



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE

---

**DOTTORATO IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE  
STRUTTURE XXIII CICLO**



Tutor: Dr. Vincenza Antonucci  
Prof. Antonio Langella  
Coordinatore: Ch.mo Prof. Domenico Acierno

---

Dicembre 2010





*A mio figlio  
con tutto il cuore*



## Ringraziamenti

Al termine di questo cammino, sento il bisogno di ringraziare le persone che mi sono state accanto in questi anni dal punto di vista professionale ed umano. Un grazie particolare è per Enza Antonucci, mio tutor e amica, che mi ha permesso di intraprendere questa carriera consentendomi di lavorare con lei. “Grazie per il supporto professionale e morale che in questi anni mi hai dato e per tutto quello che hai fatto per me”. Ringrazio Michele Giordano per avermi dato la possibilità di far parte del suo gruppo e il Prof. Antonio Langella che con le sue idee mi ha permesso durante questo lavoro di tesi di seguire un nuovo percorso, offrendomi l'opportunità di diventare più competente nelle tecnologie di processo. Ringrazio anche il personale amministrativo, nella persona di Paola Desidery che mi ha evitato la burocrazia in questi tre anni. Ringrazio, inoltre, Serena e Giuseppe, miei colleghi di avventura ma soprattutto miei grandi amici. Con te Serena ho incominciato, con te Giuseppe ho finito; le nostre strade si sono divise ma rimarrete sempre e ovunque nel mio cuore. Non potrei mai dimenticare la mia cara Valeria, che nonostante tutte le avversità mi è stata sempre accanto, grazie sempre della tua presenza e comprensione. Grazie a tutti gli amici dell'Istituto IMCB\_CNR e tutti gli amici IMAST per aver trascorso con me momenti indimenticabili della mia vita.

Un grazie particolare va ai miei Genitori che mi hanno dato la possibilità di fare questo dottorato, alla mia famiglia e a quella di Ugo per avermi sempre ascoltato quando mi sono trovata in difficoltà.

Dedico questa tesi a mio marito Ugo che nonostante mi abbia sempre detto che sono solo brava a fare provini, è sempre stato un appoggio, mi ha dato coraggio nei momenti di infinito sconforto e la serenità necessaria per portare avanti il mio lavoro. Per finire, non posso che essere felice di aver intrapreso questo cammino perché insieme al dottorato è nato in me una nuova vita, la mia gioia e il mio amore più grande, mio figlio!



# INDICE

<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>6</b>
<b>INDICE</b>	<b>8</b>
<b>INDICE DELLE FIGURE</b>	<b>11</b>
<b>INDICE DELLE TABELLE</b>	<b>16</b>
<b>INTRODUZIONE</b>	<b>18</b>
<b>1. COMBUSTIONE E RITARDANTI DI FIAMMA</b>	<b>26</b>
1.1. INTRODUZIONE	26
1.2. COMBUSTIONE	27
1.2.1. PARAMETRI CHE CARATTERIZZANO LA COMBUSTIONE	30
1.2.2. I PRODOTTI DELLA COMBUSTIONE	31
1.3. RITARDANTI DI FIAMMA	32
1.3.1. ASPETTI GENERALI	33
1.4. CLASSIFICAZIONE DEI RITARDANTI DI FIAMMA	38
1.4.1. RITARDANTI DI FIAMMA ALOGENATI	38
1.4.1.1. Composti del Bromo	39
1.4.1.2. Composti del cloro	40
1.4.1.3. Composti alogenati-fosfati	41
1.4.1.4. Varie	43
1.4.2. RITARDANTI DI FIAMMA INORGANICI- IDROSSIDI DI METALLO E OSSIDI DI METALLO	45
1.4.3. OSSIDI DI ANTIMONIO	47
1.4.4. COMPOSTI A BASE DI BORO	47
1.4.5. RITARDANTI DI FIAMMA A BASE DI SILICIO	48
1.4.6. COMPOSTI A BASE DI FOSFORO	50
1.4.7. AMMONIO POLIFOSFATO	53
1.4.8. GRAFITE ESPANDIBILE (EG)	55
1.4.9. COMPOSTI A BASE DI AZOTO	55
1.4.9.1. Melammina	57
1.4.9.2. Derivati della melammina	58
1.4.9.3. Omologhi della melammina	59
<b>2. MATERIALI E METODI DI ANALISI</b>	<b>62</b>
2.1. INTRODUZIONE	62
2.2. LE RESINE POLIESTERE INSATURE	62
2.3. IL CATALIZZATORE	66
2.4. I RITARDANTI DI FIAMMA	68
2.4.1. AMMONIO POLIFOSFATO	68
2.4.2. MELAMMINA PIROFOSFATO	74
2.5. PREPARAZIONE DELLE MISCELE	76
2.6. ANALISI TERMICHE	78



2.6.1.	ANALISI TERMOGRAVIMETRICA	79
2.6.2.	CINETICA DI DEGRADAZIONE- METODO DI KISSINGER	86
<b>2.7.</b>	<b>ANALISI MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)</b>	<b>87</b>
<b>2.8.</b>	<b>ANALISI MORFOLOGICHE</b>	<b>89</b>
2.8.1.	MICROSCOPIA OTTICA	89
2.8.2.	MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)	92
<b>2.9.</b>	<b>ANALISI DEL COMPORTAMENTO AL FUOCO</b>	<b>94</b>
2.9.1.	MICROCALORIMETRO (PCFC)	94
2.9.2.	CONO CALORIMETRICO	96
2.9.3.	TEST D'INFIAMMABILITÀ PER PROVINI VERTICALI	99
<b>3.</b>	<b><u>RISULTATI SPERIMENTALI PER LE MATRICI</u></b>	<b>101</b>
<b>3.1.</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>101</b>
<b>3.2.</b>	<b>MICROSCOPIA OTTICA</b>	<b>101</b>
<b>3.3.</b>	<b>MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA</b>	<b>103</b>
<b>3.4.</b>	<b>ANALISI TERMICHE MEDIANTE TGA</b>	<b>106</b>
<b>3.5.</b>	<b>ANALISI DELLA CINETICA DI DEGRADAZIONE MEDIANTE IL METODO DI KISSINGER</b>	<b>107</b>
<b>3.6.</b>	<b>ANALISI MEDIANTE FT-IR</b>	<b>112</b>
<b>3.7.</b>	<b>ANALISI MEDIANTE MCC</b>	<b>117</b>
<b>3.8.</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE IL CONO CALORIMETRICO DEI SISTEMI RESINA-RITARDANTE DI FIAMMA</b>	<b>119</b>
<b>3.9.</b>	<b>ANALISI MORFOLOGICA DEI CAMPIONI BRUCIATI</b>	<b>123</b>
<b>3.10.</b>	<b>PROVE D'INFIAMMABILITÀ VERTICALE</b>	<b>128</b>
<b>3.11.</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>130</b>
<b>4.</b>	<b><u>I MATERIALI COMPOSITI E LE TECNOLOGIE DI PROCESSO</u></b>	<b>133</b>
<b>4.1.</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>133</b>
<b>4.2.</b>	<b>CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI</b>	<b>134</b>
<b>4.3.</b>	<b>COMPOSTI A MATRICE POLIMERICA</b>	<b>137</b>
4.3.1.	TIPOLOGIE DI FIBRE DISPONIBILI IN COMMERCIO E CLASSIFICAZIONE	137
4.3.1.1.	Fibre di Vetro	138
4.3.1.2.	Altri tipologie di fibre	140
4.3.2.	MATRICI	142
<b>4.4.</b>	<b>TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI</b>	<b>145</b>
4.4.1.	LAMINAZIONE IN AUTOCLAVE	145
4.4.2.	FILAMENT WINDING	148
4.4.3.	LA PULTRUSIONE	150
<b>4.5.</b>	<b>TECNOLOGIE DI STAMPAGGIO PER INIEZIONE DI RESINA</b>	<b>152</b>
4.5.1.	DESCRIZIONE DEL PROCESSO R.T.M.	153
4.5.2.	VARIANTI DEL PROCESSO RTM	156
4.5.2.1.	RFI (Resin Film Infusion )	157
4.5.2.2.	VIP (Vacuum Infusion Process)	159

4.5.2.3. SCRIMP (Seeman's Composite Resin Infusion Molding Process)	160
4.5.2.4. FASTRAC (The Fast Remotely Actuated Resin Channeling Process) e nuovi metodi d'infusione	162
<b>5. <u>MANIFATTURA MATERIALI COMPOSITI</u></b>	<b>167</b>
<b>5.1. INTRODUZIONE</b>	<b>167</b>
<b>5.2. VIP (VACUUM INFUSION PROCESS)</b>	<b>167</b>
<b>5.3. VIP (VACUUM INFUSION PROCESS) PER LE RESINE CARICATE CON GLI AGENTI ANTIFIAMMA</b>	<b>172</b>
<b>5.4. PULSE INFUSION</b>	<b>173</b>
5.4.1. PRODUZIONE RETE DISTRIBUZIONE	174
5.4.2. LA PROTOTIPAZIONE	176
5.4.3. DESCRIZIONE DEL NUOVO SISTEMA	181
<b>6. <u>RISULTATI SPERIMENTALI MATERIALI COMPOSITI</u></b>	<b>189</b>
<b>6.1. INTRODUZIONE</b>	<b>189</b>
<b>6.2. PROVE A FLESSIONE</b>	<b>189</b>
<b>6.3. PROVE AL CONO CALORIMETRICO</b>	<b>193</b>
<b>6.4. CONCLUSIONI</b>	<b>195</b>
<b><u>CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE</u></b>	<b>197</b>
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	<b>199</b>

## INDICE DELLE FIGURE

FIGURA 1- 1 IL TRIANGOLO DEL FUOCO	27
FIGURA 1- 2 PROCESSO DI COMBUSTIONE DEI MATERIALI POLIMERICI	33
FIGURA 1- 3 AZIONE FISICA DEI RITARDANTI DI FIAMMA	36
FIGURA 1- 4 MECCANISMO IN FASE SOLIDA	37
FIGURA 1- 5 MERCATO DEI RITARDANTI DI FIAMMA	38
FIGURA 1- 6 STRUTTURA CHIMICA DEL TETRABROMO FTLATODI-2-ETILESILESTERE (TBPDO)	40
FIGURA 1- 7 STRUTTURA CHIMICA DEL 1,4-DI(2-IDROSSIETOSI)-2,3,5,6- TETRACLOROBENZENE (TCHQD) E 1,4-DI(ETOSSICARBONILMETOSI)-2,3,5,6- TETRACLOROBENZENE (TCHQA)	40
FIGURA 1- 8 3,9-BIS-[TRI(PENTA)BROMOFENOSI]-2,4,8,10-TETRAOSA-3,9- DIFOSFASPIRO[5,5] UN DECANO-3,9-DIOSSIDO	41
FIGURA 1- 9 TETRA(2,3-DIBROMOPROPILE) DI FOSFATO DI GLICOLE (TDBDE)	42
FIGURA 1- 10 1,2 – BIS (5,5'-DIBROMOMETILE-1,3,2-TRIOSSILE-2- OSAEANE ) ETANO (BDTOE)	42
FIGURA 1- 11 MONO(1-CLORO-IDROSSIPROPILE)FOSFATO	43
FIGURA 1- 12 STRUTTURA DEI POSS	49
FIGURA 1- 13 DEPOSIZIONE DI UNO STRATO CERAMICO PROTETTIVO DURANTE LA COMBUSTIONE.	49
FIGURA 1- 14 FOSFATI, FOSFONATI E FOSFINATI	51
FIGURA 1- 15 STRUTTURA FOSFORO ROSSO	52
FIGURA 1- 16 MECCANISMO D'AZIONE DEI COMPOSTI DELLA MELAMMINA	57
FIGURA 1- 17 STRUTTURA DELLA MELAMMINA	58
FIGURA 1- 18 STRUTTURA DEL CIANURO DI MELAMMINA	58

FIGURA 1- 19 STRUTTURA DEI FOSFATI DI MELAMMINA, FOSFATODI MELAMMINA N=1,PIROFOSFATO DI MELAMMINA N=2, POLIFOSFATO DI MELAMMINA N>2	59
FIGURA 1- 20STRUTTURA DELLA MELAM	60
FIGURA 1- 21 STRUTTURA DELLA MELEM	60
FIGURA 1- 22 STRUTTURA DELLA MELON	60
FIGURA 2-1 STRUTTURA DELLE RESINE POLIESTERE	63
FIGURA 2-2 STRUTTURA DELL'ANIDRIDE ITALICA, DELL'ANIDRIDE MALEICA E DEL GLICOLE PROPILENICO	64
FIGURA 2-3 STRUTTURA DELLE RESINE POLIESTERE INSATURA	64
FIGURA 2-4 STRUTTURA DELLO STIRENE	65
FIGURA 2-5 RETICOLAZIONE DELLE RESINE POLIESTERE	65
FIGURA 2-6 STRUTTURA DEL MEKP	67
FIGURA 2-7 APPLICAZIONI E BENEFICI DELL'APP	69
FIGURA 2-8 SOLUBILITÀ DELL'APP IN ACQUA	69
FIGURA 2-9 AZIONE DELL'APP	70
FIGURA 2-10 PROCESSO DI DEGRADAZIONE DELL'APP	71
FIGURA 2-11 STRUTTURA DELL'APP	71
FIGURA 2-12 STRUTTURA DELL'APP I	72
FIGURA 2-13 STRUTTURA DELL'APP II	72
FIGURA 2-14 MIGLIORAMENTO DELLA SOLUBILITÀ DI APP GRAZIE ALLA TECNOLOGIA DEI	74
FIGURA 2-15 STRUTTURA DELLA MELAMMINA PIROFOSFATO	75
FIGURA 2-16 OMOGENIZZATORE	77
FIGURA 2-17 DIPENDENZA DELLA CURVA TG DALLA GRANULOMETRIA DEL CAMPIONE	81
FIGURA 2-18 DIPENDENZA DELLA CURVA TG DAL PESO DEL CAMPIONE	82
FIGURA 2-19 CURVA TG IDEALE, CURVA TG REALE, CURVA DTG	84

FIGURA 2-20 DIPENDENZA DELLA CURVA TG DALLA VELOCITÀ DI RISCALDAMENTO	85
FIGURA 2-21 MICROSCOPIO OTTICO A LUCE POLARIZZATA L'OLYMPUS BX 51	91
FIGURA 2-22 PIASTRA RISCALDANTE	92
FIGURA 2-23 MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA ESEM QUANTA 200	93
FIGURA 2-24 DIAGRAMMA DELL'HRR	95
FIGURA 2-25 RISULTATI SPERIMENTALI SU DIVERSI MATERIALI MEDIANTE PCFC	96
FIGURA 2-26 CONO CALORIMETRICO PRODOTTO DALLA FIRE TESTING TECHNOLOGY LDT	97
FIGURA 2-27- CAMERA DI PROVA DELLE PROVE D'INFIAMMABILITÀ	99
FIGURA 3-1 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO DELL' AMMONIO POLIFOSFATO APP: (A) T <sub>AMB</sub> , (B) T DI 200°C, (C) T DI 300°C	102
FIGURA 3- 2 DINAMICA DELL'APP MEDIANTE ANALISI DSC	102
FIGURA 3- 3 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO DELL' AMMONIO POLIFOSFATO S-APP: (A) T <sub>AMB</sub> , (B) T DI 200°C, (C) T DI 270°C	103
FIGURA 3-4 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO DELLA MELAMMINA PIROFOSFATO MPP: (A) T <sub>AMB</sub> , (B) T DI 200°C, (C) T DI 300°C	103
FIGURA 3-5 ANALISI AL SEM, S-APP(A) E APP(B)	104
FIGURA 3-6 ANALISI AL SEM DELLA MPP	104
FIGURA 3-7 ANALISI AL SEM DELLA RESINA CARICATA CON IL 35% DI S-APP(A) E APP(B)	105
FIGURA 3-8 ANALISI AL SEM DELLA RESINA CARICATA CON IL 35% DI MPP	105
FIGURA 3-9 CONFRONTO DEI MATERIALI MEDIANTE TGA	106
FIGURA 3-10 TERMOGRAMMA DELLA RESINA PURA UPR	107
FIGURA 3-11 TERMOGRAMMA DELLA RESINA PURA UPR + APP AL 35%	108
FIGURA 3-12 TERMOGRAMMA DELLA RESINA PURA UPR + S-APP AL 35%	108
FIGURA 3-13 TERMOGRAMMA DELLA RESINA PURA UPR + MPP AL 35%	109
FIGURA 3-14 CONFRONTO DEI MATERIALI DA ANALISI AL MICROCALORIMETRO	118

FIGURA 3-15 CONFRONTO DELL’HRR DEI MATERIALI CARICATI AL 20% DI AGENTE ANTIFIAMMA	123
FIGURA 3-16 CONFRONTO DELL’HRR DEI MATERIALI CARICATI AL 35% DI AGENTE ANTIFIAMMA	123
FIGURA 3-17 CAMPIONE BRUCIATO CON LA MELAMMINA PIROFOSFATO AL 35%	124
FIGURA 3-18 IMMAGINE SEM PER IL CAMPIONE BRUCIATO CON ALL’INTERNO APP	124
FIGURA 3-19 ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON APP	125
FIGURA 3-20 IMMAGINE SEM PER IL CAMPIONE BRUCIATO CON ALL’INTERNO MPP	126
FIGURA 3-21 ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON MPP	126
FIGURA 3-22 IMMAGINE SEM PER IL CAMPIONE BRUCIATO CON ALL’INTERNO S-APP	128
FIGURA 3-23 ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON S-APP	128
FIGURA 3-24 SCHEMATIZZAZIONE DEL PROVINO	129
FIGURA 3-25 CAMERA DI PROVA	130
FIGURA 4-1 RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELLE FASI COSTITUENTI UN COMPOSITO	134
FIGURA 4-3 TIPOLOGIE DI FIBRE	138
FIGURA 4-4 ESEMPI DI INTRECCI: A) WEAVE; B) RANDOM; C) UNIDIRECTIONAL	138
FIGURA 4-5 TESSUTI IN FIBRA DI VETRO	139
FIGURA 4-6 TESSUTI IN FIBRA DI CARBONIO	140
FIGURA 4-7 TESSUTI IN FIBRA ARAMIDICA	141
FIGURA 4-8 PROCESSO DI FILAMENT WINDING	149
FIGURA 4-9 PROCESSO DI PULTRUSIONE	152
FIGURA 4-10 STADI DEL PROCESSO RTM	154
FIGURA 4-11 SCHEMA DELLO STAMPO	155
FIGURA 4-12 DISPOSIZIONE DELLA RESINA E DELLE FIBRE NEL PROCESSO RFI	158

FIGURA 4-13 DISPOSIZIONE DEGLI ELEMENTI DEL VIP	160
FIGURA 4-14 PROCESSO DI PRODUZIONE SCRIMP	162
FIGURA 4-15 RIFIUTI PRODOTTI DA UN PROCESSO TRADIZIONALE VARTM PER LA REALIZZAZIONE DI UN PANNELLO PIANO	163
FIGURA 4-16 CONFRONTO RISPARMI SUI COSTI	164
FIGURA 4-17 DETTAGLI DEI CANALI DI UN SACCO RIUTILIZZABILE FASTRAC	164
FIGURA 4-18 PROCESSO DI OTTIMIZZAZIONE MEDIANTE SIMULAZIONE	165
FIGURA 5-1 REALIZZAZIONE DEL SACCO MEDIANTE VIP	170
FIGURA 5-3 MANTELLO TERMICO	171
FIGURA 5-4 INFUSIONE CON LE MATRICI CARICATE	173
FIGURA 5-5 A) VISTA ASSONOMETRICA E PARTICOLARE DEL “DISTRIBUTORE DI PRESSIONE” (4) POSTO TRA IL SACCO INFERIORE (3) E IL SACCO SUPERIORE (12), B) VISTA DALL’ALTO, C) PARTICOLARE MODELLO SOLIDO.	175
FIGURA 5-6 PREPARAZIONE DELLA MEMBRANA	176
FIGURA 5-7 TECNICHE DI PROTOTIPAZIONE RAPIDA	177
FIGURA 5-8 SCHEMA DI LAVORO DELLA MACCHINA	178
FIGURA 5-9 PEZZO ULTIMATO	180
FIGURA 5-10 SCHEMA DEL SISTEMA (PULSE INFUSION)	181
FIGURA 5-11 PULSE INFUSION	183
FIGURA 5-12 SISTEMA DI REGOLAZIONE DELLA PRESSIONE	184
FIGURA 5-13 SCHEMA DEL CIRCUITO ELETTRONICO	186
FIGURA 5-14 BLOCK DIAGRAM	186
FIGURA 5-15 PANNELLO FRONTALE DEL SOFTWARE UTILIZZATO	187
FIGURA 6-1 RISPOSTA DEL LAMINATO CON TECNOLOGIA VIP A FLESSIONE	191
FIGURA 6-2 RISPOSTA DEL LAMINATO CON TECNOLOGIA PULSE A FLESSIONE	192
FIGURA 6-3 VALORI MEDI DELL’HRR PER I TRE CAMPIONI	195

## INDICE DELLE TABELLE

TABELLA 1-1 :CONFRONTO RISULTATI PROVE CONO CALORIMETRICO	46
TABELLA 2-1: TEMPERATURA DI CURA DELLE MISCELE RESINA RITARDANTE	78
TABELLA 3- 1: ENERGIA DI ATTIVAZIONE DELLA RESINA PURA	109
TABELLA 3-2: ENERGIA DI ATTIVAZIONE DELLA RESINA PURA + 35% DI APP	110
TABELLA 3-3: ENERGIA DI ATTIVAZIONE DELLA RESINA PURA + 35% DI S-APP	111
TABELLA 3-4: ENERGIA DI ATTIVAZIONE DELLA RESINA PURA + 35% DI MPP	111
TABELLA 3-5: FT-IR PER LA RESINA POLIESTERE INSATURA	113
TABELLA 3-6: FT-IR PER L'AMMONIO POLIFOSFATO	113
TABELLA 3-7: FT-IR PER L'AMMONIO POLIFOSFATO RIVESTITO E PER LA MELAMMINA PIROFOSFATO	114
TABELLA 3-8: FT-IR PER IL COMPOSTO A BASE DI AMMONIO POLIFOSFATO	115
TABELLA 3-9: FT-IR PER IL COMPOSTO A BASE DI AMMONIO POLIFOSFATO RIVESTITO DI SILANO	116
TABELLA 3-10: FT-IR PER IL COMPOSTO A BASE DI MELAMMINA PIROFOSFATO	116
TABELLA 3-11: RISULTATI DEL MICRO CALORIMETRO	119
TABELLA 3-12: RISULTATI DELLE PROVE CON IL CONO CALORIMETRICO	120
TABELLA 3- 13: EMISSIONE DEI FUMI DELLE PROVE AL CONO CALORIMETRICO	121
TABELLA 3-14: PERCENTUALE DI ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON L'APP	125
TABELLA 3-15: PERCENTUALE DI ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON L'MPP	127
TABELLA 3-16: PERCENTUALE DI ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE CON L'S-APP	128
TABELLA 4-1: PROPRIETÀ DELLE FIBRE	139
TABELLA 4-2: PROPRIETÀ MECCANICHE DELLE RESINE	143
TABELLA 4-3: COMPARAZIONI TRA LE DIVERSE TECNOLOGIE	156



TABELLA 6- 1: DIMENSIONE DEI PROVINI SOTTOPOSTI A FLESSIONE	190
TABELLA 6-2: VALORI MEDI DEI RISULTATI DELLE PROVE A FLESSIONE	192
TABELLA 6-3: RISULTATI DATI CONO	194

## Introduzione

La progettazione, intesa come messa in opera di un apparato funzionante, presenta oggi un campo di possibilità sempre più ampio e crescente in cui la selezione dei materiali e dei processi di trasformazione possono combinarsi dando luogo a quella che può essere definita la “scelta migliore”. Solo un’analisi approfondita e sistematica rivolta all’intero processo produttivo, ed, eventualmente, anche alla vita successiva del prodotto, può portare a individuare la soluzione più soddisfacente. Il punto d’arrivo, di questa ricerca di prestazioni complesse e sempre più vicine a un campo di impiego particolare, è un sistema innovativo, appositamente messo a punto attraverso la selezione e l’assemblaggio di più elementi, che non esiste prima dell’oggetto in cui deve integrarsi, ma solo a valle della sua produzione, come costituente del prodotto finito.

