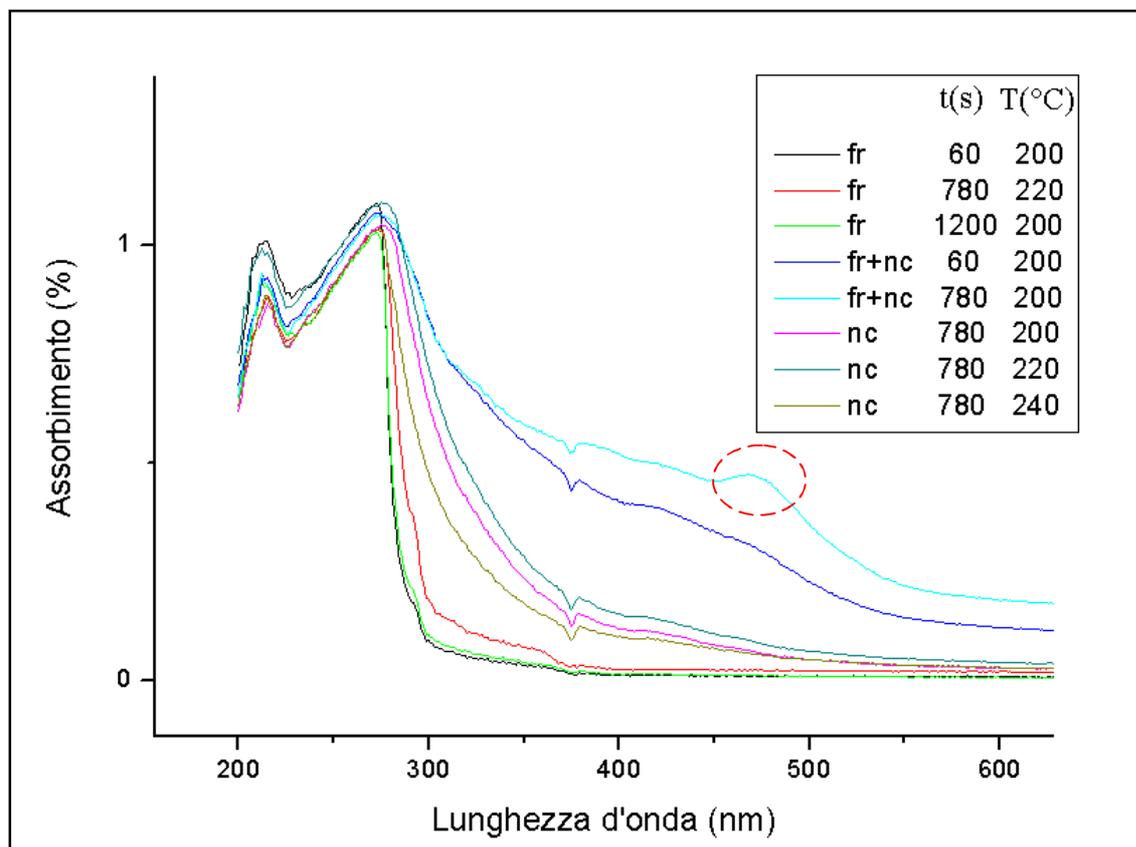
**Figura 11.20:** confronto curve di degradazione in isoterma ( $T=220^{\circ}\text{C}$ ) relative a Dellite HPS, sistema antifiama HBCD/dicumene in rapporto in peso 9:1 e miscela Dellite HPS/antifiama in rapporto in peso 7:3

### 11.6.3 Spettrofotometria di assorbimento in UV-visibile

È già stato discusso nel paragrafo 10.2 come il sistema HBCD/dicumene possa aumentare la degradazione del polistirene aumentando la rottura omolitica delle macromolecole dovuta alla liberazione di radicali Br. Si vuole ora associare questo meccanismo all'azione svolta dalla Dellite 72t. Gli strati di argilla intercalati nella matrice polimerica e le forze tra quest'ultimi possono infatti creare un ostacolo alla diffusione delle catene più grandi, intrappolando così i macroradicali. Il ruolo dell'argilla è allora prevenire il trasporto dal bulk alla superficie dei macroradicali e permettere reazioni di ricombinazione tra le macromolecole (40). La colorazione scura del polimero degradato può essere così collegata alla presenza di reticolazioni, doppi legami coniugati e possibile carbonizzazione. Per verificare la comparsa delle strutture appena citate sul composito degradato si è ritenuto opportuno eseguire delle analisi spettrofotometriche in UV-visibile.