I materiali compositi rappresentano l’archetipo di questo modo di concepire la progettazione, secondo il quale si plasma il materiale quando è già nota la sua funzionalità.

Il significato più classico, riferito al comportamento meccanico, dato alla definizione di materiale composito è individuare quella categoria di materiali in cui, una delle fasi è presente in forma fibrosa (rinforzo), continua o discontinua, disposta in modo opportuno all’interno dell’altra fase detta matrice. Alla prima, sono principalmente demandate le proprietà meccaniche del materiale, la seconda ha la funzione di distribuire i carichi, di tenere insieme le fibre e di realizzare la forma del pezzo. Un segmento di studio dell’industria dei mezzi di trasporto ( aeronautico, navale, automobilistico, ecc..) è lavorare per la riduzione dei pesi e dei costi di produzione, la manutenzione e la riparazione, il mantenimento dei livelli di sicurezza ed efficienza operativa, la riduzione dell’inquinamento chimico ed acustico e il miglioramento del comfort. Nel settore dei trasporti molti sono i parametri a cui fare riferimento come le proprietà di fatica, la resistenza alla corrosione o al fuoco.

In questo lavoro di tesi, si vuole focalizzare l'attenzione sulle caratteristiche al fuoco dei materiali compositi nel settore dei trasporti. I materiali compositi sono costituiti da matrici che sono molto infiammabili, in particolare nel settore dei trasporti, si utilizzano matrici termoindurenti, quali resine epossidiche, poliestere insature, fenoliche. Al fine di ridurre l'infiammabilità di queste, si pensa di aggiungere all'interno della resina dei ritardanti di fiamma. La gamma di questi additivi, aventi dimensione dei micron, è molto ampia e la scelta deve tener conto di vari aspetti quali: la temperatura di auto-ignizione del polimero, quella di decomposizione dell'antifiamma, l'influenza sulle proprietà fisiche del polimero, gli effetti sulla salute umana, la riciclabilità ed altri ancora.

Le resine poliestere insature sono ampiamente utilizzate come matrice per la realizzazione di materiali compositi per svariate applicazioni industriali, come le costruzioni navali, l'automotive, i trasporti a causa del loro basso costo, facile lavorazione, bassa densità e ad alta resistenza in rapporto al peso [1].

Tuttavia, le resine poliestere sono altamente infiammabili e producono grandi quantità di fumo e acidi tossici durante un incendio, limitandone il loro utilizzo commerciale.[2].Pertanto, per aumentare e sfruttare la loro applicazione commerciale, è necessario modificarle utilizzando ritardanti di fiamma che riducono il rischio d'incendio. In generale, è possibile migliorare il comportamento al fuoco dei materiali termoindurenti mediante la modifica del polimero stesso, introducendo gruppi alogenati alla resina o aggiungendo cariche minerali, come il triidrato di alluminio (ATH) o materiali ritardanti di fiamma (additivi alogenati, sali di ammonio, materiali a base di fosforo) e soppressori di fumo (composti di zinco, ossidi di stagno, zinco stannato).[3,4] Nella maggior parte dei casi le resine con additivi alogenati hanno mostrato un migliore comportamento in termini di tempo di accensione e di rilascio di calore. Ad esempio Koo e altri [5], hanno studiato l'effetto del fluoro, fosforo, silicio e del gruppo sulfone nei polimeri mediante prove d'infiammabilità con il cono calorimetrico e hanno dimostrato che l'aggiunta di

fluoro all'interno del polimero fa aumentare la resistenza al fuoco dello stesso. Lay e Gutierrez [6] hanno studiato il comportamento al fuoco di alogenati e non alogenati in materiali compositi avente come matrice resine poliestere e vinilestere e fibre di vetro ed hanno verificato proprietà migliori nei sistemi alogenati. Tuttavia, il principale svantaggio di questa soluzione è che un incendio potrebbe creare fumi tossici e corrosivi. Per tale motivo, le resine alogenate e i ritardanti di fiamma a base di alogeni possono essere utilizzati solo per parti esterne. D'altra parte, l'introduzione di cariche minerali, come l'ATH nella matrice polimerica è in grado di ridurre efficacemente i rischi di incendio, ma, dato che la quantità di materiale da utilizzare è elevata al fine di ottenere la giusta efficienza, si hanno spesso difficoltà nella lavorazione e si riscontrano una notevole diminuzione delle prestazioni meccaniche. Inoltre, la produzione di fumi tossici non è sempre ridotto, Infatti, Scudamore [7] ha osservato che l'idrossido di alluminio (ATH) determina un ritardo del tempo di accensione e della velocità di rilascio di calore in materiali compositi costituiti da resina epossidica e fibre di vetro, ma non una riduzione delle emissioni di fumi.

Pertanto, il metodo più efficace e vantaggioso per ridurre il pericolo di incendio di polimeri è l'inserimento di riempitivi ritardanti di fiamma che agiscono interferendo con la reazione radicale della fiamma, modificando il meccanismo solido e lo stato di decomposizione del polimero e producendo uno strato di barriera (char o vetro) per il feedback di calore [1]. Tali modifiche riguardano, in generale, l'interazione a livello molecolare della decomposizione del polimero e aumentano l'indice di ossigeno a valori ben al di sopra della percentuale di ossigeno nell'aria. I materiali ritardanti di fiamma possono esplicare la loro azione in fase condensata o vapore o in entrambe le fasi. Per esempio, Atkinson [3,4] ha esaminato gli effetti di additivi inorganici come ritardanti di fiamma e soppressori di fumo per resine poliestere alogenate, che agiscono attraverso una combinazione di meccanismi, uno in fase condensata e l'altra in fase vapore.

In generale, i ritardanti di fiamma a base di fosforo influenzano il comportamento del polimero agendo in fase condensata.[8] La loro efficienza dipende dalla natura chimica del polimero, essendo più efficaci con i polimeri che hanno un alto contenuto di ossigeno, come le poliestere, i poliuretani, e le resine epossidiche. I ritardanti di fiamma a base di fosforo si decompongono in acido fosforico e, successivamente, in acido polifosforico che esterifica e disidrata il polimero con la formazione di uno strato carbonioso avente un rivestimento vetroso. Questo strato protettivo del polimero crea uno scudo da fonti di calore radiante e previene la sua decomposizione.

I più efficaci ritardanti di fiamma a base di fosforo per le resine poliestere insature sono i polifosfati di ammonio (APP) [9] e la melammina pirofosfato (MPP).[10] Questi additivi sono stati utilizzati da soli o in sinergia con altri riempitivi. Horold ha dimostrato che un basso contenuto di polifosfato di ammonio e di fosforo rosso, in combinazione con basse quantità di triidrato di alluminio, hanno migliorato le proprietà al fuoco di resine poliestere ed epossidiche per applicazioni ferroviarie e hanno garantito la lavorabilità della matrice polimerica caricata. Nazaré e altri [11,12] hanno studiato le proprietà di infiammabilità di resine poliestere insature modificate con l'aggiunta di nanoclay e diversi ritardanti di fiamma che agiscono in fase condensata, come il polifosfato di ammonio e melammina pirofosfato. In particolare, per determinare il contenuto di nanoclay e di ritardanti di fiamma all'interno della resina, senza problemi di lavorabilità, hanno eseguito le prove preliminari attraverso l'utilizzo del cono calorimetrico su una vasta gamma di campioni con diversa percentuale di nanoclay e di ritardanti di fiamma. Hanno individuato che la concentrazione ottimale di nanoclay è del 5% per garantire al polimero la sua funzione e lavorabilità.

Inoltre, dato che sono state osservate lievi differenze in termini di comportamento al fuoco tra i campioni con il 20% e il 30% della miscela con il ritardante di fiamma, i loro studi si sono concentrati su formulazioni del 5% di nanoclay e il 20% di

ritardanti di fiamma, constatando che l'APP fornisce risultati migliori rispetto agli altri ritardanti di fiamma (MPP e ATH), avendo ottenuto una riduzione per il picco del rilascio di calore (PHHR) nella formulazione a base di APP e una riduzione intorno al 70% rispetto alla resina pura. Inoltre, hanno osservato che in condizioni d'incendio in un ambiente ventilato la sostituzione parziale dell'APP con un soppressore di fumo, quale lo zinco borato provoca modesti miglioramenti delle proprietà d'infiammabilità, confermando, quindi, l'efficacia dell'APP.

In questo lavoro di tesi è stata studiata una matrice termoindurente, nello specifico una resina poliestere insatura commerciale (Arotran Q6530 dell'Ashland), mediante analisi termiche per la definizione dei parametri di processo eventualmente da utilizzare per la realizzazione di un manufatto in composito. Ponendo l'attenzione sulla necessità che i compositi in questione avessero delle buone proprietà di resistenza alla fiamma si è focalizzata l'attenzione sullo studio di additivi ritardanti di fiamma. Le polveri utilizzate dell'ordine dei micron all'interno della matrice sono l'ammonio polifosfato (Exolit AP740 della Clariant), l'ammonio polifosfato rivestito da silani (Fr Cross 486 della Budenheim) e la melammina pirofosfato (Buditec 311 della Budenheim). Le matrici caricate con il 20% e il 35% in peso di agente antifiamma, una volta definiti i parametri di processo mediante analisi calorimetrica, sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico per verificare se la tecnica di dispersione degli additivi all'interno della matrice fosse efficiente. Si è passati poi ad una seconda fase in cui tali sistemi sono stati studiati mediante analisi termica per conoscere la cinetica di degradazione nonché i meccanismi d'azione degli additivi. Per finire sono stati caratterizzati tali materiali al fine di conoscere il comportamento al fuoco nonché i parametri di resistenza alla fiamma. Contemporaneamente sono state messe a punto le tecnologie di processo per realizzare manufatti in composito. Una volta acquisite le conoscenze, si è rivolta l'attenzione allo sviluppo e l'implementazione di una nuova tecnologia d'infusione per materiali compositi denominata Pulse Infusion. Tale tecnologia ha permesso di

realizzare con estrema facilità compositi a base di resina caricata con elevato contenuto di ritardanti di fiamma e fibre di vetro. I compositi sono stati poi caratterizzati dal punto di vista del comportamento al fuoco e meccanico ottenendo dei miglioramenti per i parametri caratteristici della combustione forzata dei materiali e per le proprietà a flessione.

Nel primo capitolo si riporta lo stato dell'arte dei vari ritardanti di fiamma e le loro caratteristiche chimico-fisiche in termini di resistenza al fuoco mediante prove al cono calorimetrico, indice d'ossigeno (LOI), prove d'infiammabilità secondo la norma UL-94, nonché le proprietà meccaniche di alcuni di essi dopo essere stati attaccati da un incendio.

Nel secondo capitolo vengono presentati i materiali utilizzati, in particolare come matrice una resina poliestere insatura, come ritardanti di fiamma l'ammonio polifosfato, l'ammonio polifosfato rivestito da silani e la melammina pirofosfato nonché i loro meccanismi d'azione. Di seguito si riportano le procedure di preparazione delle miscele con le diverse percentuali di additivo scelte, nello specifico sono state utilizzate due percentuali di additivo all'interno della matrice (20%,35% in peso) e le tecniche d'indagine utilizzate per verificare la dispersione delle particelle all'interno della matrice, l'analisi termica, morfologica e il comportamento al fuoco dei sistemi resina-ritardante di fiamma.

Nel terzo capitolo si inizia la descrizione dei risultati sperimentali. In questa parte del lavoro si è verificato che le prestazioni migliori in termini di degradazione e di comportamento al fuoco si ottengono con una miscela costituita dalla resina poliestere insatura caricata con il 35% di additivo e pertanto sulla base di questi risultati il lavoro è proseguito per la realizzazione di manufatti in composito con l'utilizzo di quest' unica matrice.

Nel quarto capitolo vengono presentate tutte le tecnologie di processo per manufatti in composito costituiti da matrici termoindurenti, mentre nel quinto sono descritte le due tecnologie utilizzate in questo progetto di ricerca. Si riporta infatti la

descrizione dettagliata del Vacuum Infusion Process e le modifiche apportate per compositi costituiti da matrici caricate, nonché la presentazione di una tecnologia d'infusione innovativa Pulse Infusion attualmente in fase brevettuale.

Per finire nel sesto capitolo vengono riportati i risultati sperimentali del comportamento al fuoco dei compositi costruiti con le due tecnologie sopra descritte, nonché alcune prove preliminari per verificare la resistenza meccanica dei compositi realizzati con la tecnologia Pulse Infusion.





# Capitolo 1

## 1. Combustione e ritardanti di fiamma

### 1.1. Introduzione

A causa dell'infiammabilità dei materiali polimerici, la perdita della vita e delle proprietà causate da incendi per l'utilizzo di questi materiali ha suscitato molta preoccupazione tra governo, organi di regolamentazione, consumatori e produttori. Pertanto, per soddisfare le molteplici applicazioni, l'uso dei ritardanti di fiamma per ridurre la combustibilità, per sopprimere la produzione di fumi tossici dopo l'accensione dei polimeri diventa importante; l'obiettivo è quello di esplorare materiali che riducano o eviti i rischi d'incendio. I materiali ignifughi, in particolare, i materiali polimerici ignifughi sono sempre più richiesti in molti campi d'applicazione. Le industrie che si occupano di edilizia, di componenti elettrici/elettronici e quelle del settore dei trasporti sono quelle che ne richiedono un'elevata importanza. Il progresso del settore dei ritardanti di fiamma si è avuto negli ultimi dieci anni. Il capitolo seguente, pertanto, riporta le informazioni necessarie per poter comprendere il processo di combustione e come questo può essere ritardato attraverso l'impiego di agenti antifiamma.

## 1.2. Combustione

La combustione è una reazione chimica di ossidazione, fortemente esotermica, capace di propagarsi ad alte velocità, che sviluppa calore, fiamme, fumo e gas. Per innescarla sono necessari tre elementi:

- Combustibile, la sostanza ossidabile
- Comburente, la sostanza ossidante
- Calore

Questi tre elementi costituiscono il cosiddetto triangolo del fuoco e solo la loro contemporanea presenza dà luogo al fenomeno della combustione

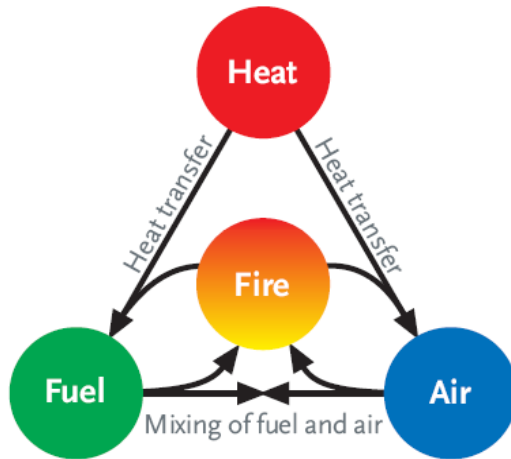


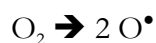
Figura 1- 1 il triangolo del fuoco

Affinché la combustione avvenga occorre che entrambi i reagenti si trovino allo stato gassoso al momento della reazione. Questo comporta che, se il combustibile o il comburente si trovano allo stato solido o liquido, avviene una precedente trasformazione fisica in grado di portare i reagenti allo stato gassoso; ad esempio un riscaldamento o un abbassamento di pressione possono provocare la parziale evaporazione dei più comuni combustibili idrocarburici che in questo modo sono in grado di reagire con l'ossigeno dell'aria. La reazione di combustione è di natura

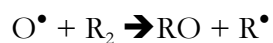
radicalica, cioè avviene per generazione, propagazione e distruzione dei radicali. Questi sono specie chimiche caratterizzate dalla presenza di almeno un elettrone non appaiato con un altro elettrone e quindi con un orbitale non totalmente occupato, ciò rende il radicale altamente reattivo, poiché tenderà ad acquisire l'elettrone mancante ed abbassare la propria energia a spese delle molecole dell'ambiente circostante e quindi a generare altri radicali che, tramite una propagazione "a catena", a loro volta genereranno radicali fino a che le condizioni di temperatura, pressione e presenza di reagenti lo consentiranno.

Il processo di combustione può essere schematizzato in tre fasi:

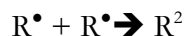
1. Innesco con scissione delle molecole iniziali e formazione dei primi radicali,  $O^\bullet$  (radicale dell'ossidante),  $R^\bullet$  (radicale del riducente)



2. Propagazione dei radicali (reazione a catena)



3. Terminazione della catena (incontro di due radicali)



I primi due processi tendono a fare proseguire la combustione, mentre il terzo tende ad estinguerla.

Come per tutte le reazioni, anche quella di combustione necessita di una certa energia di attivazione, in modo tale che la miscela combustibile comburente raggiunga la temperatura d'ignizione, fondamentale per innescare il processo. Una volta innescata la combustione, affinché questa produca il calore sufficiente per fare vaporizzare continuamente combustibile e comburente, è necessario che la concentrazione di combustibile e comburente sia compresa entro determinati limiti, detti limiti di infiammabilità.

Oltre all'ossigeno, sia allo stato puro che in miscela nell'aria agiscono da comburenti tutte quelle sostanze (nitrati, permanganati, ecc.) che liberano facilmente l'ossigeno contenuto. Il combustibile è, in genere, costituito da sostanze organiche, allo stato solido, liquido o gassoso, prevalentemente a base di carbonio e idrogeno, ma a volte con presenza di ossigeno e modeste quantità di zolfo e azoto.

I combustibili solidi sono caratterizzati dalla pezzatura (massa del combustibile), dalla compattezza (presenza di aria nella massa) e dall'umidità (presenza di acqua nella massa); in questa categoria vanno incluse le polveri, che si comportano però come miscele gassose. Inoltre il processo di combustione dei materiali allo stato solido porta alla formazione di braci che sono costituite dai prodotti dei residui carboniosi creatisi durante la reazione.

I combustibili liquidi tendono ad evaporare, ed è in questa fase che si determina la combustione. I fattori che la influenzano sono la temperatura del liquido e la concentrazione del vapore nell'aria. L'indice della maggiore o minore combustibilità di un liquido è fornito dalla temperatura di infiammabilità.

In base a tale temperatura possiamo classificare i combustibili liquidi in:

<b>Altamente Infiammabili:</b> Liquidi aventi il punto di infiammabilità < 21°C	Petrolio grezzo, benzolo, etere, petrolio, miscele di carburanti
<b>Infiammabili:</b> Liquidi aventi il punto di infiammabilità compreso tra 21°C e 65°C	Petrolio raffinato, alcool etilico, alcool metilico, cherosene
<b>Combustibili:</b> Liquidi aventi il punto di infiammabilità compreso tra 65°C e 125°C	Gasolio per riscaldamento, olio combustibile, olio minerali, lubrificanti, residui di distillazione, paraffine, bitume del petrolio

Nel caso dei combustibili gassosi la combustione è influenzata dalla concentrazione del gas nell'aria [63,105].

### 1.2.1. Parametri che caratterizzano la combustione

La combustione è caratterizzata da numerosi parametri fisici e chimici, i principali sono:

- *Temperatura di accensione:* temperatura alla quale il combustibile e il comburente iniziano a bruciare spontaneamente senza ulteriore apporto di calore o di energia dall'esterno
- *Temperatura teorica di combustione:* massima temperatura che si può raggiungere se tutto il calore prodotto fosse speso per riscaldare i prodotti stessi della combustione. In pratica questa temperatura teorica non corrisponde a quella effettiva, a causa dei processi di decomposizione dei prodotti della combustione e delle inevitabili perdite di calore. La sua conoscenza però è di enorme importanza perché ci permette di giudicare a priori se un combustibile è idoneo o meno ad una certa lavorazione.
- *Temperatura di infiammabilità:* temperatura minima alla quale i liquidi combustibili emettono vapori in quantità tali da incendiarsi

- *Aria teorica di combustione*: quantità di aria necessaria per raggiungere la combustione completa di tutti i materiali combustibili
- *Potere calorifico*: quantità di calore prodotta da un kg di combustibile, quando questo brucia completamente. Generalmente si distingue in potere calorifico superiore ed inferiore. Si definisce potere calorifico superiore la quantità di calore che si rende disponibile per effetto della combustione completa a pressione costante della massa unitaria del combustibile quando i prodotti della combustione siano riportati alla temperatura iniziale del combustibile e del comburente; si definisce invece potere calorifico inferiore, il potere calorifico superiore diminuito del calore di condensazione del vapore d'acqua durante la combustione.
- *Limite inferiore e superiore di infiammabilità*: concentrazione minima e massima del combustibile nella miscela vapori-aria al di sotto ed al di sopra della quale la miscela non può infiammarsi
- *Limiti di esplosibilità*: rappresentano i limiti di concentrazione per cui si può avere un'esplosione in seguito ad un innesco. Si individua un limite inferiore e superiore di esplosibilità, che indicano la concentrazione in volume di vapore della miscela al di sotto e al di sopra della quale non si ha esplosione in presenza di innesco [105].

### **1.2.2. I prodotti della combustione**

Durante il processo di combustione oltre al calore ed alle fiamme, dovute all'emissione di luce conseguente alla combustione di gas, si sviluppano diversi prodotti derivati dalla trasformazione del combustibile e del comburente, quali le ceneri, fumi e i gas di combustione. I gas di combustione sono quei prodotti della combustione che rimangono allo stato gassoso anche quando raggiungono, raffreddandosi, la temperatura ambiente di riferimento 15 °C.

I principali gas sono riportati nella tabella seguente:

<b>Ossido di Carbonio</b>	<b>Aldeide Acrilica</b>
<b>Anidride Carbonica</b>	<b>Ammoniaca</b>
<b>Idrogeno Solforato</b>	<b>Ossido di Azoto</b>
<b>Anidride Solforosa</b>	<b>Acido Cloridico</b>
<b>Acido Cianidrico</b>	<b>Fosgene</b>

La produzione di tali gas dipende dal tipo di combustibile, dalla percentuale di ossigeno presente e dalla temperatura raggiunta. I fumi, invece, sono formati da piccolissime particelle solide (aerosol) e liquide (nebbie o vapori condensati). Le particelle solide sono sostanze incombuste che si formano quando la combustione avviene in carenza di ossigeno e vengono trascinate dai gas caldi prodotti dalla combustione stessa. Le particelle solide dei fumi che sono incombusti, e le ceneri rendono il fumo di colore scuro. Le particelle liquide, invece, sono costituite essenzialmente da vapor d'acqua che al di sotto dei 100°C condensa dando luogo a fumo di color bianco[105].

### **1.3. Ritardanti di Fiamma**

Il termine “ritardante di fiamma” descrive una funzione specifica e non una classe di additivi che vengono impiegati per migliorare la resistenza alla fiamma dei materiali. La presenza di una vasta gamma di agenti antifiamma è dovuta al fatto che i materiali che necessitano di resistenza al fuoco si distinguono per natura e composizione.

Nella scelta dell'additivo si deve tener conto di una serie di aspetti quali la temperatura di autoignizione e di decomposizione del polimero, l'influenza sulle proprietà fisiche del materiale, gli effetti sulla salute umana e altri ancora.



### 1.3.1. Aspetti generali

La decomposizione termica dei polimeri coinvolge processi chimici e fisici che interagiscono tra loro; i processi chimici sono responsabili della generazione di gas infiammabili mentre quelli fisici, come fusione e carbonizzazione possono alterare la decomposizione e le caratteristiche di combustione di un materiale. Il meccanismo di degradazione dipende anche dalla natura del materiale, dall'atmosfera e dall'ambiente in cui degrada il substrato polimerico.

Quando un materiale polimerico viene portato ad una temperatura opportuna si ha la degradazione delle catene polimeriche, in seguito alla rottura dei legami covalenti, con la formazione di prodotti gassosi e residui solidi. Questi ultimi possono essere carboniosi (char), inorganici (provenienti dagli eteroatomi presenti nel polimero originale, o come conseguenza dell'incorporazione di additivi), o una combinazione di entrambi.

Prima di esaminare i diversi tipi di ritardanti di fiamma, è utile una rapida digressione sul processo di combustione che interessa i materiali polimerici

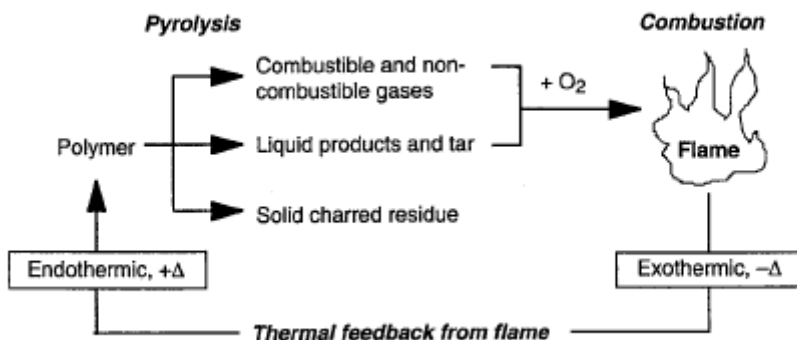


Figura 1- 2 Processo di combustione dei materiali polimerici

Il preriscaldamento del materiale, per mezzo di sorgenti termiche esterne, incrementa la temperatura del composto con una velocità che dipende dall'intensità del calore emesso, dalla sorgente e dalle caratteristiche del materiale, quali la sua conducibilità termica, i calori latenti di fusione e vaporizzazione e il calore di decomposizione. Quando un materiale polimerico viene a contatto con una sorgente di calore, però, non brucia immediatamente ma va incontro al fenomeno di pirolisi: si ha la degradazione delle catene polimeriche, in seguito alla rottura dei legami covalenti, con la formazione di prodotti intermedi (liquidi, catramosi e solidi) e sviluppo di gas infiammabili. La velocità con cui questi composti si formano, dipende dall'intensità con la quale il materiale polimerico si riscalda, inoltre, se il contenuto di ossigeno è ridotto, la pirolisi è endotermica, in caso contrario, si manifesta la pirolisi ossidativa che è generalmente esotermica. Nel primo caso il solido iniziale non si decompone dando origine a gas, ma va incontro ad un lento rammollimento (smouldering) e si autoestingue, soprattutto se sulla sua superficie si forma una barriera carboniosa stabile che impedisce alla fiamma di lambire gli strati di materiale sottostanti.

Nel secondo caso, il materiale brucia vigorosamente (flaming), perché una volta innescata la reazione, il calore generato provoca la rottura delle lunghe catene polimeriche in molecole più piccole che si liberano allo stato gassoso. Quando i prodotti iniziali di combustione miscelati con l'ossigeno raggiungono il limite di accensione, essi bruciano sviluppando la fiamma. Ciò è dovuto al fatto che l'energia termica liberata nel processo si trasforma in parte in energia radiante, rendendo visibile la combustione violenta dei prodotti gassosi.

La fiamma si autoalimenta grazie all'azione di radicali liberi ad alta energia ( $H\bullet$  e  $\bullet OH$ ) che si formano durante la reazione radicalica ossidante, fortemente esotermica, avvenuta nel processo precedente che va sotto il nome di ignizione. I radicali formati contribuiscono alla decomposizione dei gas precedentemente formati, dando origine ad atomi di carbonio liberi che reagiscono esotermicamente

con l'ossigeno dell'aria liberando CO<sub>2</sub>. I radicali liberi, formati a differenti stadi del processo di combustione, giocano un ruolo determinante perchè influenzano la velocità e la quantità di calore rilasciato e il conseguente sviluppo della fiamma. La combustione continua spontanea, con forte sviluppo di calore, fino al completo esaurimento del materiale. Quando i liquidi catramosi prodotti nel primo stadio della combustione sono stati pirolizzati e combusti, resta un residuo carbonioso, il quale subisce una lenta ossidazione (anch'essa esotermica) e continua a rimanere incandescente finché si è totalmente consumato.

L'azione dei ritardanti di fiamma consiste nell'inibire o addirittura bloccare il processo di combustione, interferendo con le caratteristiche di accensione dei materiali stessi. A secondo della loro natura i ritardanti possono agire in maniera fisica, chimica o in entrambi i modi, sulle frazioni liquide, solide e gassose originate, interferendo con la combustione in diversi momenti del processo (durante il riscaldamento, la decomposizione, l'innescò, lo sviluppo della fiamma, ecc.).

Tali additivi agiscono principalmente attraverso i seguenti meccanismi:

- incrementando la quantità di calore necessaria per la pirolisi, rendendo così necessarie per la combustione fonti di calore più intense
- facilitando la produzione di prodotti volatili incombustibili
- riducendo la quantità e la velocità di formazione dei gas combustibili;
- favorendo, durante la pirolisi, l'emissione di prodotti volatili inibitori di ossidazione, in grado di rallentare la combustione.

I ritardanti che agiscono per via *fisica* riducono il flusso di calore che si propaga dalla zona d'ignizione, immediatamente sovrastante la superficie del materiale, a quella di pirolisi (dentro il materiale). Appartengono a questa categoria alcuni riempitivi inorganici del tipo dei fosfati o dei borati. Essi sotto l'azione del calore, formano una copertura vetrosa che riduce il passaggio di calore nella massa polimerica. Gli agenti antifiamma che agiscono per via fisica, sviluppano la loro azione secondo i seguenti meccanismi:

- Per *raffreddamento*: il ritardante si decompone secondo una reazione endotermica che porta il substrato ad una temperatura inferiore a quella richiesta per alimentare il processo di combustione
- Per *diluzione*: 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.
- Per *rivestimento* (coating): l'additivo porta alla formazione sulla superficie del materiale di uno strato protettivo solido che allontana l'ossigeno. Ciò comporta un minore apporto di calore al polimero, con conseguente rallentamento del fenomeno di pirolisi e diminuzione di apporto di ossigeno al processo di combustione.

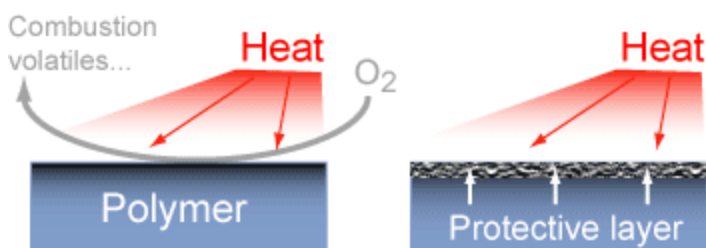


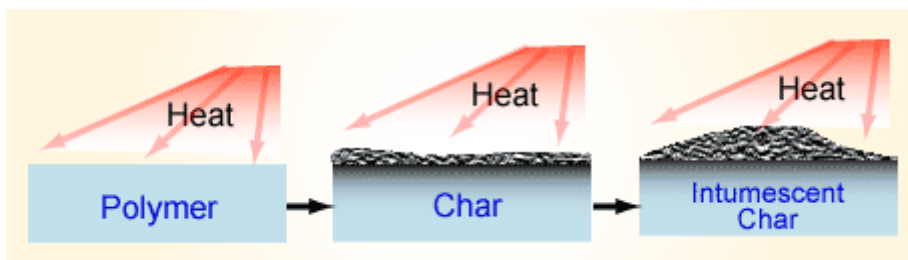
Figura 1- 3 Azione fisica dei ritardanti di fiamma

I ritardanti che agiscono per via *chimica* sviluppano la loro azione secondo i seguenti meccanismi:

- *Reazione nella fase gassosa*: il ritardante di fiamma e i suoi prodotti di decomposizione ostacolano il meccanismo radicalico del processo di combustione che avviene nella fase gassosa, in quanto danno luogo alla formazione di radicali meno reattivi di quelli normalmente presenti in un processo di ignizione. I processi esotermici, che ne derivano, sono così

interrotti e il sistema si raffredda, riducendo o sopprimendo la quantità di gas infiammabili prodotti.

- *Reazione nella fase solida*: può svolgersi in due modi diversi. Il primo si realizza a seguito di un processo di disidratazione nel formare uno strato carbonioso protettivo (char) sulla superficie del materiale, che agisce da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (ossigeno) e combustibile. Il secondo (intumescenza) fa sì che questo strato rigonfiandosi, peggiori le sue caratteristiche di scambio termico, impedendo l'avanzamento della combustione ed evitando l'emissione di fumi e gas tossici.



**Figura 1- 4 Meccanismo in fase solida**

I ritardanti di fiamma, per svolgere la loro azione di contrasto nei confronti delle fiamme, possono essere collocati all'interno del materiale in maniera:

- Reattiva: reagiscono chimicamente con la molecola del polimero, diventandone parte integrante
- Additiva: sono miscelati con il polimero durante il processo di polimerizzazione
- Reattiva e additiva: sono presenti nel materiale in entrambi i modi

I criteri di scelta del ritardante di fiamma da utilizzare per una applicazione specifica sono molteplici e coinvolgono aspetti legati all'efficacia dell'azione, all'influenza sulle proprietà del materiale e non ultimo, agli effetti sulla salute umana e l'impatto

ambientale. A tale riguardo, gli aspetti da prendere in considerazione nella scelta devono basarsi sulla conoscenza:

- Della tossicità
- Della biodegradabilità e bioaccumulazione
- Della stabilità alla temperatura di addizione al polimero dei prodotti di combustione emessi [105].

### 1.4. Classificazione dei ritardanti di fiamma

Come suggerisce la figura 1.5 la famiglia dei ritardanti di fiamma copre un ampio spettro di composti che soddisfano le più svariate esigenze.

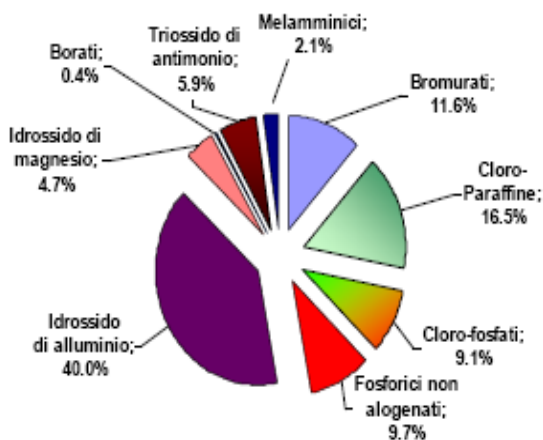


Figura 1- 5 Mercato dei ritardanti di fiamma

#### 1.4.1. Ritardanti di fiamma alogenati

E' ben noto che tutti i tipi di ritardanti di fiamma agiscono in fase vapore o in fase condensata o entrambe attraverso un meccanismo chimico e/o fisico interferendo con il processo di combustione durante il riscaldamento, la pirolisi, l'accensione o la diffusione della fiamma. In particolare, i composti alogenati agiscono per lo più in fase vapore mediante un meccanismo radicalico che interrompe il processo

esotermico e riduce la combustione. Nonostante la possibile minaccia per l'ambiente e per la salute dell'essere umano, le varie formulazioni costituite da composti a base di alogeni con materiali termoplastici e termoindurenti sono state sviluppate nel corso di decenni e sono ancora in uso a causa di evidenti vantaggi dovuti al basso costo, lavorabilità, miscibilità e bassa riduzione delle proprietà fisiche e meccaniche dei sistemi ignifughi. L'efficacia dei composti alogenati dipende dalla facilità di liberare degli alogeni. La natura del gruppo a cui l'atomo di alogeno è legato, è molto importante perché determina il rapporto tra carbonio-alogeno e l'energia di legame carbonio-alogeno e quindi la quantità di alogeno rilasciata durante la combustione. In generale, i composti alogenati alifatici o aliciclici sono più efficienti dei composti alogenati aromatici per la maggior quantità di poliolefine che brucia a bassa temperatura a causa di bassa energia di legame carbonio-alogeno e quindi relativamente più facile rilascio di alogeni.

Tuttavia, la bassa energia di legame carbonio - alogeno limita l'applicazione nel campo dell'ingegneria plastica e dei materiali polimerici. La crescente consapevolezza che i prodotti a base di alogeni sono potenzialmente cancerogeni e formano diossine durante il processo di combustione, ha portato alla volontà di ridurre il loro utilizzo. In questa sezione, si riporta una breve descrizione di quelli ancora in uso [63].

#### 1.4.1.1. Composti del Bromo

I composti a base di bromo, per lo più commerciali, compresi il Tetrabromobisfenol-A (TBBPA) e il Decabromodifenilettere (DBDPE), a causa dell'alto contenuto di bromo e la bassa energia di legame covalente carbonio-bromo, sono ampiamente utilizzati come ritardanti di fiamma sia per i materiali termoplastici che per i termoindurenti. La resistenza alla fiamma dei materiali polimerici con l'aggiunta dei composti a base di bromo aumenta, ma le proprietà meccaniche, in particolare la resistenza agli urti diminuisce con l'aumento delle

quantità di additivi[16]. Tuttavia le proprietà meccaniche sono state migliorate accoppiando il ritardante di fiamma ad un altro agente. Ou e Li[17] hanno sintetizzato un nuovo ritardante di fiamma semi aromatico bromurato come il tetrabromo ftalato di-2-etilesilestere (TBPDO) (figura 1.6). Oltre ad essere un ritardante di fiamma, con l'aggiunta di fosfati o di oligomeri bromurati si migliorano le proprietà meccaniche e soprattutto la resistenza a trazione delle materie plastiche come PC,PBT e PPO modificato.

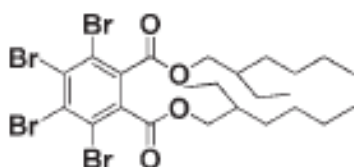


Figura 1- 6 Struttura chimica del Tetrabromo ftalodi-2-etilesilestere (TBPDO)

#### 1.4.1.2. Composti del cloro

Wang [18] ha sintetizzato due tipi di ritardanti di fiamma a base di cloro nominato come 1,4-di(2-Idrossietossi)-2,3,5,6-tetraclorobenzene (TCHQD) e 1,4-di(etossicarbonilmetossi)-2,3,5,6- tetraclorobenzene (TCHQA) (Figura 1.7) introdotti all'interno di poliesteri insaturi.

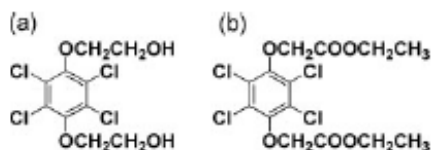


Figura 1- 7 Struttura chimica del 1,4-di(2-Idrossietossi)-2,3,5,6-tetraclorobenzene (TCHQD) e 1,4-di(etossicarbonilmetossi)-2,3,5,6- tetraclorobenzene (TCHQA)



I risultati hanno indicato valori del LOI di 25 e 27 rispettivamente.

#### 1.4.1.3. Composti alogenati-fosfati

Un'alternativa ai composti alogenati, come singolo elemento costituente il ritardante di fiamma, sono gli esteri fosforici alogenati che combinano i vantaggi di entrambi, ossia degli alogeni e del fosforo[19-24]. Luo e Ou [23] hanno studiato dei nuovi esteri fosforici bromurati, 3,9-bis-[tri(penta)bromofenossi]-2,4,8,10-tetraosa-3,9-difosfaspiro[5,5] un decano-3,9-diossido (Figura 1.8) derivato da pentaeritritolo, ossicloruro di fosforo, e tri(penta)bromofenossi di sodio utilizzato nel polipropilene. Con un contenuto di fosfati bromurati del 16% in PP, il LOI ha raggiunto valori pari a 27 e sono possibili risultati di classe V-0 per la norma UL -94.

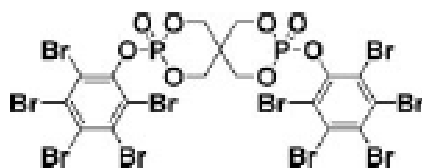


Figura 1- 8 3,9-bis-[tri(penta)bromofenossi]-2,4,8,10-tetraosa-3,9-difosfaspiro[5,5] un decano-3,9-diossido

Chen e Ou[25] hanno studiato una serie di nuovi fosfati bromurati a base diossicloruro di glicole e fosforo, tetra(2,3-dibromopropile) di fosfato di glicole (TDBDE) (figura 1.9) e di 1,2 – bis (5,5'-dibromometile-1,3,2-triossile-2- osaeane ) etano (BDTOE) (Figura 1.10) per poi introdurli in un poliuretano espanso flessibile(PUFF). I risultati hanno mostrato che i valori del LOI per il PUFF sono aumentati da 17 a 25 quando è stato aggiunto il 20% in peso di TDBDE e la velocità di combustione è diminuita del 64% rispetto al solo poliuretano espanso flessibile. Inoltre, i risultati hanno mostrato un lieve incremento delle proprietà strutturali in termini di resistenza a trazione a scapito però dell'allungamento a rottura.