Dall'analisi degli spettri relativi ai diversi sistemi polistirenici stressati termicamente con intensità e tempi differenti si può ragionevolmente affermare che la copresenza di argilla e antifiama bromurato provoca la formazione di strutture chimiche in grado di assorbire radiazioni di lunghezza d'onda nel campo del visibile. Infatti, tenendo in considerazione lo spettro di assorbimento relativo al

sistema polimerico esposto ad una temperatura di 200°C per un tempo definito di 780" (Figura 11.21), si evidenzia la comparsa di un picco di assorbimento ad una lunghezza d'onda pari a 460 nm.



**Figura 11.21:** analisi UV eseguite su film di sistemi polistirenici ottenuti per stampaggio a compressione (P=3 bar), trattando termicamente per un tempo definito t(s) ad una data temperatura T(°C)

Risulta difficile determinare il tipo di struttura chimica del composto cromoforo formatosi in seguito all'aggiunta di carica e antifiamma al polistirene e alla sua esposizione ad alte temperature, si cercherà comunque di fornire delle ipotesi avvalorate da precedenti dati di letteratura. È stato studiato infatti che provini di polistirene addizionato con cariche organo-modificate, sottoposto a temperature prossime a quelle di degradazione, danno fenomeni di inscurimento in funzione della quantità di argilla presente nel sistema (41). Molto probabilmente il colore scuro del materiale può essere associato alla formazione di doppi legami coniugato all'interno del blend polimerico.

Inoltre, studiando lo spettro di assorbimento del  $\beta$ -carotene, la cui struttura chimica viene proposta in Figura 11.22, si può notare un picco di assorbimento associato ad una lunghezza d'onda di 470 nm.

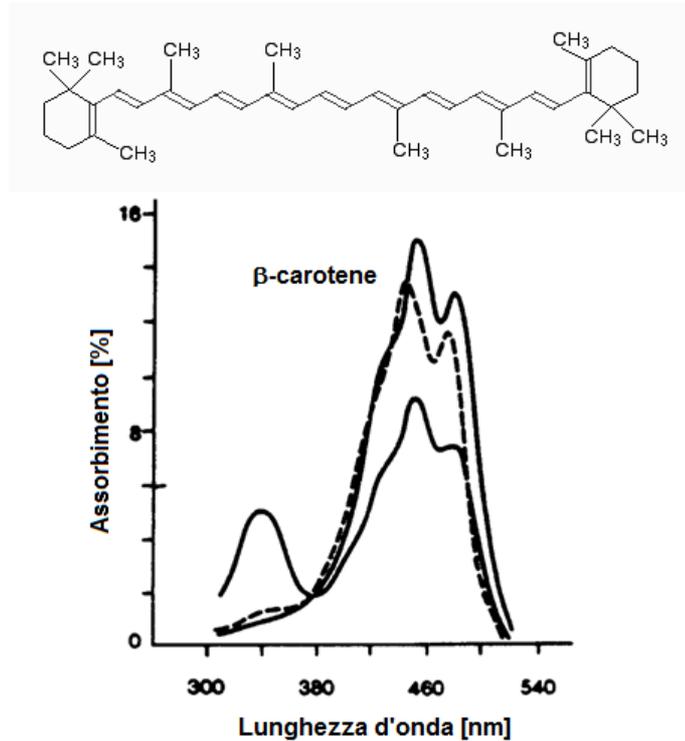


Figura 11.22: struttura chimica del  $\beta$ -carotene (sopra) e relativo spettro di assorbimento (sotto)

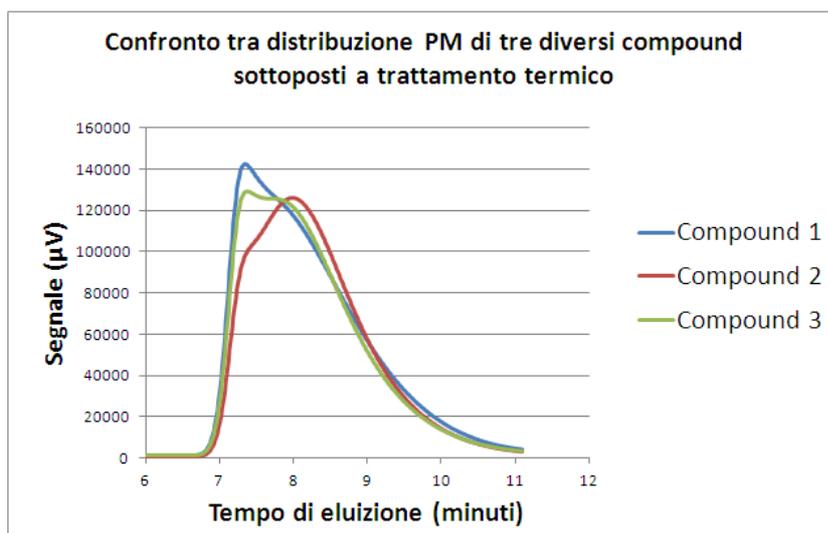
Fenomeni di assorbimento in questa zona possono quindi essere dovuti alla presenza di doppi legami coniugati all'interno delle macromolecole polimeriche, i quali comportano una delocalizzazione elettronica con conseguente diminuzione energetica delle transizioni tra due livelli differenti. Occorreranno quindi radiazioni di minore energia per eccitare gli elettroni di questi sistemi.