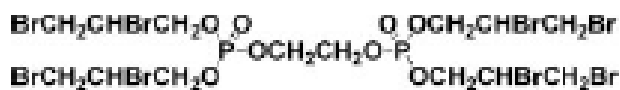


Figura 1- 9 tetra(2,3-dibromopropile) di fosfato di glicole (TDBDE)



Figura 1- 10 1,2 – bis (5,5'-dibromometile-1,3,2-triossile-2- osaeane ) etano (BDTOE)

Inoltre sali alogenati dell'acido fosforico , soprattutto per i Sali formati con la melammina , sono stati considerati degli efficaci additivi ritardanti di fiamma per i materiali polimerici perché hanno unito P-Br-N . Liu e al.[26,27] hanno introdotto la melammina all'interno di acido fosforico bromurato per formare dei sali che presentano caratteristiche di ritardo alla fiamma e poi hanno unito tali sali a poliesteri insaturi. Inoltre gli stessi autori hanno studiato un nuovo sale di antimonio derivante da mono(1-cloro-idrossipropile)fosfato (figura 1.11) che è stato sintetizzato da epicloridrina e acido fosforico con toluene come solvente e  $AlCl_3$

come catalizzatore. Il sale ha mostrato una buona stabilità termica e potrebbe essere considerato un eccellente sostituto del tradizionale ritardante di fiamma Br/Sb.



Figura 1- 11 mono(1-cloro-idrossipropile)fosfato

#### 1.4.1.4. Varie

Gli idrossidi metallici, soprattutto  $Mg(OH)_2$  e  $Al(OH)_3$  sono stati largamente impiegati nei sistemi dei ritardanti di fiamma alogenati come soppressori di fumo durante la combustione.  $Mg(OH)_2$  con l'aggiunta di decabromodifeniletano (DBDPE) o DBDPO hanno mostrato notevoli effetti sinergici come ritardanti di fiamma all'interno di materie plastiche a base di poliolefine stirene[19,20]. Bao[28] ha investigato un ritardante di fiamma PP contenente DBDPE insieme al  $Mg(OH)_2$  per ridurre la quantità di composti contenenti bromo. I risultati indicano che, con lo stesso dosaggio del ritardante di fiamma, il campione contenente DBDPE/ $Mg(OH)_2$ / $Sb_2O_3$  nel rapporto 22/14/6 ha mostrato le migliori proprietà meccaniche e il più basso rilascio di fumi rispetto a tutti gli altri campioni contenenti solo DBDPE/ $Sb_2O_3$  o  $Mg(OH)_2$ . Wang e al[29-31]. hanno studiato un sistema costituito da  $Mg(OH)_2$  e DBDPO con HDPE ed hanno osservato che il sistema costituito da DBDPO e  $Mg(OH)_2$  ha ridotto drasticamente la fiamma e la fuoriuscita di fumi durante i test e sono migliorate anche le proprietà meccaniche del composto rispetto al campione caricato solo da  $Mg(OH)_2$ . Inoltre, il valore del LOI del polietilene ad alta densità caricato è aumentato da 22 a 31 sostituendo a 10 phr di  $Mg(OH)_2$  con DBDPO e  $Sb_2O_3$ . I campioni hanno presentato uno strato

carbonioso compatto sulla superficie esposta alla fiamma, poca formazione di fuliggine e gocciolamento. Un sistema simile è stato impiegato da Cui utilizzando però come elemento base ABS. I test sull'emissione di fumi ha mostrato che la densità dei fumi diminuisce a seguito dell'ammontare di  $Mg(OH)_2$ .

Lo Zinco borato (ZB) è un'altra sostanza inorganica che è stata ampiamente esplorata nei polimeri con sistemi contenenti bromo[33]. Zhang e Yang[34] hanno investigato l'effetto sinergico sull'infiammabilità dello ZB e DBDPE/ $Sb_2O_3$  con il PP. I risultati hanno indicato che l'aggiunta di Zb ha soppresso significativamente il rilascio di fumo, nonché la formazione di gocciolamento durante la prova al fuoco.

Yan e Zhao [35] hanno suggerito che la formazione di strati di vetro contenenti  $ZnBr_2$  e ossibromuro di zinco durante la combustione provoca un effetto barriera che isola i gas infiammabili e la fuoriuscita di ossigeno e calore.

### **1.4.2. Ritardanti di fiamma inorganici- Idrossidi di metallo e Ossidi di metallo**

Tra gli idrossidi metallici che possono essere utilizzati come ritardanti di fiamma nei materiali polimerici, i più importanti sono l'idrossido di Magnesio  $[Mg(OH)_2]$  e l'idrossido d'alluminio  $[Al(OH)_3]$ . Grazie alle loro proprietà di bassa tossicità, anti corrosione, basso costo e bassa emissione di fumi durante la lavorazione e la combustione, gli idrossidi di metallo hanno ricevuto interesse globale come ritardanti di fiamma. In generale, gli idrossidi metallici (MH) funzionano secondo vari meccanismi:

per formazione di uno strato carbonizzato superficiale;

per raffreddamento e/o diluizione della fiamma da parte di acqua o gas non infiammabili.

A temperatura elevata sono soggetti ad una reazione di disidratazione endotermica, che ha l'effetto di raffreddare il sistema inducendo il rallentamento del processo di pirolisi.

L'acqua di disidratazione in fase vapore diluisce la fase gas, mentre il solido che si forma dalla reazione, depositandosi sul materiale forma uno strato protettivo che rallenta sia il feedback termico che lo scambio di materia.

Per avere una buona efficacia del ritardante è necessario impiegarli a concentrazioni elevate maggiore del 50%, a discapito, però, delle proprietà meccaniche oppure in combinazione con altri tipi di ritardanti di fiamma. Allo stesso tempo, tuttavia, presentano alcuni gravi svantaggi, quali la minor efficienza come ritardanti di fiamma e stabilità termica e grande deterioramento delle proprietà fisico meccaniche della matrice.

Li e al [36]. si sono occupati dello studio di polveri di  $Al(OH)_3$  e  $Mg(OH)_2$ , che hanno forma e dimensione delle particelle simili come ritardanti di fiamma privi di alogeni per il copolimero vinilacetato di etilene (EVA). Gli effetti e le quantità dei

due ritardanti di fiamma sono stati discussi per conoscere le caratteristiche meccaniche e la resistenza al fuoco dei materiali compositi. Gli effetti di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sono molto simili sia per quel che riguarda le proprietà al fuoco sia per le proprietà meccaniche. Tuttavia come hanno dimostrato i risultati delle prove al cono calorimetrico le prestazioni di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sono superiori rispetto al  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . In tabella 1 si riportano i risultati ottenuti:

<b>Campione</b>	<b>Tempo d'ignizione (s)</b>	<b>PHRR (KW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>HRR medio (KW/m<sup>2</sup>)</b>
$\text{Al}(\text{OH})_3$	120	231.8	131.4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	88	271.1	146.9

**Tabella 1-1** :Confronto risultati prove cono calorimetrico

Si è osservato invece che a parità di percentuale in peso rispetto ai precedenti ritardanti gli idrossidi metallici non presentano le stesse proprietà al fuoco o meccaniche se le dimensioni delle particelle sono dell'ordine del micron o del nano[37]. Yao e al.[38] hanno studiato lo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , aggiungendolo al PP. I compositi costituiti dalle nano particelle hanno mostrato caratteristiche migliori. Tuttavia, l'effetto delle dimensioni delle particelle sulla propagazione della fiamma sui compositi costituiti da  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con particelle dell'ordine dei micron ed EVA non è di tipo lineare. Sono stati eseguiti test per la valutazione dell'indice d'ossigeno (LOI), prove d'infiammabilità orizzontale e prove al cono calorimetrico. Huang e al[39]. hanno caricato l'eva dal 35 al 70% in peso con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ed hanno dimostrato che gli effetti delle dimensioni delle particelle e il livello di dispersione delle stesse condizionano l'effetto di ritardo alla fiamma. L'aggiunta di MH all'interno dei polimeri migliora le proprietà alla fiamma ma riduce le proprietà meccaniche e pertanto la ricerca si è focalizzata sulla modifica superficiale di tale particelle con un rivestimento a base di alluminio, ftalato, titanio e silani per

ottenere migliori dispersioni e miscibilità di MH nella matrice polimerica ed allo stesso tempo migliorare le proprietà meccaniche così come quelle al fuoco.

### **1.4.3. Ossidi di antimonio**

Gli ossidi di antimonio, come il triossido di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e l'antimonio di sodio ( $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ ) vengono utilizzati in sinergia con ritardanti alogenati come organobromurati e organoclorurati, riducendo la quantità di ritardante da utilizzare per avere un aumento della resistenza al fuoco del composto. Quando i composti alogenati reagiscono con materiali contenenti antimonio formano trialogenati di antimonio e/o ossidi alogenati di antimonio. Questi materiali agiscono sia sul substrato quindi in fase solida che nel processo di combustione riducendo la propagazione della fiamma. Nella fase condensata creano uno strato (char) protettivo che agisce come una barriera fisica alla combustione e inibisce la volatilizzazione del materiale infiammabile. Durante la combustione i trialogenati di antimonio e/o ossidi alogenati di antimonio, generati in quantità sufficiente, provvedono a formare uno strato di gas inerte sopra il materiale, riducendo la diffusione dell'ossigeno e la propagazione della combustione. Questi composti modificano anche le reazioni chimiche che avvengono dopo il raggiungimento della temperatura di ignizione, riducendo la quantità di ossigeno che può reagire con i prodotti volatili.

### **1.4.4. Composti a base di boro**

I composti a base di boro sono efficaci nella fase condensata ed in alcuni casi anche nella fase gassosa. agiscono rilasciando acqua, con reazione endotermica, e generando uno strato vetroso protettivo sulla superficie del materiale; possono anche rilasciare acido borico, che provoca la carbonizzazione del materiale, riducendo l'emissione di gas infiammabili (come avviene per i ritardanti di fiamma a base fosforo).

Il limite di questi composti è la loro elevata solubilità in acqua e il limitato tempo di azione. Il borato di zinco, insolubile in acqua, è un ritardante di fiamma “multifunzione”, che può potenziare l'azione degli alogeni, agendo in sinergia con l'ossido di antimonio; nei sistemi antifiamma privi di alogeno promuove invece la formazione di uno strato superficiale ceramico. Importanti sono anche i composti a base di zinco e stagno, adatti a ridurre l'emissione di fumi da materiali contenenti cloro, promuovendo la carbonizzazione superficiale o agendo in sinergia con i ritardanti di fiamma alogenati o melamminici, potenziandone l'efficacia[15,63].

#### **1.4.5. Ritardanti di fiamma a base di silicio**

Negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse verso i ritardanti a base di silicio come sostituti dei composti alogenati e a base di fosforo. Fanno parte di questa famiglia composti a base di silicio, organosilani, silsesquiossani e silicati. I più utilizzati sono i POSS un tipo di silsesquiossani, ibridi organici-inorganici con formula empirica  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$  nei quali ogni atomo di silicio è legato ad un atomo e mezzo di ossigeno (sesqui) e ad un gruppo idrocarburico R (-ano).

I silsesquiossani possono avere struttura random, a scalini, a gabbia chiusa o a gabbia semiaperta. I POSS sono i silsesquiossani a gabbia chiusa e hanno dimensioni nanometriche, comprese tra 1 e 3 nm. Presentano più specificamente un cuore inorganico costituito da atomi di silicio portanti sostituenti organici e collegati tra loro mediante ponti ossigeno a formare una struttura poliedrica. Tali sostituenti possono essere non reattivi oppure essere costituiti da gruppi funzionali in grado di reagire con le catene macromolecolari in accrescimento, portando alla formazione di un copolimero.



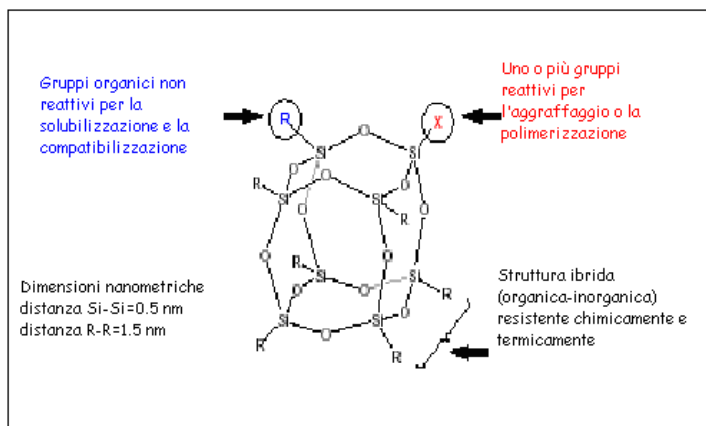


Figura 1- 12 Struttura dei POSS

L'aggiunta di POSS (sfere rosse in Figura 1.12) alle matrici polimeriche svolge una importante azione di ritardo alla fiamma. Quando il composto brucia, la parte organica dei filler si allontana, mentre quella inorganica forma uno strato di ossido di silice sulla superficie del materiale, proteggendo la parte sottostante [40].

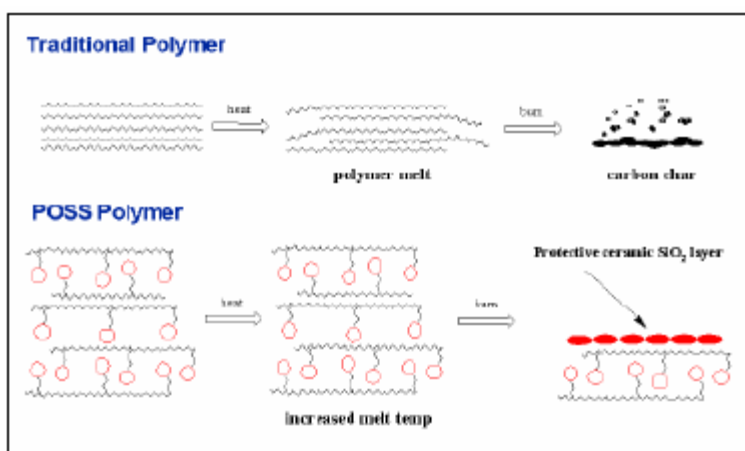


Figura 1- 13 Deposizione di uno strato ceramico protettivo durante la combustione.

Hu e i suoi collaboratori [41] hanno usato Octa (tetrametilammonio) POSS per preparare un composto di PS/POSS. L'infiammabilità del composto è stato valutato con il cono calorimetrico. Anche se il valore di PHRR, la concentrazione e il rilascio

di Carbonio (CO) dei composti risultava ridotto, il livello di riduzione non è stato sufficiente per sviluppare questo nuovo materiale ignifugo.

Un altro POSS, il tris-ilanolfenil POSS (TPOSS) è stato incorporato nel PC e il comportamento al fuoco del PC/TPOSS è stato valutato con il cono calorimetrico da Hu e al.[42]

I risultati mostrano che l'aggiunta del TPOSS riduce il PHRR nel composto e l'aggiunta del 2% in peso riduce il massimo da 492 del PC puro a 267 KW/m<sup>2</sup>.

### 1.4.6. Composti a base di fosforo

Generalmente agiscono nella fase solida, favorendo la carbonizzazione del substrato in cui sono dispersi, con formazione di uno strato vetroso che inibisce il processo di pirolisi, non più alimentato da combustibile gassoso. Inoltre, lo strato intumescente protegge il polimero sottostante dal calore della fiamma.

I ritardanti di fiamma a base di fosforo sono sia organici che inorganici. Quelli *organici* possono essere aromatici o alifatici, alogenati o non alogenati. Gli antifiamma fosforici, come detto precedentemente, hanno azione ritardante prevalentemente in fase condensata, ma per alcuni composti non è del tutto trascurabile l'azione in fase gas. Vari studi hanno dimostrato che l'azione in fase gas del trimetilfosfato è di efficacia paragonabile all'azione del tricloruro di antimonio. In fase condensata ad alta temperatura e in presenza di ossigeno, i composti fosforici si decompongono dando acqua sottoforma di vapore e ossidi di fosforo. Questi a loro volta reagiscono con la matrice polimerica deidratandola con una reazione endotermica, formando acido fosforico. Il ciclo riprende con la formazione di ossidi di fosforo e anidride fosforica, man mano che la combustione del polimero procede, l'acqua prodotta diminuisce, facendo sì che gli ossidi di fosforo possano reagire con i frammenti idrocarburi di combustione. Ciò porta alla formazione di uno strato solido(char), con caratteristiche di isolante termico che si interpone tra la fase gassosa e il polimero.

I ritardanti di fiamma a base di fosforo alogenati contengono cloro e fosforo o bromo e fosforo e sono ampiamente usati perché combinano le proprietà antifiamma sia degli alogeni che del fosforo.

Sono, invece, non alogenati gli esteri fosfati, fosfonati e fosfinati.

Gli esteri fosfati sono principalmente utilizzati come ritardanti di fiamma in PVC Alchil a Aril fosfati, policarbonato/acrilonitrile butadiene stirene (ABS), blends polimeriche e policarbonato.

I fosfati, fosfonati e fosfinati sono impiegati in spume poliuretaniche in applicazioni automobilistiche e per l'industria delle costruzioni. Gli additivi fosfinati organici sono una nuova classe di ritardante di fiamma utilizzati nell'ingegneria delle materie plastiche principalmente nelle poliammide. Altri additivi contenenti fosforo organico possono essere utilizzati all'interno di resine epossidiche [63].

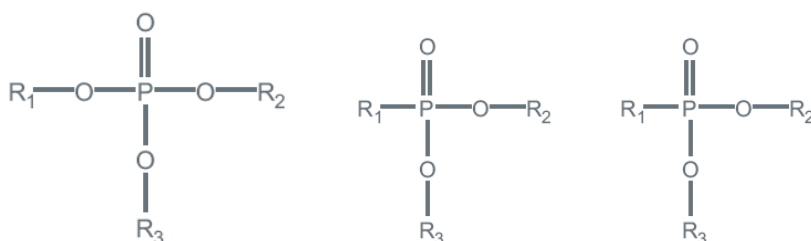
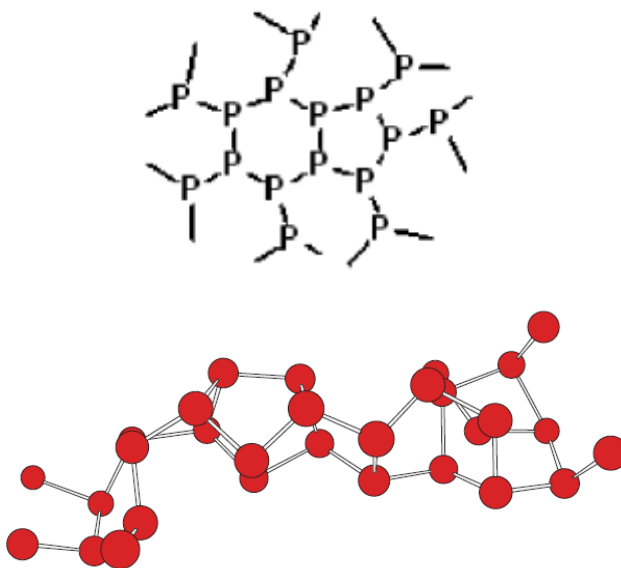


Figura 1- 14Fosfati, fosfonati e fosfinati

Tra i composti inorganici a base di fosforo più utilizzati sono il fosforo rosso, il fosfato di ammonio ed i polifosfati.

Il *fosforo rosso* si presenta come una polvere rosso-violetta, con caratteristiche polimorfiche ed un'alta resistività elettrica, si ottiene dal fosforo bianco con reazione catalizzata a circa 240°C ed è termicamente stabile fino a circa 500°C.



**Figura 1- 15 Struttura Fosforo rosso**

Il fosforo rosso (RP) è uno dei ritardanti di fiamma senza alogeni a bassa tossicità, esso è usato ampiamente come agente sinergico in molte matrici polimeriche quali PVC, PP, HIPS, ABS, PA . Tuttavia presenta dei svantaggi, come l'assorbimento d'umidità, l'ossidazione veloce e di conseguenza la perdita di prestazioni al fuoco. Sono state quindi realizzate delle microcapsule di fosforo rosso che hanno superato le carenze di cui sopra. Un cavo in PVC contenente il 6% in peso di microcapsule di fosforo rosso immerse in una resina melamminica e zinco borato ha raggiunto un valore V0 secondo la norma UL94. Zhang e al. [43] hanno investigato le proprietà meccaniche e la resistenza al fuoco di un sistema ignifugo grafite espandibile/RP/PP.

Quando il contenuto del ritardante di fiamma è stato del 10% con un rapporto in peso 2:1 di grafite espandibile e RP, il valore del LOI raggiunto è stato di 23.4 , la resistenza alla trazione e all'impatto sono state 35.9 MPa e 0.71 KJ/m<sup>2</sup> rispettivamente.

Inoltre, mentre i composti alogenati agiscono nella fase gassosa, i composti fosforati influenzano le reazioni che avvengono nella fase condensata (substrato di combustione) e sono particolarmente attivi nei materiali con elevato contenuto di ossigeno.

Il monoammonio e il diammonio fosfato, entrambi solubili in acqua, sono utilizzati nella carta, prodotti tessili e legno. Il pregio maggiore di questo prodotto è l'alta efficienza ed il basso costo, mentre il grosso svantaggio è la solubilità in acqua.

Riscaldando i fosfati ammoniaci a pressioni inferiori alla tensione di vapore dell'ammoniaca, preferibilmente in presenza di urea, essi si trasformano in *polifosfati ammoniaci*, insolubili in acqua. I polifosfati in commercio differiscono per morfologia, dimensioni delle particelle, solubilità e trattamenti superficiali. Uno strato di protezione in melammina-formaldeide o altra resina termoindurente ne impedisce l'idrolisi, migliorandone le sue caratteristiche. La sua azione, prettamente intumescente, grazie alla presenza sinergica dell'azoto nel gruppo ammonio, ne facilita l'applicazione in vernici, polipropilene e schiume poliuretatiche.

#### **1.4.7. Ammonio Polifosfato**

L'ammonio polifosfato è un ritardante di fiamma molto comune e usato tra quelli inorganici a base di fosforo e azoto. La letteratura ha suggerito diverse modalità di azione di tipo fisico di APP, come la formazione di acido polifosforico come rivestimento di superficie, l'azione "heat sink" dei fosfati, la riduzione della combustione mediante diluizione di vapori combustibili e minore viscosità del fuso che favorisce l'estinzione della fiamma mediante "melt drip" [44,45].

Wang e altri [46] hanno studiato un ritardante di fiamma di natura intumescente preparato con un sistema di resina epossidica DGEBA (etere diglicidilico del bisfenolo A), poliammide a basso peso molecolare come agente di cura (LWPA) e APP. I risultati del LOI e dell'UL-94 indicano che l'aggiunta dell'ammonio polifosfato riduce la formazione della fiamma. Infatti aggiungendo solo il 5% in

peso il valore del LOI passa da 19,6 a 27,1, ed inoltre migliorano anche le prestazioni secondo la norma UL-94 raggiungendo il valore V-0 quando il rapporto di massa della resina epossidica con LWPA è 100/40. È molto interessante che i valori del LOI del ritardante di fiamma con la resina curata (FR-CEP) aumentano al decrescere della quantità di poliammide (LWPA). I risultati della TGA, FTIR e della spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) indicano che il processo di degradazione termica di FR-CEP è costituito da due stadi principali: nel primo stadio si forma sulla superficie uno strato di char ricco di fosforo al di sotto dei 500°C e quindi a 500°C si forma un char compatto, nel secondo stadio lo strato di char residuo può dare una protezione maggiore al materiale rispetto al char formatosi nel primo stadio. Chen e altri [47], hanno studiato un sistema combinato costituito da ABS con l'aggiunta di APP e PA6 che funge da agente carbonizzante. L'aggiunta del PA6 incrementa la formazione di char e riduce la perdita di massa totale in una prova di TGA. Il sistema intumescente e lo strato carbonioso si è formato sulla superficie del sistema ABS/PA6/APP. Quando il rapporto del PA6/ABS è stato fissato al 20/80 si è ottenuto un miglioramento delle caratteristiche al fuoco. Il valore del LOI raggiunto è stato pari a 30 e la prova UL-94 ha raggiunto il valore V-1 con il 25% in peso di APP, mentre la prova ha raggiunto il valore V-0 aggiungendo al sistema il 35% di additivo.

Shih Yeng Fong [48] ha studiato una serie di ritardanti di fiamma a base di fosforo, in particolare Ammonio Polifosfato (APP) e Trifenilfosfato (TPP) e una loro combinazione con la grafite espandibile (EG) con una percentuale in peso del 35% sul totale della miscela utilizzando come matrice una resina poliesteri insatura (UPR).

Le proprietà termiche sono state misurate mediante un calorimetro a scansione differenziale (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) e analisi termogravimetrica modulata (MTGA), pirolisi GC/MS e calorimetria adiabatica. Inoltre, la valutazione del grado d'infiammabilità è stato valutato con la prova UL-94 e il LOI. I risultati

ottenuti hanno dimostrato che i sistemi costituiti da UPR/APP sono più efficaci di quelli costituiti da UPR/TPP. Inoltre, la combinazione migliore come ritardante di fiamma è stato ottenuto dalla combinazione di APP/EG.

Xie e altri [49,112] hanno investigato l'effetto sinergico dell'APP/EG nel PP. I risultati hanno mostrato un buon risultato, migliorando sia la stabilità termica del sistema che la formazione di char della matrice. Altri ricercatori (Cai e altri) hanno invece studiato un sistema costituita da APP/EG/EVA [50,113].

#### **1.4.8. Grafite espandibile (EG)**

La grafite espandibile è altamente usata in sinergia con altri materiali ritardanti di fiamma o intumescenti quali ad esempio le sostanze contenenti fosforo come specificato nel paragrafo dell'ammonio polifosfato o gli idrossidi di metallo, grazie alla sua abbondante quantità nel mercato, per la semplice preparazione e per il basso costo. Alcuni ricercatori hanno investigato la grafite espandibile con gli idrossidi metallici in EVA . Lo studio ha mostrato che i valori del LOI e dell'UL-94 nelle miscele di EVA sono migliorati. Inoltre, il rilascio di calore(HRR), l'effettivo calore di combustione (EHC) e la velocità di perdita di massa (MLR) nelle miscele EVA/MH/EG decresce notevolmente all'aumentare delle dimensioni delle particelle e della velocità di espansione della grafite espandibile [51]. La grafite espandibile è un ritardante di fiamma eccellente per il poliuretano espanso (PUF). Li e altri [52-54] hanno preparato composti a base di PUF e EG ad alta densità, i valori del LOI ottenuti con il 20% in peso di EG è pari A 39,5. Le proprietà dei sistemi antifiamma sono influenzate dalla dimensione delle particelle di grafite, più grandi sono le dimensioni maggiori sono le caratteristiche al fuoco.

#### **1.4.9. Composti a base di azoto**

I ritardanti di fiamma più utilizzati a base di azoto sono i composti melamminici. Tale categoria rappresenta un piccolo segmento, seppure in rapida crescita, del

mercato degli antifiamma. In questa famiglia di ritardanti possiamo distinguere tre classi:

- Melammina pura
- Derivati della melammina,
- Omologhi della melammina

I ritardanti di fiamma a base di melammina presentano proprietà ignifughe eccellenti per la loro capacità di interferire in modo differente con il processo di combustione, possono:

- Produrre un raffreddamento del substrato in seguito ad un processo di decomposizione endotermico
- Liberare gas non-combustibili, come azoto gassoso, che ostacolano la propagazione della combustione
- Formare uno strato protettivo che agisce da barriera al calore
- Indurre reazioni chimiche che contribuiscono al meccanismo intumescente
- Agire in sinergia con altri tipi di ritardanti di fiamma, tipicamente a base di fosforo, con potenziamento della loro azione. Infatti, per aumentarne l'efficacia, i ritardanti di fiamma a base di azoto sono spesso usati in combinazione con composti a base di fosforo, ciò induce un aumento della stabilità dello strato di carbonio che si viene a formare durante la combustione grazie alla produzione di sostanze a base di azoto e fosforo.



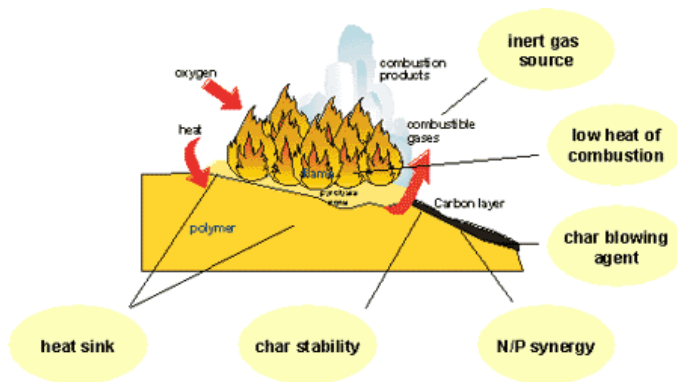


Figura 1- 16 Meccanismo d'azione dei composti della melammina

Il crescente interesse verso i composti melamminici è dovuta ai numerosi vantaggi che essi offrono, come:

- Basso costo
- Bassa tossicità
- Riduzione della densità dei fumi
- Produzione ridotta di fumi
- Basso impatto ambientale
- Facilità di manipolazione

I composti melamminici sono utilizzati nei poliuretani e nelle poliammidi ma recentemente si sta sperimentando il loro impiego con le poliolefine e i poliesteri.

#### 1.4.9.1. Melammina

La melammina ( 2,4,6 triammino, 1,3,5 triazina) si presenta come una polvere bianca con temperatura di fusione di circa 354°C e una densità di 1.5 g/cm<sup>3</sup>. A temperature maggiori di 200°C ma minore di quella di fusione si assiste all'evaporazione o la sublimazione con riduzione dell'ossigeno e dei gas infiammabili presenti vicino alla sorgente di combustione. Durante la sublimazione la melammina assorbe un quantitativo di calore pari 29 Kcal/mole, mentre nella decomposizione circa 470

Kcal/mole, pertanto nel processo di combustione funge da agente dissipante [55,61,105].

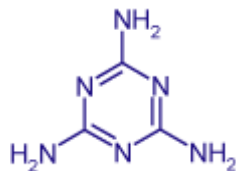


Figura 1- 17Struttura della melammina

#### 1.4.9.2. Derivati della melammina

Sono sali con acidi organici o inorganici quali acido borico, acido fosforico, acido cianidrico, acido fosforico o l'acido pyro/poli fosforico. La presenza di atomi di boro e fosforo aumenta le caratteristiche ignifughe della melammina.

Il cianuro di melammina è un sale della melammina e dell'acido cianidrico, presenta una stabilità termica maggiore della melammina di circa 320 °C e viene quindi spesso applicata con polimeri che presentano una finestra di processabilità maggiore, come le poliammidi. Al di sopra di 320°C subisce una decomposizione endotermica in melammina ed acido cianidrico, che fungono da dissipatori di calore nel processo. L'ulteriore vaporizzazione della melammina produce gas inerte che diluisce l'ossigeno ed i gas di combustione presenti.

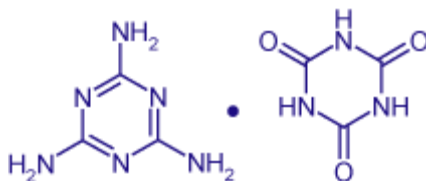
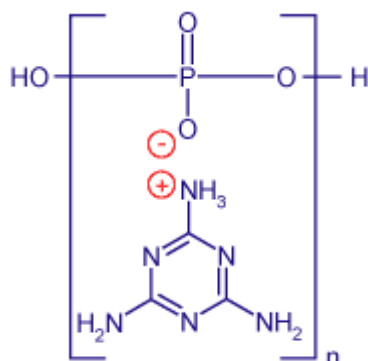


Figura 1- 18Struttura del cianuro di melammina

I fosfati della melammina (mono/pyro/poli) sono sostanze che uniscono l'effetto sinergico della melammina e dei composti contenuti fosforo, per tale motivo si ottengono buone proprietà antifiamma impiegando piccole quantità di ritardante I

fosfati della melammina ed i loro derivati possono essere utilizzati come alternativa ai composti alogenati, che seppure molto efficienti producono gas nocivi. Nonostante ciò l'impiego su larga scala dei fosfati della melammina è ancora impedito per vari motivi, tra cui la limitata stabilità termica e la loro incompatibilità con alcuni materiali polimerici.



**Figura 1- 19** Struttura dei fosfati di melammina, fosfatodi melammina n=1,pirofosfato di melammina n=2, polifosfato di melammina n>2

Tali composti quando degradano formando acido fosforico e acqua. L'acqua ha un effetto dissipativo nei confronti del calore e abbassa la temperatura del substrato, l'acido fosforico inoltre reagisce con il polimero e induce la formazione di esteri fosforici, che a causa di un'ulteriore decomposizione formano uno strato protettivo [63,105].

#### 1.4.9.3. Omologhi della melammina

Tali composti (melam, melem, melon) presentano una stabilità termica maggiore della melammina e dei suoi derivati, per tale motivo vengono impiegati in applicazioni in cui sono richieste elevate prestazioni.

- Melam (1,3,5- triazine-2,4,6-triamine-n -(4,6-diamino-1,3,5- triazine-2-yl): si presenta come una polvere bianca con temperatura di degradazione di 400°C.

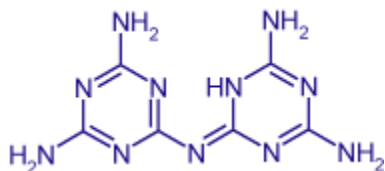


Figura 1- 20 Struttura della melam

- Melem (2,5,8-triamino 1,3,4,6,7,9,9b - Heptaazaphenalene): si presenta come una polvere gialla con una temperatura di degradazione di 500°C.

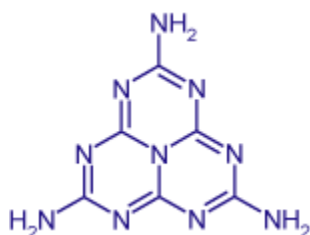


Figura 1- 21 Struttura della melem

- Melon (poly [8-amino- 1,3,4,6,7,9,9b- Heptaazaphenalene-2,5-diyl]imino): è una polvere bianca, con una temperatura di degradazione di oltre 500°C e densità di 1.686 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.

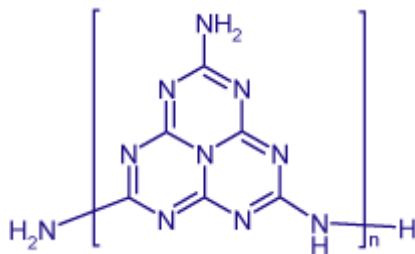


Figura 1- 22 Struttura della melon



## Capitolo 2

### 2. Materiali e Metodi di analisi

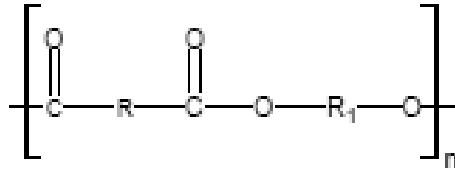
#### 2.1. Introduzione

In questo capitolo sono riportati i materiali impiegati, gli strumenti adottati per la realizzazione dei campioni ed i metodi d'analisi.

#### 2.2. Le resine poliestere insature

Le resine poliestere costituiscono una famiglia molto differenziata e complessa di resine sintetiche che si ottengono con una grande varietà di materie prime di partenza. Sono liquidi più o meno viscosi di colore giallo paglierino che induriscono con l'aggiunta di catalizzatori. Sono impiegate nell'edilizia e per applicazioni navali, infatti oltre il novanta per cento degli scafi da diporto è costruito con resine poliestere rinforzate e oggi si fabbricano anche unità da guerra come dragamine e battelli per servizio costiero. Nell'industria dei trasporti si fabbricano con le resine poliestere rinforzate parti di autobus, furgoni, macchine agricole, roulotte, carrozze ferroviarie.

Le resine poliestere costituiscono una classe di polimeri a catena lineare caratterizzata dalla presenza di un gruppo estere nella catena principale, derivante dalla condensazione di un gruppo acido con un gruppo alcolico.



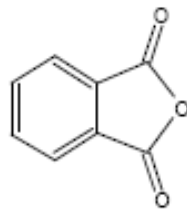
**Figura 2-1 Struttura delle resine poliesteri**

Qualora R e R<sub>1</sub> contengano doppi legami etilenici, i polimeri ottenuti vengono chiamati poliesteri insaturi.

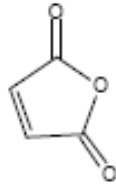
La presenza del gruppo estere nella catena influisce sulle proprietà del polimero nei seguenti modi:

- Rappresenta dal punto di vista chimico, un punto debole, essendo suscettibile di idrolisi, che portano alla rottura della catena. In alcuni casi la reattività è influenzata dalla natura dei gruppi adiacenti
- Come gruppo polare può influenzare le proprietà di isolante elettrico per le alte frequenze. La sua influenza è generalmente minore al di sotto della T<sub>g</sub> a meno che la parte del polimero che contiene il gruppo estere posseda una certa mobilità al di sotto della T<sub>g</sub>
- Il gruppo polare può agire come accettore per i protoni, permettendo così interazioni con altri gruppi
- Il legame estere può aumentare la flessibilità della catena polimerica, ma allo stesso tempo aumenta l'attrazione tra le catene, per cui in termini di temperatura di fusione e rigidità i due effetti si annullano.

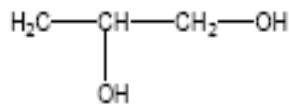
Le resine poliesteri insature più comunemente utilizzate vengono prodotte da anidride ftalica, anidride maleica e glicol propilenico<sup>1-2</sup>.



anidride ftalica



anidride maleica



glicole propilenico

Figura 2-2 Struttura dell'anidride italica, dell'anidride maleica e del glicole propilenico

e dalla loro condensazione si ottiene

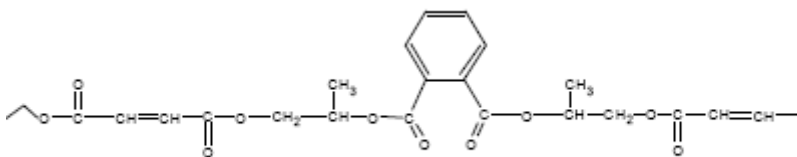


Figura 2-3 Struttura delle resine poliestere insatura

che è un polimero viscoso con peso molecolare compreso tra 1000 e 5000.

La reticolazione successiva, per formare una struttura tridimensionale, avviene sull'insaturazione dell'acido ad opera di un monomero vinilico, usato anche come



solvente, anche se in linea di principio il prepolimero potrebbe reticolare da solo. Il reticolante permette di ottenere proprietà migliori, oltre che una velocità di reazione ed un grado di reticolazione maggiori. Come reticolante per applicazioni automobilistiche e navali si usa lo stirene.

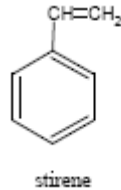


Figura 2-4 Struttura dello stirene

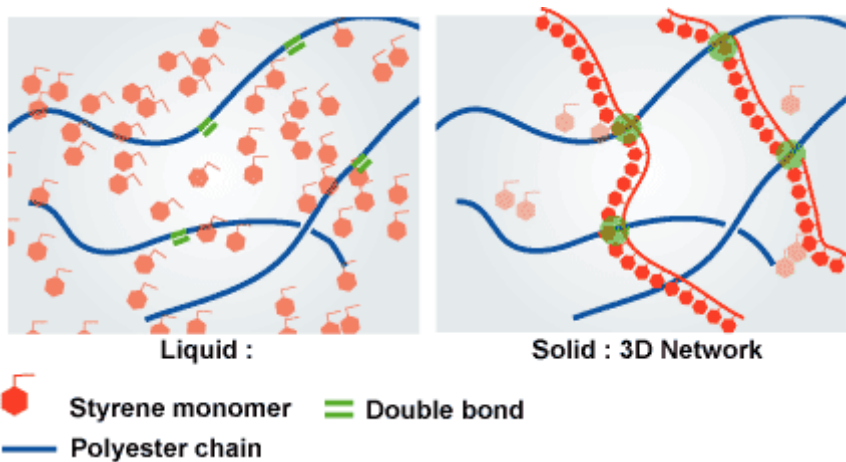


Figura 2-5 Reticolazione delle resine poliesteri

La reticolazione è una reazione esotermica, durante la quale lo stirene forma catene più o meno lunghe, che congiungono le poliesteri diventate sature.

Il sistema stirene prepolimero può polimerizzare spontaneamente se viene mantenuto a temperatura ambiente per lungo tempo, come nel caso dello stoccaggio. Il calore, che si sviluppa durante la reazione esotermica di polimerizzazione, può provocare un'esplosione. Per questo motivo si usano gli inibitori, che ritardano la reazione di cura durante il periodo di immagazzinamento.

Il composto in questo modo rimane stabile per mesi o per anni e può essere stoccato purché rimanga a temperature sufficientemente basse. I più usati sono l'idrochinone, il p-terbutilcatecolo, le resine fenoliche, le ammine aromatiche e i chinoni. Anche l'ossigeno è un potente inibitore, perché reagisce con i radicali formati neutralizzandoli [56,57,105].

Il nome commerciale della resina poliestere impiegata in questo studio è **Arotran Q6530**, prodotta dall'Ashland. Tale resina è stata sviluppata per poter progettare elementi da applicare nel settore trasporti attraverso il processo di resin transfer moulding (RTM) e Vacuum Assistent RTM. A temperatura ambiente, l'Arotran Q6530 si presenta come un composto giallo paglierino e la sua viscosità decade molto rapidamente con l'aumento di temperatura. La resina in aggiunta di un opportuno catalizzatore, in quantità del 1-2% reticola a temperatura ambiente in poche ore.

### 2.3. Il catalizzatore

Per attivare la reazione di reticolazione delle resine poliestere vengono usati come iniziatori i perossidi che si decompongono in radicali liberi generati dal legame -O-O-, fortemente instabile in trattamenti termici e chimici.

I perossidi (R-O-O-COOR'), perossidi organici sono costituiti da un alchil estere (R'COO) dell'acido perossicarbossilico (R-O-O-COOH) e la loro decomposizione per omolisi termica porta alla formazione di radicali liberi secondo il seguente schema:



Per effetto del calore essi reagiscono velocemente con le molecole di stirene, e rompono i doppi legami C=C. I radicali di stirene, in seguito, formano dei ponti fra

le molecole poliestere in corrispondenza dei loro punti insaturi. Il materiale risultante è una resina solida poliestere.

Nel lavoro svolto il catalizzatore utilizzato è una soluzione di perossido di metiletilchetone (MEKP), che si presenta come un liquido incolore.

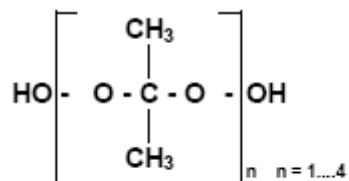


Figura 2-6 Struttura del MEKP

È un prodotto ossidante e combustibile, brucia con rapidità e, per tale motivo, dovrebbe essere tenuto distante da tutte le fonti di calore (linee di vapore, fiamme, scintille e luce solare diretta), dagli acceleranti (ammine, composti a base di cobalto e di vanadio) dai sali di metalli pesanti, dagli acidi concentrati, dai prodotti riducenti con cui potrebbe reagire violentemente e da tutti i materiali combustibili.