#### 11.6.4 Confronto di MWD relativi a sistemi polimerici sottoposti a stress termici

Il presente paragrafo si pone l'obiettivo di verificare se all'imbrunimento del polistirene additivato con argilla e ritardante bromurato, possa essere associata anche una maggiore diminuzione del peso molecolare del polimero. A tale scopo si eseguono quindi delle analisi mediante tecnica Gel Permeation Chromatography sui diversi sistemi polistirenici stressati termicamente ad una temperatura pari a 200°C:

**Tabella 11.8:** componenti dei sistemi polistirenici e durata dello stress termico indotto su di essi

Sistema polistirenico	Componenti	Durata trattamento termico (secondi)
Compound 1	Ritardante di fiamma (HBCD/dicumene)	1200
Compound 2	Argilla nanostrutturata (Dellite 72t)	780
Compound 3	Ritardante di fiamma (HBCD/dicumene) e Argilla nanostrutturata (Dellite 72t)	780



**Figura 11.23:** confronto della distribuzione dei pesi molecolari di tre diversi sistemi polistirenici sottoposti a stress termici

La Figura 11.23 dimostra che la presenza di Dellite 72t e antifiama HBCD/dicumene, nello stesso blend polimerico, non incentiva la diminuzione della lunghezza delle macromolecole quando il materiale viene sottoposto a trattamenti termici. Ciò significa che i processi di melt-blending, subiti dalla miscela polimerica durante le fasi di lavorazione, impongono al polistirene la formazione di nuove strutture con doppi legami coniugati, senza portare ad una maggiore diminuzione del peso molecolare.

## Conclusioni

Nella prima fase del lavoro è stato esaminato l'effetto di trattamenti termomeccanici sulle caratteristiche strutturali e funzionali del polistirene vergine con MFI28 e di due polistireni di riciclo da EPS, rispettivamente con e senza additivo antifiamma. L'obiettivo era verificare come eventuali stress subiti dal materiale nelle fasi di riciclo, potessero intervenire sulla struttura delle catene polimeriche, e conseguentemente sulla processabilità del polistirene di recupero. Da analisi termogravimetriche e Gel Permeation Chromatography è ipotizzabile che trattamenti termomeccanici, di diversa intensità e durata, possano portare a parziale reticolazione del polimero e contemporaneamente ad una diminuzione del peso molecolare medio, intorno al 10% dopo 10' di trattamento per tutti i polistireni esaminati. Il risultato di questa analisi porta a concludere che l'effetto di tali trattamenti sulle caratteristiche del polimero rimane piuttosto contenuto, quindi le varie fasi previste per il recupero del PS da recupero di polistirolo espanso (EPS), simulate sperimentalmente, non pregiudicano la lavorazione del polimero.

In questo studio si è studiata anche l'efficienza di un masterbatch antifiamma, prodotto a partire da HBCD/dicumene (42%) e polistirene vergine (58%), su PS a diverso peso molecolare con lo scopo di studiare la dipendenza tra reazione al fuoco dei provini e lunghezza delle macromolecole. Risultati acquisiti hanno dimostrato che PS con MFI maggiore necessitano di una minore quantità di Master std, per poter rientrare nella classificazione UL 94-V2. Infatti, se per pesi molecolari attorno a 90.000 g/mol la frazione ponderale di Master std necessaria al superamento del test si attesta allo 0,375%, per pesi molecolari superiori (circa 120.000) si sale fino a concentrazioni pari allo 0,750%.