È un prodotto stabile a temperatura ambiente e può essere tenuto in magazzino per diversi mesi senza alcuna apprezzabile perdita di attività. Presenta le seguenti caratteristiche:

<b>PROPRIETA' CHIMICHE E FISICHE</b>	<b>Unita'</b>	<b>Valori</b>
Aspetto		<i>liquido chiaro incolore</i>
Agente flemmatizzante		<i>ftalato</i>
Ossigeno attivo in% peso	%	<b>8,8 minimo</b>
Peso specifico a 25°C.		<b>1.14-1.15</b>
Viscosita' (in tubo capillare a 20°C.	cp	<b>9-15</b>
Temperature di decomposizione (S.A.D.T.)	°C.	<b>60</b>
Punto d'infiammabilita' (M.C.O.C.)	°C.	<b>92</b>
Temperatura critica nella resina	°C.	<b>70</b>
Max. temperatura di stoccaggio raccomandata	°C.	<b>+ 25</b>
Min. temperatura di stoccaggio raccomandata	°C.	<b>- 10</b>
Max. periodo raccomandato di stoccaggio	mesi	<b>circa 6</b>
Solubile in alcol metilico, alcol isopropilico, etile acetato, dimetilftalato		

La percentuale di MEKP da usare nella polimerizzazione della resina poliestere varia dall'1 al 3% in peso della resina stessa. La quantità dipende da molti fattori, come ad esempio la reattività della resina, il tempo di gelo, l'uso e la dose di accelerante, la temperatura di lavorazione e la dimensione del pezzo [105].

## **2.4.I ritardanti di fiamma**

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati tre ritardanti di fiamma, appartenenti a due diverse famiglie, un ammonio polifosfato, un ammonio polifosfato rivestito da silano e una melammina pirofosfato.

### **2.4.1. Ammonio polifosfato**

L'ammonio polifosfato (APP) viene utilizzato come ritardante di fiamma sia per i termoplastici che per i termoindurenti. A differenza degli altri ritardanti contenenti alogeni, APP permette di raggiungere le stesse proprietà antifiamma utilizzando quantitativi minori, per di più aggiungendo APP nei termoplastici si ottiene una buona processabilità del materiale, come buone proprietà meccaniche ed elettriche. Nelle resine termoindurenti APP può essere impiegato insieme con allumina tri-idrata (ATH) , consentendo l'utilizzo di dosi minori del ritardante. Questa

combinazione viene adoperata soprattutto in campo edile e per applicazioni elettriche. La processabilità del sistema additivo - materiale può essere migliorata riducendo i quantitativi usati.

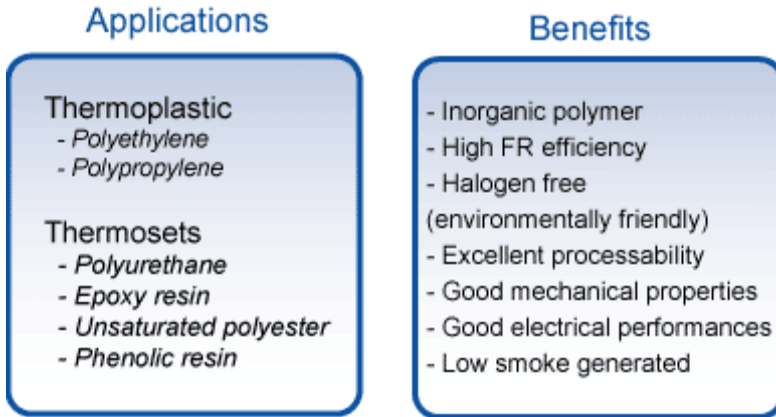


Figura 2-7 Applicazioni e benefici dell'APP

Per ottenere delle buone performance del materiale è necessario per prima cosa che APP sia compatibile con la matrice polimerica, che sia disperso in essa omogeneamente e che presenti una bassa solubilità in acqua in modo da non ridurre le proprietà del sistema quando questo viene a contatto con essa. Inoltre, per facilitare la processabilità della miscela polimero- additivo, APP deve presentare una bassa viscosità ed una elevata stabilità termica.

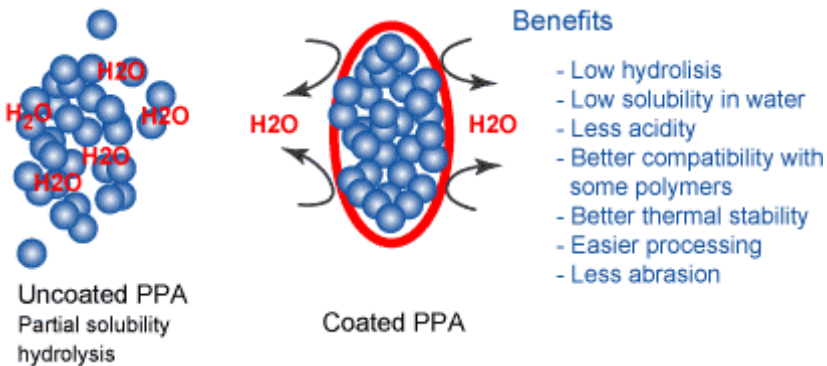


Figura 2-8 Solubilità dell'APP in acqua

APP svolge la sua funzione di ritardante di fiamma nella fase condensata, come sistema intumescente.

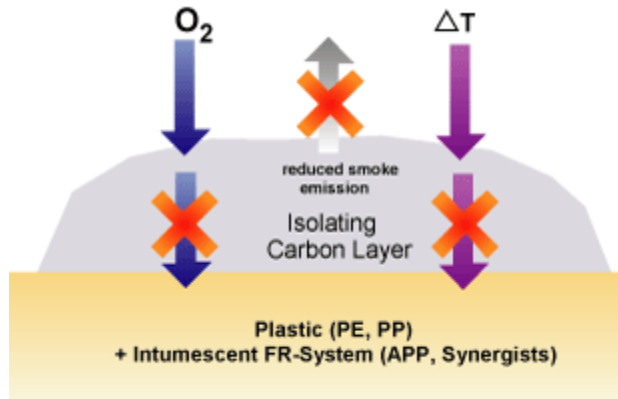


Figura 2-9 Azione dell'APP

Quando il materiale additivato viene accidentalmente in contatto con una sorgente di calore, APP inizia a degradare a temperature di circa  $200^{\circ}C$  e si trasforma in ammoniaca e acido polifosforico. Quest'ultimo reagisce con i gruppi idrossidi e si trasforma in estere fosfato, composto non stabile, che per un processo di deidratazione si decompone in acido fosforico e lunghe catene di atomi di carbonio. Ciò porta alla formazione di uno strato di carbonio sulla superficie del materiale esposto alla sorgente di calore. Tale strato rappresenta una vera e propria barriera alla combustione, isolando il materiale dall'eventuale calore e prevenendo così la sua decomposizione [8,9,58,59,105].





Figura 2-12 Struttura dell'APP I

**APP II** presenta una struttura ramificata, con un numero di gruppi fosfati maggiore di 100, un'ottima stabilità termica fino a 300°C e una bassa solubilità in acqua.

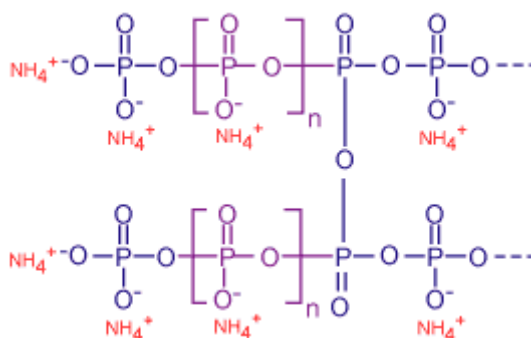


Figura 2-13 Struttura dell'APP II

Il nome commerciale dell'agente antifuoco utilizzato è **Exolite AP740** prodotto dalla Clariant. È un prodotto non alogenato basato su ammonio polifosfato che sviluppa la sua efficacia attraverso un sinergismo fosforo/azoto. A differenza dei composti a base di cloro o bromo, agisce attraverso un meccanismo intumescente, formando uno strato rigonfio carbonioso "char" sulla superficie del materiale che agisce da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (ossigeno) e combustibile, provocando, un ridotto quantitativo di fumi. Viene impiegato soprattutto con i termoindurenti, come resine poliestere insature, resine epossidiche e resine acriliche.

L'additivo si presenta sottoforma di polvere bianca e mostra:

- Quantità di P : 18-20%



- Quantità di N : 21-23%
- Densità : 1,8g/cm<sup>3</sup>
- Solubilità in acqua : minore di 1g/l a 20°C
- Valore del pH : circa 9.2 a 25°C
- Dimensioni delle particelle : 16 µm
- Temperatura di degradazione : circa 200°C

Attualmente sono state messe a punto delle nuove versioni di ammonio polifosfato rivestite dove la particella di APP II è trattata in superficie con varie resine, materiali plastici o agenti. È possibile infatti applicare vari metodi, come l'adesione, il legame ionico o covalente. Per esempio l'APP II può essere rivestito con ammine, amminoresine (rivestite a guscio o per reazione), silani (rivestiti per reazione o mediante adesione), ma anche con siliconi, resine termoindurenti e termoplastiche. La copertura di queste particelle è stata considerata un metodo efficace per migliorare la natura insolubile dell'ammonio polifosfato. La solubilità dell'APP II, di per se già bassa, può essere ulteriormente ridotta per certe applicazioni, in particolare se i composti su parte esterne, dove l'umidità può essere alta o persistente. I tipi rivestiti di APP (Fig. 2.14) permangono per un periodo prolungato nello strato protettivo, non lavato e le proprietà al fuoco possono essere anch'esse garantite per un periodo più lungo [60,61].

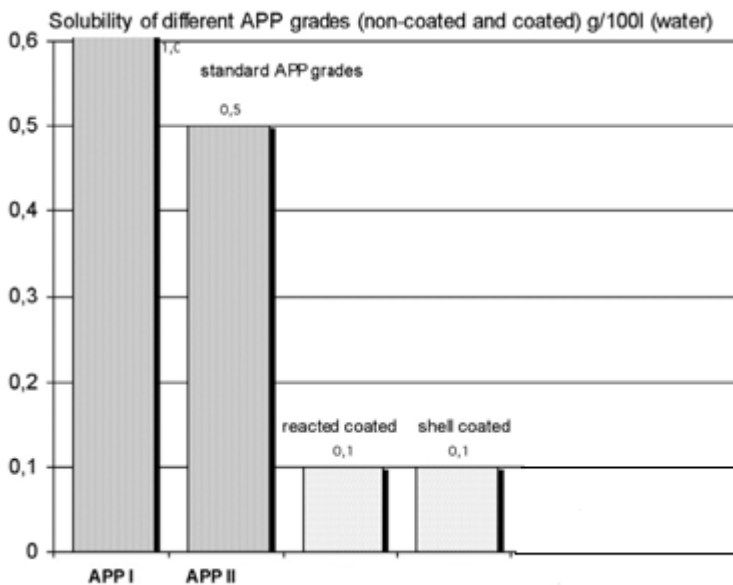


Figura 2-14 Miglioramento della solubilità di APP grazie alla tecnologia dei Rivestimenti

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un nuovo sistema di ritardante di fiamma, quale **FR CROS 486** prodotto dalla Budenheim che presenta caratteristiche di solubilità in acqua molto bassa e dimensioni delle particelle dell'ordine dei 20  $\mu\text{m}$ , inoltre da specifiche tecniche risulta che tale materiale è costituito dal 72% di Fosforo, il quale aumenta l'efficienza di resistenza al fuoco.

L'FR CROS 486 è un alogeno a lunga catena di fase II del polifosfato d'ammonio, polvere bianca fine, insolubile in solventi organici. Sotto l'effetto del calore, si decompone mediante l'emissione di gas non combustibili, formando uno strato ricoprente e impedendo l'eccesso di ossigeno al substrato. L'additivo inoltre è costituito da un rivestimento superficiale a base di silano.

## 2.4.2. Melammina Pirofosfato

La melamina pirofosfata viene impiegata come alternativa ai composti alogenati, in quanto produce quantità minori di gas tossici, ma soprattutto perché unisce l'effetto sinergico della melamina e dei composti contenenti fosforo. Nonostante ciò, il suo impiego su larga scala è ancora impedito per vari motivi, tra cui la limitata stabilità termica e l'incompatibilità con alcuni materiali polimerici. Attualmente, tale ritardante viene utilizzato con le poliammidi.

Quando il materiale additivato viene accidentalmente in contatto con una sorgente di calore, l'MPP inizia a degradare a temperature di circa 350°C in melamina e acido polifosforico. Quest'ultimo reagisce con i gruppi idrossidi e si trasforma in estere fosfato, composto non stabile, che per un processo di deidratazione si decompone in acido fosforico e lunghe catene di atomi di carbonio. Ciò porta alla formazione di uno strato di carbonio sulla superficie del materiale esposto alla sorgente di calore. Tale strato rappresenta una vera e propria barriera alla combustione, isolando il materiale dall'eventuale calore e prevenendo così la sua decomposizione. Inoltre, l'ulteriore vaporizzazione della melamina produce gas inerte che diluisce l'ossigeno ed i gas di combustione presenti [62,63].

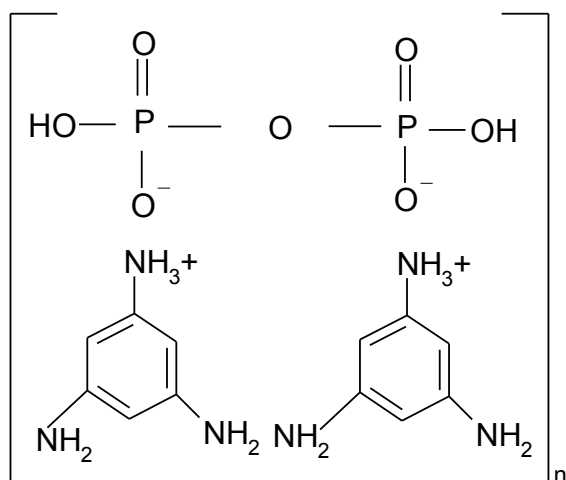


Figura 2-15 Struttura della Melamina Pirofosfato

Il nome commerciale del ritardante di fiamma usato è **Budit 311**, realizzato dalla Budenheim.

È una polvere bianca che unisce l'effetto sinergico della melammina e dei composti contenenti fosforo e presenta le seguenti caratteristiche:

- Quantità di  $P_2O_5$ : 33%
- Quantità di N: 36%
- Densità:  $1.5 \text{ g/cm}^3$  (25°C)
- Solubilità in acqua: 0.1 g/l
- Valore del pH: 4
- Temperatura di degradazione: circa 315°C

## 2.5. Preparazione delle miscele

Per la realizzazione dei campioni sono state ricercate le migliori condizioni di lavorazione (strumento, tempo e velocità di miscelazione) al fine di ottimizzare l'omogeneità della miscela resina-ritardante. Inizialmente, si è provato a disperdere il ritardante all'interno della resina mediante una semplice miscelazione manuale, ma tale procedimento, per una non idonea omogeneità e per la non ripetibilità dei risultati sperimentali, è stato abbandonato.

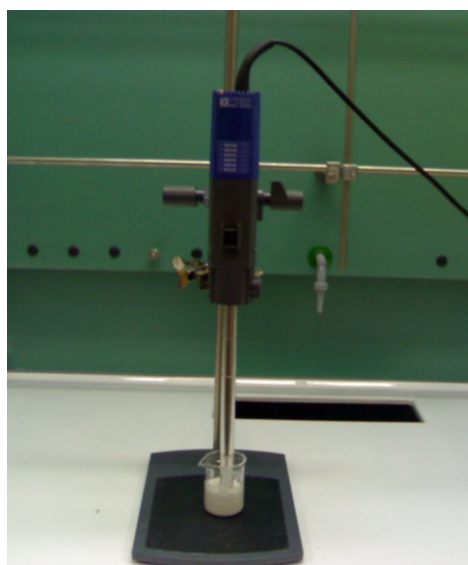
Successivamente, si è passati ad una miscelazione di tipo meccanico mediante l'utilizzo di un omogeneizzatore. Questo strumento permette sia una riduzione delle dimensioni delle particelle del ritardante che una perfetta miscelazione dei due componenti.

L'omogeneizzatore è l'ULTRA TURRAX 18 basic dell'Ika. Esso rappresenta la soluzione ottimale per emulsionare e miscelare sistemi aventi un volume da 1 a 2000 ml ( $H_2O$ ). È costituito da un motore con una potenza erogata di 300W, con controllo elettronico incorporato che offre la possibilità di regolare la velocità in modo omogeneo fino a 17.5000 giri/min. L'avviamento progressivo previene la

fuoriuscita del campione, mentre un dispositivo automatico di protezione da sovraccarico aumenta la durata del motore stesso.

Il motore è collegato ad un'asta costituita da un sistema rotore-statore grazie ad un aggancio ad incastro. L'asta grazie alla sua costituzione in acciaio inossidabile garantisce un'elevata resistenza e durata nel tempo.

Il sistema rotore /statore è costituito da un rotore con lame taglienti che ruota ad elevata velocità all'interno di uno statore fermo dotato di fori. Grazie all'alta velocità del rotore, il campione viene aspirato automaticamente in senso assiale e successivamente espulso per effetto centrifugo attraverso le fenditure taglienti del sistema rotore-statore.



**Figura 2-16 Omogenizzatore**

Le miscele con i tre additivi sono state realizzate con percentuali del 20% e del 35%. La preparazione delle miscele è stata effettuata con l'omogenizzatore ULTRA TURRAX 18 basic dell'Ika utilizzando una velocità di 9600 giri/min ed effettuando per i sistemi con il 20% di ritardante un ciclo di omogeneizzazione della durata di 15 min, mentre di 30 min per quelli al 35% . Al fine di evitare il surriscaldamento della

miscela, il becker contenente il composto, durante la fase di omogeneizzazione, è stato immerso in un cristallizzatore pieno di acqua. Successivamente, si è eseguito il degasaggio a temperatura ambiente in una stufa da vuoto per circa 15 min per le miscele con il 20% e 30 min per quelle con il 35% di additivo in modo da eliminare completamente le bolle d'aria generate dal processo di omogeneizzazione ad elevato numero di giri al minuto. In seguito, è stato aggiunto l'1% di catalizzatore e le miscele sono state versate all'interno di navicelle di alluminio e fatte curare in stufa per circa 90 min a temperature diverse, identificate grazie all'analisi calorimetrica. Di seguito si riporta una tabella riassuntiva delle temperature di cura delle varie matrici [64].

<b>Materiale</b>	<b>Temperatura di cura (°C)</b>
BUDIT_20%	95
AP740_20%	85
FRCROSS_20%	85
BUDIT_35%	100
AP740_35%	95
FRCROSS_35%	95

**Tabella 2-1:** temperatura di cura delle miscele resina ritardante

## **2.6. Analisi termiche**

Le analisi termiche sono un valido strumento per la caratterizzazione dei materiali polimerici e permettono di ottenere informazioni utili sia in fase di progettazione che in fase di verifica di un provino.

Con il termine analisi termica si intende un insieme di tecniche analitiche che consentono di determinare le proprietà chimico-fisiche di un materiale in funzione della temperatura o del tempo. Il campione viene sottoposto ad un programma controllato di temperatura, che può avere fasi di riscaldamento e raffreddamento (dinamica) oppure può essere mantenuto a temperatura costante (isoterma).

Le tecniche più comunemente impiegate devono soddisfare tre principi base:

- la proprietà fisica di interesse e la temperatura del campione devono essere misurate in maniera continua;
- i parametri devono essere registrati in maniera automatica;
- la temperatura del campione deve aumentare o diminuire con velocità nota e uniforme entro certi intervalli di temperatura.

L'interpretazione di una curva termoanalitica consiste nel mettere in relazione la proprietà chimico fisica di interesse con le possibili trasformazioni che hanno luogo nel campione, quali reazioni chimiche o processi fisici come passaggi di stato.

Le tecniche termoanalitiche possono essere classificate in tre gruppi a seconda della modalità di registrazione del parametro di interesse:

- registrazione del valore assoluto dalla proprietà misurata (TGA);
- registrazione della differenza di una specifica proprietà tra il campione ed una sostanza di riferimento, in tal modo si effettua una misura differenziale (DSC, DTA);
- registrazione della velocità con cui un dato parametro sta cambiando in funzione della temperatura o del tempo, in tal modo si effettua una misurazione di derivativa (DTG).

In questo lavoro di tesi, l'attenzione è stata incentrata sulla TGA per esaminare la degradazione termica del materiale. Si valuterà, pertanto, in maggior dettaglio questa tecnica, analizzando poi i risultati ottenuti.

### **2.6.1. Analisi termogravimetrica**

Secondo la nomenclatura attuale per analisi termogravimetrica s'intende la tecnica mediante la quale si misura il peso di una sostanza in condizioni di un aumento regolare e controllato della temperatura. Nel caso di polimeri, il riscaldamento provoca variazioni dal punto di vista chimico con scissione di legami che porta alla

formazione di composti volatili. Pertanto, le curve termogravimetriche delle sostanze polimeriche descrivono la perdita di peso in funzione della temperatura.

La termogravimetria è una tecnica di grande utilità perché permette di valutare la stabilità termica dei materiali polimerici, soprattutto in relazione alla possibilità di utilizzo a temperature superiori a quella ambiente. La resistenza termica è data dalla massima temperatura alla quale un materiale può essere riscaldato senza subire variazioni chimiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà fisico-chimiche.

Durante la termogravimetria, la formazione di composti volatili è la riprova del manifestarsi di un processo chimico irreversibile: la degradazione termica.

Il campione del materiale in esame viene posto in un ambiente a temperatura controllata su un apposito sistema di pesatura, in cui le variazioni di temperatura e di peso sono registrate in continuo. L'apparecchiatura necessaria deve, quindi, essere dotata di una bilancia di precisione e di un forno riscaldato elettricamente la cui temperatura possa essere controllata con sufficiente precisione.

Negli strumenti moderni il forno è alimentato elettricamente attraverso un riscaldamento resistivo, le resistenze sono posizionate attorno ad un supporto tubolare, isolato elettricamente, che è un buon conduttore termico all'interno del quale viene posto il campione.

L'esterno della fornace deve essere isolato, inoltre di norma sono presenti specifici sistemi di raffreddamento ad aria (ventole) e/o termostatazione a circolazione di un opportuno fluido refrigerato (termostato).

L'atmosfera intorno al campione può essere condizionata mediante l'immissione controllata di un gas con l'ausilio di opportune valvole e di un sistema di vuoto, in tal modo è possibile condurre prove sotto vuoto, in atmosfera statica o sotto flusso di gas che, a seconda delle esigenze, può essere inerte, riducente o ossidante e per certe particolari applicazioni anche corrosivo. Il principale svantaggio che si ha utilizzando un'atmosfera statica deriva dalla possibile condensazione dei prodotti di



reazione sulle parti più fredde dello strumento, ciò può causare corrosione nei meccanismi della bilancia o errori di pesatura se essi si depositano sugli elementi della bilancia. Inoltre, in questo caso si possono avere reazioni secondarie tra i prodotti e il campione residuo.

La granulometria del campione influenza la perdita di peso, dal momento che ha effetto sulla diffusione dei volatili e il trasferimento di calore attraverso il campione

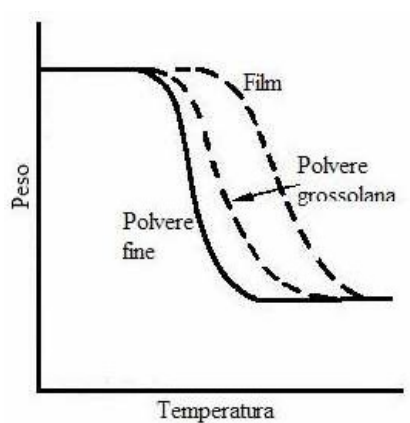
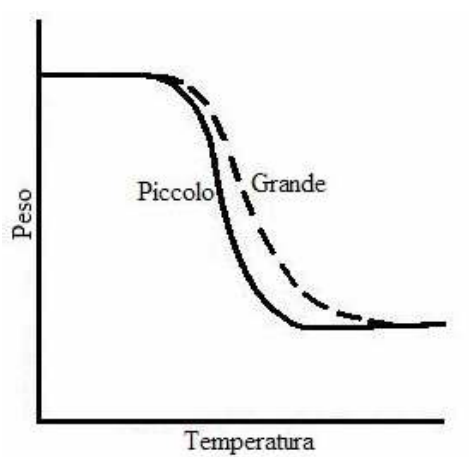


Figura 2-17 Dipendenza della curva TG dalla granulometria del campione

I campioni possono essere in forma di solido polverizzato (compressato sotto forma di pellet o sparso finemente sopra la superficie del crogiolo), di film sottile o di liquido. Generalmente, sono preferiti i liquidi e le polveri fini, queste ultime non dovranno essere però eccessivamente fini poiché altrimenti potrebbero essere asportate dal flusso di gas.

Il peso del campione, come la sua forma, può influenzare la curva TG incidendo sulla diffusione, e sul trasferimento di calore.

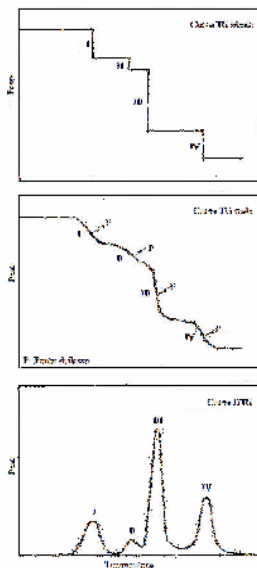


**Figura 2-18 Dipendenza della curva TG dal peso del campione**

Quando si opera con campioni di peso intorno a pochi milligrammi la spinta idrostatica del gas sul campione o la presenza di correnti convettive possono manifestarsi come disturbi nella curva termogravimetrica o apparenti variazioni di peso. In particolare, scaldando un portacrogliolo vuoto la spinta idrostatica causa un apparente aumento di peso pari al peso del gas spostato dal portacrogliolo. Poiché la temperatura cambia, anche la densità del gas cambia e ciò provoca una variazione della spinta idrostatica (galleggiamento), che si traduce in una apparente variazione di peso anche se di norma trascurabile. Per questo motivo per analisi accurate è necessario effettuare delle prove in bianco nelle stesse condizioni di analisi e sottrarre dalla curva dell'analisi quella della prova in bianco.

L'output di una prova termogravimetrica di norma è un grafico in cui si riporta la perdita di peso in funzione della temperatura che mostra una serie di scalini più o meno accentuati che possono essere separati da tratti ad andamento costante del peso; alcuni processi, però, possono avvenire in un intervallo di temperatura più ampio tale da sovrapporsi ad altri fenomeni così da rendere non risolti i vari stadi di perdita di peso. In questi casi, risulta utile ricorrere alla termogravimetria derivativa (DTG) grazie alla quale è possibile individuare una serie di picchi che corrispondono ai vari stadi della perdita di peso e i cui massimi corrispondono ai

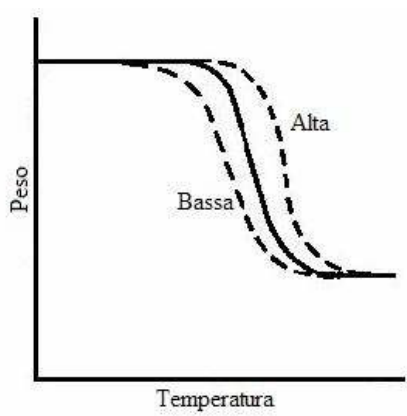
punti di flesso della curva TG (Figura 2.19). Inoltre, l'area dei picchi è proporzionale alla perdita di peso di ogni singolo stadio.



**Figura 2-19** Curva TG ideale, curva TG reale, curva DTG

Il punto in cui la curva TG devia da un andamento orizzontale è definito come punto di inizio di una reazione, quello in cui la curva ritorna ad avere un andamento orizzontale è il punto di fine reazione. Tali punti sono di norma difficili da determinare e quindi si ricorre ad elaborazioni via software, estrapolando gli andamenti rettilinei prima e dopo tale punto e tenendo conto della loro intersezione.

L'aspetto della curva termogravimetrica dipende da alcuni parametri operativi quali velocità di riscaldamento, tipo di crogioli impiegati, caratteristiche del campione, tipo di atmosfera ecc. Un riscaldamento veloce aumenta la temperatura alla quale ha luogo una reazione e alla quale la velocità di perdita di peso raggiunge il massimo (Figura 3.19), inoltre aumenta l'intervallo nel quale è osservata la perdita di peso; quest'ultimo effetto si verifica anche nel caso di bassa velocità di riscaldamento, in tal caso però diminuisce la temperatura alla quale appare la reazione [65,105].



**Figura 2-20 Dipendenza della curva TG dalla velocità di riscaldamento**

I parametri sui quali si è operato nelle prove sperimentali, al fine di perseguire gli scopi che il presente lavoro di tesi si prefigge, hanno riguardato fundamentalmente:

- Il programma termico
- Il tipo di ambiente di reazione

Altri fattori, quali la tipologia di crogiolo, il suo modo di impiego (aperto, sigillato, forato), le masse di materiale da utilizzare nelle prove, sono stati scelti in modo da ottimizzare il lavoro sperimentale. Sono stati utilizzati due programmi termici, il primo prevede una velocità costante di riscaldamento di 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min in condizioni dinamiche da 30°C fino a 800°C per studiare la cinetica di degradazione, il secondo invece prevede una velocità costante di riscaldamento di 10°C/min fino a 400°C per l'analisi mediante FT-IR. L'ambiente di reazione simula condizioni di pirolisi mediante il flussaggio del campione in condizioni ossidanti con aria.

L'apparecchiatura usata è la TGA 2950, in grado di raggiungere una temperatura di 1000°C con una velocità massima di 50°C/min. Le prove effettuate con questo strumento sono state fatte su campioni reticolati allo scopo di individuare gli intervalli termici di degradazione del materiale in esame ed ottenere informazioni inerenti a perdite di peso.

Le masse dei campioni usati sono state di circa 7-10mg.

### 2.6.2. Cinetica di degradazione- Metodo di Kissinger

La velocità di decomposizione di un materiale è strettamente correlata all'energia di attivazione, che può essere ottenuta per mezzo di metodi "model-free", i quali utilizzano i dati derivanti dalle curve termoanalitiche registrate a diverse velocità di riscaldamento . A causa della complessità del processo decompositivo, il metodo cinetico utilizzato nelle nostre ricerche è quello basato essenzialmente sull'equazione di Kissinger . Le temperature di "onset" del processo decompositivo e le energie di attivazione, sono state quindi utilizzate per valutare la stabilità a diverse temperature delle matrici prese in esame ( Resina pura Q6530 (Ashland), resina additivata con APP (AP740-Clariant) al 35% , resina additivata con S-APP (FRCross 486-Budenheim) al 35% e resina additivata con MPP ( BUDIT 311- Budenheim).Infine, i risultati ottenuti sono stati confrontati e discussi criticamente.

Kissinger ha proposto un metodo per ricavare i parametri cinetici da esperimenti in dinamico cioè scan multipli generati a differenti velocità di riscaldamento, basandosi sulla variazione del picco esotermico di temperatura,  $T_{max}$ , con la velocità di riscaldamento,  $\beta$ . Da un punto di vista matematico, quanto detto si può riassumere con l'equazione che segue:

$$[\ln(\beta)/d(1/T_{max})] = (-E_a/R)-2T_{max}$$

dove

$\beta$ : velocità di riscaldamento;

$T_{max}$ : temperatura di picco esotermico (K);

$E_a$ : energia cinetica di attivazione;

$R$ : costante de gas (8.314 J/Kmol)

Così il set di profili dinamici ottenuti usando differenti velocità di riscaldamento consente la costruzione di un grafico di  $\ln(\beta/T^2_{max})$  vs  $1/T_{max}$  dove la pendenza è lineare ed è uguale a  $(-E_a/R)$ .

Sono state eseguite prove di termogravimetria a diverse velocità di riscaldamento ( 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min) fino a 800°C in aria.

## 2.7. Analisi mediante Spettrofotometria Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

In questo lavoro al fine di verificare la fattibilità dell'utilizzo di resine caricate con ritardanti di fiamma, sono state eseguite analisi FT-IR. L'apparecchiatura usata è l'FT-IR Nexus della Nicolet .

La Spettrofotometria Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR) permette di ottenere informazioni sulla struttura dei composti attraverso lo studio dello spettro di assorbimento, originato dai moti di vibrazione molecolari, solidi cristallini, vetrosi, ecc.

La radiazione infrarossa si riferisce, in generale, a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde.

In particolare dividiamo questa zona in:

- ♥ IR vicino (NIR) → 13.000 – 4.000  $\text{cm}^{-1}$
- ♥ IR medio (MIR) → 4.000 – 200  $\text{cm}^{-1}$
- ♥ IR lontano (FIR) → 200 – 10  $\text{cm}^{-1}$

La zona che comunque interessa maggiormente il chimico organico è quella compresa fra 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Ricordiamo che la spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra una radiazione elettromagnetica e la materia.

Nel nostro caso risulta essere una **spettroscopia di vibrazione**; infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100  $\text{cm}^{-1}$ , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale. Esistono due i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare:

**VIBRAZIONE DI STRETCHING** (stiramento): dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame

**VIBRAZIONE DI BENDING** (piegamento) dovuto a variazione dell'angolo di legame

Una *vibrazione di stretching*, quindi, è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica.

Una *vibrazione di bending* invece può essere dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

In questo caso abbiamo:

- vibrazioni sul piano → scissoring e rocking
- vibrazioni fuori dal piano → wagging e twisting

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva.

L'analisi FT-IR è stata effettuata, inoltre, per identificare il meccanismo d'azione dei materiali investigati in questo studio. Sono state eseguite prove su campioni costituiti dalla resina pura, dai soli additivi e dalla resina caricata con gli agenti antifiamma al 35% in peso a temperatura ambiente e mediante trattamento termico alle alte temperature. In particolare, i materiali sono stati in parte consumati mediante prove termogravimetriche in aria e, quindi analizzati mediante FT-IR alle temperature di 200°C, 300°C, 350°C, 400°C temperatura di massima degradazione della resina, mentre per gli additivi la stessa analisi è stata effettuata fino a 350°C.

Sono state preparate delle pasticche di KBr per un'analisi di confronto e poi sono state realizzate delle pasticche con il KBr e i campioni. Lo studio eseguito è di tipo qualitativo. Per i campioni analizzati a temperatura ambiente, essendo allo stato solido, sono stati frantumati e resi in polvere con l'ausilio dell'azoto liquido e poi essiccati a 100°C in una stufa da vuoto al fine di eliminare la quantità di acqua in eccesso.



## **2.8. Analisi morfologiche**

Le analisi microstrutturali permettono un conoscenza più dettagliata della morfologia dei materiali, inoltre mediante simulazione dei processi chimici e fisici a cui questi sono sottoposti è possibile osservare come cambia la loro struttura nel tempo.

### **2.8.1. Microscopia ottica**

Il microscopio ottico può essere utilizzato non solo per riprodurre immagini di oggetti troppo piccoli per essere visti ad occhio nudo, ma anche come strumento di misura; infatti con opportuni accessori, esso può fornire informazioni quantitative su proprietà fisiche e chimiche dell'oggetto in esame. Per tale motivo l'analisi al microscopio ottico è uno strumento fondamentale per studiare la morfologia strutturale dei materiali.

Prima di procedere all'analisi del campione, è necessario che quest'ultimo venga opportunamente preparato in modo che l'osservazione stessa fornisca la massima quantità d'informazione. Il materiale deve essere disposto fra due "vetrini" di spessore calibrato, allo scopo di includere l'oggetto in un mezzo otticamente omogeneo e trasparente, limitato da due superfici otticamente piane e parallele, perpendicolari all'asse ottico, e nello stesso tempo di ridurre le differenze d'indice fra oggetto e mezzo circostante.

Con l'analisi al microscopio si può indagare sulla storia termica del materiale, con il vantaggio di poterne osservare i cambiamenti di stato. Per sottoporre il provino ad un particolare programma termico si utilizzano dei "tavolini riscaldanti" e "refrigeranti" che possono portare l'oggetto ad una temperatura, nell'intervallo, fra -20 ed oltre + 600° C.

Se l'oggetto non è omogeneo, si può avere un diverso comportamento delle differenti fasi al variare della temperatura, una differenza nei punti di fusione, di

cristallizzazione, di sublimazione, oppure differenti transizioni di fase solido-solido o liquido-liquido, ecc.

Per l'osservazione della morfologia del campione è necessario che l'oggetto venga irradiato con un fascio concentrato di radiazione ottica. L'irraggiamento viene contenuto in zone ristrette dell'oggetto, di dimensioni anche minori di  $1-2 \mu$ , e questa localizzazione offre la possibilità di esami su strutture minutissime all'interno di un oggetto composito.

La ristretta area d'intervento consente di definire questi esami come non distruttivi e non contaminanti. Le esigenze di preparazione preventiva dell'oggetto sono minime; anche la durata dell'esame è ridotta.

Il fascio irradiante, che si sovrappone al normale fascio illuminante, può giungere su un oggetto trasparente dal basso, attraverso il condensatore, oppure su un oggetto opaco dall'alto, in episcopia, attraverso l'obbiettivo stesso. L'alto grado di correzione dell'obbiettivo consente di ottenere la più piccola sezione possibile del fascio irradiante.

Durante l'irraggiamento in episcopia, l'osservazione rimane possibile e consente di sapere sempre in quale punto dell'oggetto incide il fascio e quali ne sono gli effetti. Il cammino ottico d'osservazione e quello d'irraggiamento sono infatti distinti, almeno in parte, e vengono sovrapposti subito prima di incidere sull'oggetto, per mezzo di un semiriflettente.

Con questo tipo di analisi sono stati osservati i soli agenti antinfiamma.

Gli additivi sono stati analizzati tramite microscopio ottico a luce polarizzata l'Olympus BX 51 equipaggiato con una piastra riscaldante (Linkam, model THMSE 600).

Questo microscopio, in luce visibile e polarizzata, è dotato di tre obiettivi (5x, 10x e 20x) combinati con un binoculare 10x (ingr. tot. 50x, 100x e 200x) e di camera CCD per acquisizione e trattamento immagini video. Inoltre, è costituito da due sistemi di illuminazione indipendenti; il primo, classico, è quello per luce trasmessa

(diascopico) con la lampada posta nel portalamпада in basso; il secondo, per illuminazione incidente (episcopico) ha la lampada posta in alto, posteriormente. E' possibile passare agevolmente dal primo al secondo sistema di illuminazione, con poche manovre. Tra l'altro, il microscopio è corredato di centralina di controllo elettronico. Il sistema di illuminazione episcopico utilizza gli stessi obiettivi come condensatori illuminando il preparato dall'alto. La luce riflessa riattraversa l'obiettivo e viene raccolta dagli oculari. Anche qui la testa è di tipo trioculare, e troviamo un apparato fotografico dotato di oculare per controllo e messa a punto dell'immagine. I campioni di additivo in polvere, sono stati sistemati tra due vetrini, riscaldati con una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di degradazione del materiale ed, infine, raffreddati a temperatura ambiente. Sono state acquisite immagini dei campioni durante le fasi di riscaldamento e di raffreddamento, tramite una telecamera [105].



**Figura 2-21** Microscopio ottico a luce polarizzata l'Olympus BX 51



Figura 2-22 Piastra riscaldante

### 2.8.2. Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio non è fisso ma viene fatto scandire: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 5 nm. L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10<sup>-5</sup> Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione dei secondari.

Gli altri segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio sono: elettroni riflessi (fenomeno di backscattering), elettroni channelling, raggi X, catodoluminescenza, correnti indotte dal fascio e per alcuni tipi di campioni, anche elettroni trasmessi. Questi segnali possono essere rivelati da appositi rivelatori/apparecchiature e sono usati in numerose tecniche di misura: catodoluminescenza, EBIC, spettroscopia EDX (energy dispersive X-ray microanalysis), channelling patterns, ecc.

Esistono anche SEM modificati per determinate applicazioni: con il SEM a pressione variabile low vacuum per esempio si riescono ad analizzare anche campioni biologici non metallizzati o isolanti. Con il cosiddetto "Environmental SEM" inoltre si possono analizzare anche campioni liquidi.

Il microscopio SEM può ottenere immagini tridimensionali anche di oggetti relativamente grandi. In questo lavoro di tesi sono state eseguite analisi al SEM sulla resina pura, sui tre agenti antifiama, sulle matrici caricatela 35% in peso per verificare la dispersione delle particelle e sui campioni bruciati durante le prove al cono. L'apparecchiatura utilizzata è un ESEM Quanta 200 microscopy (Fig.2.23).



**Figura 2-23 Microscopio a scansione elettronica ESEM Quanta 200**

## 2.9. Analisi del comportamento al fuoco

In questo lavoro di tesi, al fine di selezionare la matrice che presentasse le migliori caratteristiche al fuoco da poter utilizzare nella fase successiva per la realizzazione del manufatto in composito, sono state eseguite prove al microcalorimetro, cono calorimetrico e prove d'infiammabilità verticale.

### 2.9.1. Microcalorimetro (PCFC)

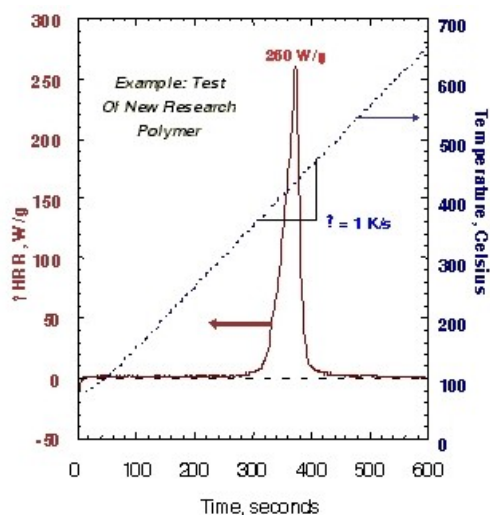
Il funzionamento del microcalorimetro si basa su una tecnica sviluppata da Lion, Walter e altri collaboratori [66] presso i laboratori della Federal Aviation Administration e permette di misurare parametri quali il rilascio di calore HRR (W/g), il calore di combustione (J/g) e la temperatura d'ignizione ( $^{\circ}\text{K}$ ) su campioni di piccole dimensioni (1-50 mg). Il PCFC è una tecnica a basso costo e l'analisi di acquisizione dei dati avviene mediante il software Microsoft Windows.

I dati ottenuti dall'analisi mediante PCFC hanno mostrato delle ottime correlazioni con altri strumenti di prova quale ad esempio il cono calorimetrico, le prove d'infiammabilità seconda la norma UL-94 e prove di combustione e pertanto è visto come un potente strumento in grado di valutare e prevedere l'infiammabilità dei materiali.

Il microcalorimetro utilizza la tradizionale tecnica della calorimetria che si basa sulla mancanza di ossigeno. Il campione viene riscaldato a una velocità costante, tipicamente dell'ordine di 1-5  $^{\circ}\text{K}/\text{s}$ , in un pirolizzatore e i prodotti di degradazione vengono allontanati dal pirolizzatore mediante l'ausilio di un gas inerte.