E' stata poi confrontata l'efficacia del Master std con quella di un masterbatch antifiamma prodotto a partire da un polistirene di riciclo, denominato Master ric con o senza FR, a seconda del polistirene di recupero utilizzato. Si deve tener presente che le diluizioni dei due masterbatch dovevano essere eseguite con lo stesso polistirene vergine ai fini di una corretta valutazione. Dai tempi di combustione ottenuti tramite metodologia UL 94-V, è stato possibile stabilire che l'efficacia del Master ric si avvicina molto a quella del Master std: è sufficiente in particolare una frazione ponderale pari allo 0,50% di masterbatch prodotto con riciclato, per soddisfare i requisiti imposti da UL 94-V2.

E' stato in seguito eseguito un breve studio di fattibilità per comprendere approssimativamente se il recupero di polistirene necessario alla produzione del Master ric (con o senza FR) possa essere una

soluzione economicamente conveniente. Grazie a questa prima stima, che tiene conto del valore delle materie prime e del costo di lavorazione per passare da EPS a granulo, si è potuto osservare che l'utilizzo di polistirene riciclato per la sintesi di un masterbatch antifiamma garantisce un risparmio superiore ai 200 €/ton. Si ricorda però che una valutazione più accurata dei potenziali economici non può prescindere da ulteriori studi.

L'ultima fase del lavoro ha avuto come oggetto la valutazione dell'effetto dell'utilizzo di additivi nano strutturati in matrici polistireniche. Recenti studi in tal senso hanno individuato un vantaggio nell'uso di cariche organo-modificate derivanti da una maggiore produzione di char protettivo durante la fase di combustione. Da questo deriva una diminuzione del picco di HRR (heat release rate) dimostrato con l'ausilio di un calorimetro a cono. Nella presente relazione si è quindi inserita la verifica della reazione al fuoco di provini contenenti cariche argillose e l'applicazione congiunta di queste con il sistema antifiamma oggetto di questo studio. L'analisi secondo metodologia UL 94 ha però rilevato un peggioramento del comportamento al fuoco, con conseguente non rispetto dei limiti imposti da UL 94-V2, per frazioni ponderali di argilla modificata comprese tra 0,5% e 5,0%. Tale complicazione si è presentata sia per miscele polistireniche con la sola argilla presente, sia per sistemi in cui l'azione della stessa veniva combinata a quella del Master std. La condizione verificatasi può essere imputabile proprio al ritardo del gocciolamento dovuto alla presenza dell'argilla. Cercando di sfruttare quest'effetto per rientrare nella classificazione UL 94-V0 (applicazioni elettriche), usando blend ricchi di argilla (2,5%-5,0%) e di HBCD (1,0%-2,0%), si è ottenuto però la totale inibizione del gocciolamento e la combustione dell'intero provino.

Inoltre, campioni ottenuti a partire da miscele polistireniche con entrambi i componenti davano colorazione giallo-marrone, con intensificazione del colore all'aumentare del contenuto di carica e all'aumentare del tempo di permanenza ad alta temperatura. Studiando questo fenomeno in letteratura e conducendo opportune analisi termogravimetriche, si è potuto ipotizzare che la parte inorganica dell'argilla organo-modificata potesse svolgere un'azione di catalisi sulla decomposizione del composto alifatico bromurato a temperature inferiori a 200°C. Nelle condizioni normali di melt-blending dei diversi sistemi polistirenici (170°C-200°C), si può dunque avere maggiore degradazione dell'HBCD, con l'effetto di diminuire l'effetto inibitivo in fase gas. Analisi UV hanno inoltre evidenziato la comparsa di strutture associabili a doppi legami coniugati e correlabili all'effetto di imbrunimento dei materiali in seguito a trattamenti termici; essi sono presumibilmente dovuti al fatto che i macroradicali polimerici, attivati proprio dai radicali alogenati, possono di interagire con l'argilla e reagire ulteriormente all'interno del polimero.

Si vuole sottolineare le assunzioni riguardanti lo studio sono avvalorate da molteplici studi già pubblicati in letteratura. Saranno comunque necessari ulteriori studi per comprendere appieno il meccanismo di interazione fra le cariche organo-modificate, il polimero ed i composti alogenati nell'originare l'effetto degradativo precedentemente descritto. Nel caso proposto si è preso in considerazione soltanto il sistema HBCD/dicumene, si deve anche aggiungere che il problema legato alla bioaccumulabilità hanno reso i questi ritardanti nocivi per l'ambiente, e quindi sottoposti a normativa. Visto poi l'espandersi del mercato di EPS e XPS nelle infrastrutture, si stanno studiando ritardanti di fiamma alternativi con diverse caratteristiche e meccanismi antifiamma, primi fra tutti i composti a base fosforo.



## Riferimenti bibliografici

1. *Viscoelastic properties of polymers*. **Ferry, J.D.** New York : s.n., 1980.
2. *The theory of polymer dynamics*. **M. Doi, S. F. Edwards**. Oxford : s.n., 1988, Oxford University Press.
3. **Polimeri Europa**. Polimeri stirenici termoplastici. [aut. libro] Aldo Longo, Francesco Pasquali Leonardo Castellani. *Raffinazione e petrolchimica*. Mantova : s.n., Vol. II.
4. **Dow Chemical Company**. Styrene Polymers. [aut. libro] Duane Priddy. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. IV.
5. **URSA Italia S.r.l.** *URSA XPS*. 2010.
6. *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence*. **M., Lewin, Le Bras M., Camino G., Bourbigot, Delobel R.** 1998.
7. **AIPE - Associazione Italiana Polistirolo Espanso**. Il comportamento al fuoco del polistirene espanso sinterizzato (EPS).
8. **Alexandre M, Dubois P.** 28, 2000, *Materials Science and Engineering*, Vol. I.
9. *J.Science*. **T., Pinnavaia**. 220, 1983.
10. *J.Intercalation Chemistry*. **Whittingham S.M., Jacobson A.** New York : Academic Press, 1982.
11. **Vaia R.A., Teukolsky R.K.** 6, 1994, *Chem.Mater*.
12. **Hackett E., Manias E., Giannelis E.P.** 108, 1998, 7410. 108, 1998, *J. Chem. Phys*.
13. **Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D.** 42, 2001, *Polymer*.
14. **J.W., Gilman**. 15, 1999, *Applied clay science*.
15. **Fornes T.D., Yoon P.J., Paul D.R.** 44, 2003, *Polymer*.
16. **Bora M., Gangli J.N., Dutta D.K.** . 346, 2000. 346, 2000, *Thermochim. Acta*.
17. **Xie W., Gao Z., Pan W.P., Hunter D., Singh A., Vaia R.** 2001, *Chem. Mater*.
18. **Shah R.K., Paul D.R.** 47, 2006, *Polymer*.
19. **Paul D.R., Robeson L.M.** 49, 2008, *Polymer*.
20. **Kim S.W., Jo W.H., Lee M.S., Ko M.B., Jho J.Y.** 34, 2002, *Polymer*.
21. **Besco, Stefano**. *Tecniche di processing*. DPCI, Università di Padova : s.n.
22. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*. **F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois**. 63, 2009, *Materials Science and Engineering R*.

23. Ineos Styrenics. [Online] <http://www.ineosstyrenics.net>.
24. **LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A.** DELLITE 72T Nanoclay per nanocompositi. *Business Unit Additivi Plastica*. [Online] <http://www.laviosa.it>.
25. **Framarin, Jacopo. Dipartimento di processi chimici per ingegneria.** Sintesi e caratterizzazione di copolimeri acrilici per lo sviluppo di un sistema conciante ecosostenibile. 2011.
26. *The correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates.* **Galina F. Levchik, Kun Si, Sergei V. Levchik, G. Camino, Charles A. Wilkie.** 65, 1999, *Polymer Degradation and Stability*, p. 395-403.
27. *An overview of brominated flame retardants in the environment.* **Wit, Cynthia A. de.** 46, 2002, *Chemosphere*, p. 583–624.
28. **Anish Tuteja, Michael E. Mackay, Craig J Hawker, Brooke Van Horn, Derek L. Ho.** Molecular Architecture and Rheological Characterization of Novel Intramolecularly Crosslinked Polystyrene Nanoparticles. *Wiley InterScience*. [Online] [Riportato: 24 March 2006.] <http://www.interscience.wiley.com>.
29. *Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: application to polystyrene.* **Todd M. Kruse, Oh Sang Woo, Linda J. Broadbelt.** 56, 2001, *Chemical Engineering Science*, p. 971-979.
30. *Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene.* **Jelle Kaspersma, Cindy Doumen, Sheila Munro, Anne-Marie Prins.** 77, 2002, *Polymer Degradation and Stability*, p. 325–331.
31. *Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives.* **Mark W. Beach, Nelson G. Rondan, Robert D. Froese, Bruce B. Gerhart, John G. Green, Bill G. Stobby, Andrey G. Shmakov, Vladimir M. Shvartsberg, Oleg P. Korobeinichev.** 93, 2008, *Polymer Degradation and Stability*.
32. **Atzeni, Roberta.** Osservatorio Congiunturale. *Macplas-NOTIZIE PER L'INDUSTRIA DELLE MATERIE PLASTICHE E DELLA GOMMA*. [Online] <http://www.macplas.it/pagine/osservatorio-congiunturale>.
33. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites.* **S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides.** 33, 2008, *Progress in Polymer Science*, p. 1119–1198.
34. *Effect of organoclay on the mechanical / thermal properties of microcellular injection molded polystyrene-clay nanocomposites.* **Shyh-shin Hwang, Peming P. Hsu, Jui-ming Yeh, Ching-hsin Hu, Kung-chin Chang.** 36, 2009, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, p. 799-805.
35. *Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite.* **Serge Bourbigot, Jeffrey W. Gilman, Charles A. Wilkie.** 84, 2004, *Polymer Degradation and Stability*, p. 483-492.

- 
36. *Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites.* **Dongyan Wang, Kandice Echols and Charles A. Wilkie.** 29, 2005, *Fire and materials*, p. 283-294.
37. *Flame retarding polymer nanocomposites: Synergism, cooperation, antagonism.* **Lewin, Menachem.** 96, 2011, *Polymer Degradation and Stability*, p. 256-269.
38. *Mode-of-action of self-extinguishing polymer blends containing organoclays.* **Seongchan Pack, Mayu Si, Jaseung Koo, Jonathan C. Sokolov, Tadanori Koga, Takashi Kashiwagi, Miriam H. Rafailovich.** 94, 2009, *Polymer Degradation and Stability*, p. 306–326.
39. *Combination effect of nanoparticles with flame retardants on the flammability of nanocomposites.* **Feng Yang, Gordon L. Nelson.** 96, 2011, *Polymer Degradation and Stability*, p. 270-276.
40. *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement.* **A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee.** 453, 2007, *Thermochimica Acta*, p. 75–96.
41. *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes.* **A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee.** 454, 2007, *Thermochimica Acta*, p. 1-22.



# Ringraziamenti

Finalmente sono arrivato ai ringraziamenti, il momento secondo me più bello della scrittura di una tesi. Non solo per il fatto che li scrivo a lavoro quasi finito, ma perché mi riportano indietro nel tempo a cercare tutte quelle persone con cui ho condiviso i momenti più belli e i più brutti, i più divertenti e i più noiosi, i più felici e i più tristi. E in qualche modo voglio farglielo sapere.

In primis, intendo ringraziare la mia famiglia. In particolare i miei genitori, i migliori che un figlio possa desiderare; e mio fratello Riccardo, lui penso invece sia il meno peggio tra quelli che mi potessero capitare. Scherzo Richi.

Nella tesi triennale avevo anche ringraziato una bellissima ragazza di essermi sempre stata vicino; sperando già allora di poterla ringraziare anche questa volta. Per fortuna così è stato e quindi ti dico 'grazie Irene'. E' stato e sarà sempre fondamentale averti affianco. Adesso spero proprio di ringraziarti tra un po' di anni al matrimonio, perché mi auguro sia quella la prossima tappa.

Mille grazie ad ognuno dei miei amici di Bibano, per tutto. Dal mare alla montagna, con la pioggia e col sole, insieme a voi non mi è mai mancata una birretta quando avevo sete e una grigliatina quando avevo fame. Neppure una pacca sulla spalla quando le cose non mi andavano tanto bene o una serata al Geo per riprendersi dallo stress settimanale. Non vi dirò mai e poi mai che vi voglio bene, sappiate però che lo penso.

Un'altra grande fortuna è essere stato in corso con alcuni degli Ingegneri più simpatici del mondo. Non faccio nomi perché tutte le persone a cui mi riferisco sanno già di esserlo. Grazie per i mercoledì passati assieme.

Grazie ancora a Stefano, Gianluca e Lucia per avermi risolto un bel grattacapo lo scorso Natale, e non solo per questo.

Come dimenticare poi dei miei coinquilini. Bisogna ammettere che non mi è andata neanche male trovarmi a condividere l'appartamento con voi. Grazie a tutti, anche a quello coi capelli rossi visto che è merito suo se vi ho conosciuto.

Gli ultimi ringraziamenti vanno al Prof. Modesti e all'Ing. Besco, non soltanto per la loro simpatia e cordialità, ma anche per la loro disponibilità ed esperienza. Senza di loro questo lavoro non sarebbe stato possibile.