Il flusso di gas viene miscelato con l'ossigeno e entra nel combustore che si trova ad una temperatura di 900 $^{\circ}\text{C}$  in cui i prodotti di decomposizione sono completamente ossidati. Le concentrazioni di ossigeno e la velocità di flusso dei gas di combustione sono utilizzati per determinare la riduzione dell'ossigeno coinvolto nel processo di combustione e la velocità del rilascio di calore.

La figura 2.24 mostra i dati del rilascio di calore (HRR) generati da una prova dove la velocità di riscaldamento è stata fissata ad  $1^{\circ}\text{K/s}$ . Dall'analisi di questi dati è possibile ricavare la temperatura d'ignizione e i suddetti materiali. Un parametro di rilevata importanza in una prova con il microcalorimetro, utilizzato da Lyon per confrontare i risultati con altri test, è la capacità di rilascio di calore (HRC) definito come il rapporto tra l'HRR e la velocità di riscaldamento espresso in  $\text{J/g } ^{\circ}\text{K}$ .



**Figura 2-24 Diagramma dell'HRR**

La figura 2.25 mostra la correlazione tra il Picco dell'HRR in una prova eseguita con il cono calorimetrico e il picco dell'HRC in esperimenti eseguiti con il microcalorimetro(PCFC). Si tratta di una correlazione importante in quanto tali parametri permettono di valutare i rischi d'incendio e di definire le dimensioni e lo sviluppo del fuoco, nonché i prodotti di combustione che si generano durante il processo. Per questo motivo, prove eseguite con il microcalorimetro possono essere effettuate per ottenere uno screening iniziale dei materiali da testare.

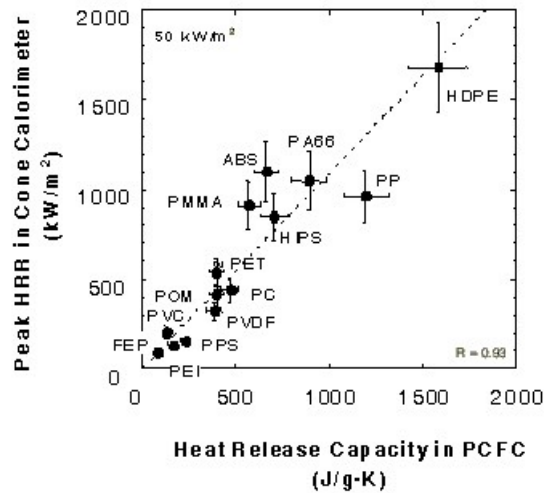


Figura 2-25 Risultati sperimentali su diversi materiali mediante PCFC

Le prove d'infiammabilità sono state eseguite utilizzando un MCC secondo la norma ASTM D7309-07. I campioni analizzati sono stati la resina pura e le matrici caricate al 35%.

### 2.9.2. Cono Calorimetrico

Le prove al calorimetro a cono (figura 2.26) forniscono informazioni relative alla combustione forzata dei materiali; i dati che si ottengono sono:

- **Time To Ignition (TTI):** il tempo che intercorre tra l'esposizione del campione al flusso di calore del cono e la sua accensione
- **Peak Heat Release Rate (PHRR):** il picco massimo di tasso di rilascio di calore che il campione mostra
- **Time To Peak (TTP):** il tempo necessario per raggiungere il valore massimo di HRR
- **Total Heat Release (THR):** il calore totale svolto dal campione durante la combustione
- **Mean CO2 Yield:** il rendimento medio di CO2 riferito alla massa del campione



- **Mean CO Yield:** il rendimento medio di CO riferito alla massa del campione
- **Total Smoke Release (TSR):** la quantità totale di fumi svolti riferita al volume di campione
- **Residual (Res):** è la percentuale in massa di residuo alla fine della combustione.

Il tasso di rilascio di calore è calcolato dalla misura del consumo di ossigeno effettuata determinando la concentrazione di ossigeno residua nella miscela dei gas di combustione. Nel caso in cui si utilizzi l'analizzatore CO/CO<sub>2</sub> nel calcolo del tasso di rilascio di calore sono utilizzate le concentrazioni di O<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. Il calore effettivo di combustione è determinato dalla misura concomitante della perdita in massa del campione ed il tasso di rilascio di calore. Lo sviluppo di fumi è misurato con un sistema laser che valuta la variazione di trasmittanza del cammino ottico nel quale scorrono i prodotti di combustione.

Il campione di materiale polimerico viene esposto ad un flusso di calore generalmente compreso tra 35÷75 kW/m<sup>2</sup>. L'accensione della fiamma è determinata da un arco elettrico. La normale orientazione del campione e del cono riscaldante è orizzontale, tuttavia è possibile eseguire prove in configurazione verticale



Figura 2-26 Cono Calorimetrico prodotto dalla Fire Testing Technology Ltd

Dopo la taratura dello strumento, il campione, collocato in un porta campioni di alluminio con i bordi rialzati per impedire al polimero fuso di colare, viene posto sul piatto di una cella di carico che ne misura in continuo la variazione di peso. Al di sopra del provino, ad una distanza prefissata, è collocato l'elemento riscaldante, di forma tronco-conica, che garantisce l'irraggiamento uniforme della superficie del campione e consente ai fumi di combustione di allontanarsi velocemente.

I prodotti di combustione sono raccolti da una cappa e incanalati in un condotto in cui sono campionati per il dosaggio dell'ossigeno non consumato dalla combustione e di CO e CO<sub>2</sub>.

La degradazione termica del materiale provoca un rilascio di gas la cui concentrazione sale fino ad innescare, a contatto con l'elemento piezoelettrico che scocca continuamente la scintilla, la fiamma. Il piezoelettrico viene allontanato dalla superficie del campione al momento dell'innescare della fiamma; nello stesso istante inizia la misura.

Lo strumento utilizzato è un cono calorimetrico prodotto dalla Fire Testing Technology Ltd.

### 2.9.3. Test d'infiammabilità per provini verticali

La prova determina la facilità di accensione e di propagazione della fiamma su materiali tessili o plastici. L'apparecchiatura può essere dotata di vari Kit di portaprovini secondo le diverse normative. I dispositivi controllano il flusso di gas, l'avanzamento del bruciatore, il cronometrando del tempo di applicazione della fiamma e i tempi parziali della prova.

In figura 2.27 si riporta la camera di prova delle misure eseguite nei laboratori al fuoco dell'Alenia Aeronautica sede di Pomigliano d'Arco (NA).



Figura 2-27– Camera di prova delle Prove d'Infiammabilità

I parametri di controllo della prova sono:

**Spessore del campione:** vi è una diretta proporzionalità tra accensione e spegnimento dei campioni, ossia se lo spessore del campione è piccolo, prima esso si accende e prima si spegne.

**Tempo di induzione:** è il tempo durante il quale si tiene la fiamma a contatto con il campione; secondo le specifiche aeronautiche di prova tale tempo può essere 12 s oppure 60 s. La scelta di tale tempo dipende dal materiale che si sta testando, di solito si incomincia con una prova che abbia un tempo di induzione di 12 s e poi se

il materiale non presenta modifiche si passa ad una prova con un tempo di induzione di 60 s.

**Tempo di spegnimento:** è il tempo necessario per l'interruzione della fiamma. Tale tempo può variare tra i 15 s e i 3 min. Al di sopra dei 3 minuti la prova non è valida.

**Tempo di gocciolamento:** alcuni materiali durante il processo di combustione, tendono a gocciolare, in tal caso si pone sotto il campione un foglio di carta e si osserva se la goccia tende a bruciarlo.

Prima della prova, i campioni sono stati condizionati, per 48 h a 27°C e con un'umidità di circa il 50%. Si utilizza per questo tipo di prova, metano puro al 99% e attraverso un flussimetro è possibile regolare l'altezza della fiamma..

Le prove sono state eseguite sulle matrici caricate al 35% in peso.

# Capitolo 3

## 3. Risultati sperimentali per le Matrici

### 3.1. Introduzione

In questo capitolo verranno riportati tutti i risultati sperimentali ottenuti dai vari tipi di analisi eseguite che hanno portato alla scelta di un'unica matrice caricata da utilizzare per la realizzazione di manufatti in composito.

### 3.2. Microscopia ottica

Sono stati esaminati i cambiamenti morfologici dei tre additivi da temperatura ambiente fino a 300°C mediante analisi al microscopio ottico. In figura 3.1 sono riportate tre immagini a 25°C, 200°C, 300°C dell'ammonio polifosfato. L'ammonio polifosfato **APP** a temperatura ambiente si presenta come una polvere molto compatta (figura a); all'aumentare della temperatura, intorno ai 200°C, si verifica un processo di espansione, mostrato dalla presenza di zone bianche, come mostrato in figura b. Al di sopra di tale temperatura, il fenomeno riscontrato è stato la formazione di bolle (figura c) indicativa della decomposizione dell'additivo. Questo comportamento è stato confermato da un'analisi DSC mediante una prova in condizioni dinamiche con una rampa da 10°C/min fino a 280°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min.

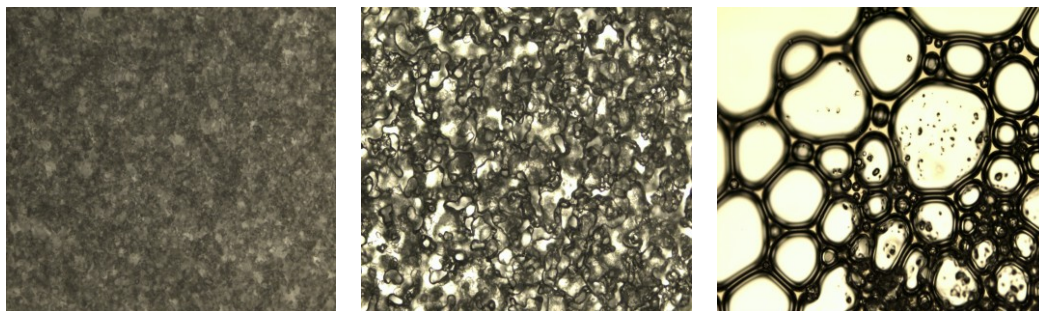


Figura 3-1 Analisi al microscopio ottico dell' ammonio polifosfato APP: (a) Tamb, (b) T di 200°C, (c) T di 300°C

In figura 3.2 si riporta il termogramma, dove è possibile osservare alcuni picchi endotermici corrispondenti alla fusione dell'ammonio polifosfato (APP) che inizia a 177°C e la conseguente degradazione termica.

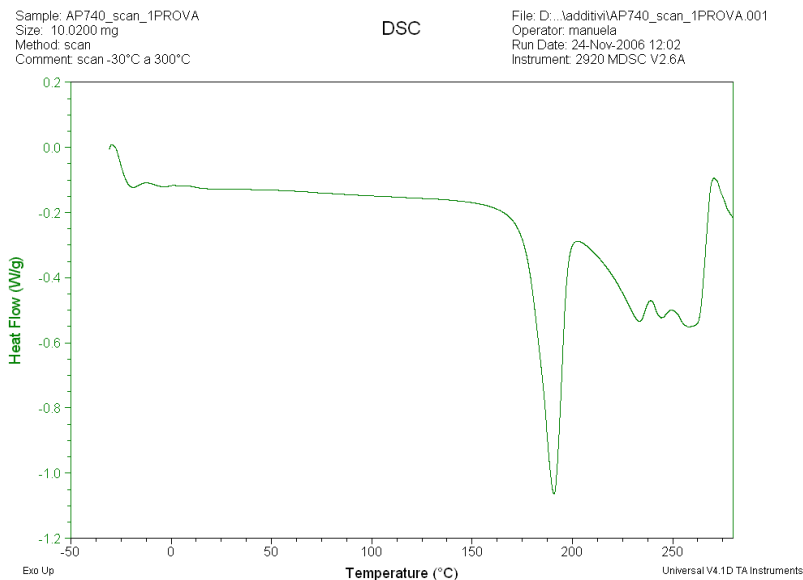


Figura 3- 2 Dinamica dell'APP mediante analisi DSC

Nel caso dell'ammonio polifosfato rivestito **S-APP** (Fig. 3.3), si osserva che all'aumentare della temperatura le particelle tendono ad aggregarsi tra di loro, ma non mostrano evidente formazione di bolle. L'osservazione si è conclusa alla temperatura di degradazione del polimero intorno ai 270°C. Il meccanismo d'azione

del ritardante, essendo un ammonio polifosfato modificato, è soggetto a cambiamenti strutturali.

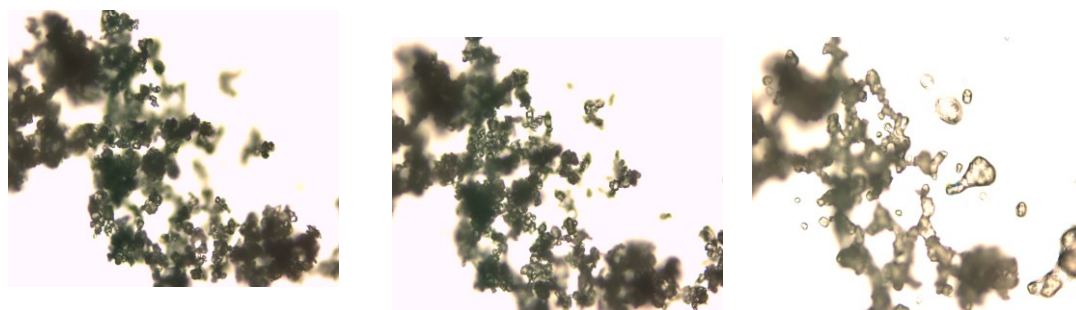


Figura 3- 3 Analisi al microscopio ottico dell' ammonio polifosfato S- APP: (a) T<sub>amb</sub>, (b) T di 200°C, (c) T di 270°C

Analoga analisi è stata eseguita sul campione costituito da melammina pirofosfato. Durante il riscaldamento del materiale, a temperatura ambiente fino a 300°C, non si è osservato un evidente cambiamento morfologico.

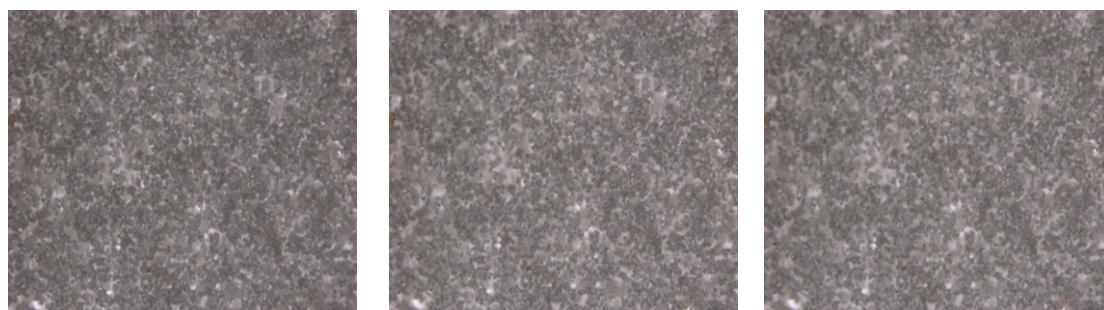


Figura 3-4 Analisi al microscopio ottico della melammina pirofosfato MPP: (a) T<sub>amb</sub>, (b) T di 200°C, (c) T di 300°C

### 3.3. Microscopia a scansione elettronica

In figura 3.5 a) e b) sono riportate le immagini degli additivi **S-APP** e **APP**, entrambi sono ammonio polifosfato, ma il secondo è costituito da un rivestimento superficiale che gli permette di essere poco solubile in acqua. Tale peculiarità si osserva dalla forma arrotondata delle microsfele di **S-APP**, mentre l'**APP** ha una struttura molto più spigolosa.

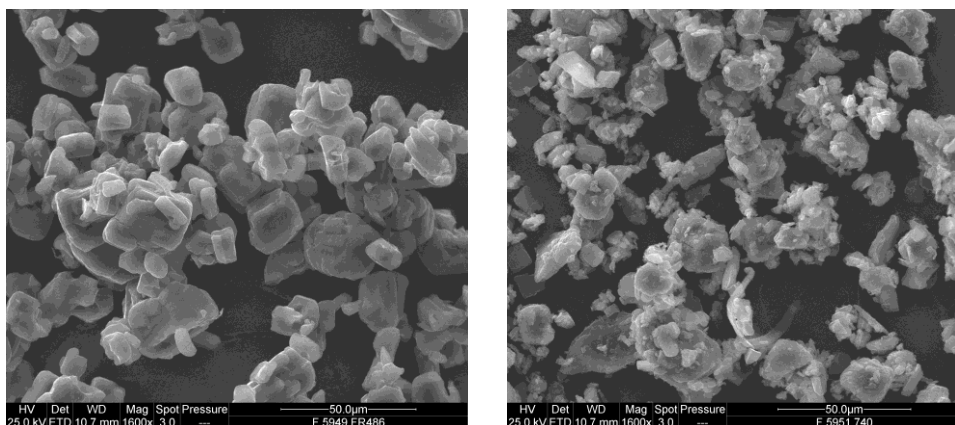


Figura 3-5 Analisi al SEM, S-APP(a) e APP(b)

In figura 3.6 invece si riporta la struttura della melammina pirofosfato **MPP**.

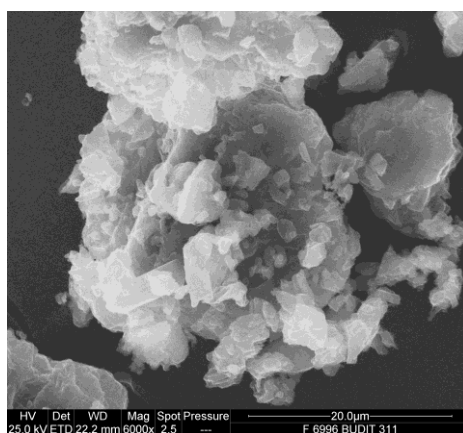
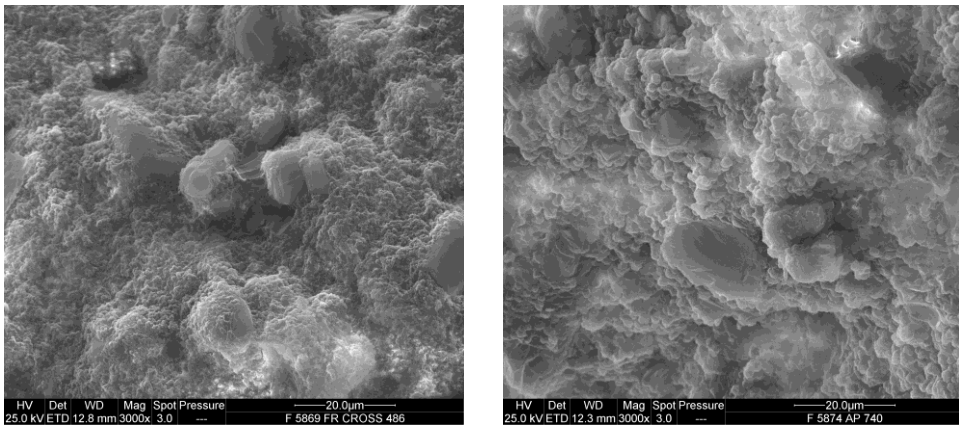


Figura 3-6 Analisi al SEM della MPP

Come nel caso della microscopia ottica, anche nei SEM la melammina Pirofosfato si presenta come un agglomerato di sale molto compatto.

Dopo aver investigato sulla forma e sulle dimensioni delle particelle dei tre additivi che mediamente sono dell'ordine dei 20 µm, sono stati analizzati i composti costituiti dalla resina poliestere insatura con il 35% di agente antifiamma. In figura 3.7 si riportano i due composti a base di ammonio polifosfato ( fig.a **S-APP**, fig.b **APP**) entrambi sono stati analizzati su una superficie di frattura.

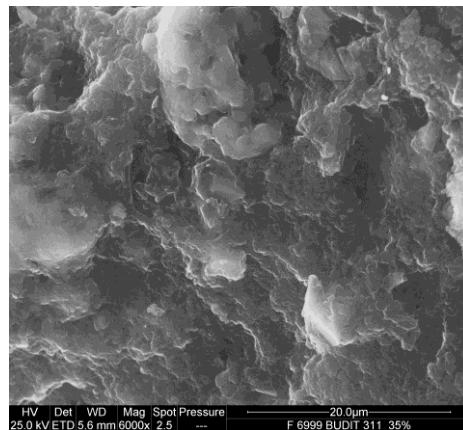




**Figura 3-7** Analisi al SEM della resina caricata con il 35% di S-APP(a) e APP(b)

Analogamente, sono stati realizzati dei campioni costituiti da resina poliestere insatura e melammina pirofosfato al 35% in peso sul totale della miscela (Fig. 3.8).

I campioni, una volta curati, sono stati analizzati e per tutti e tre i casi si è osservata una buona dispersione dell'additivo all'interno della matrice, pertanto tutti i campioni esaminati nelle fasi successive sono stati preparati seguendo la procedura di miscelazione presentata nel secondo capitolo di questo lavoro [67].



**Figura 3-8** Analisi al SEM della resina caricata con il 35% di MPP

### 3.4. Analisi termiche mediante TGA

Per l'analisi termogravimetrica sono state eseguite su tutti i campioni ( resina pura, resina modificata con APP, S-APP e MPP) delle prove dinamiche in aria a diverse velocità di riscaldamento ( 5°C/min; 10°C/min; 15°C/min; 20°C/min). Dallo studio si è osservato che la variazione della velocità di riscaldamento condiziona l'andamento delle curve, ma non la perdita di peso del materiale. In figura 3.9, si riporta la perdita di peso in funzione della temperatura per i vari campioni alla velocità di riscaldamento di 10°C/min.

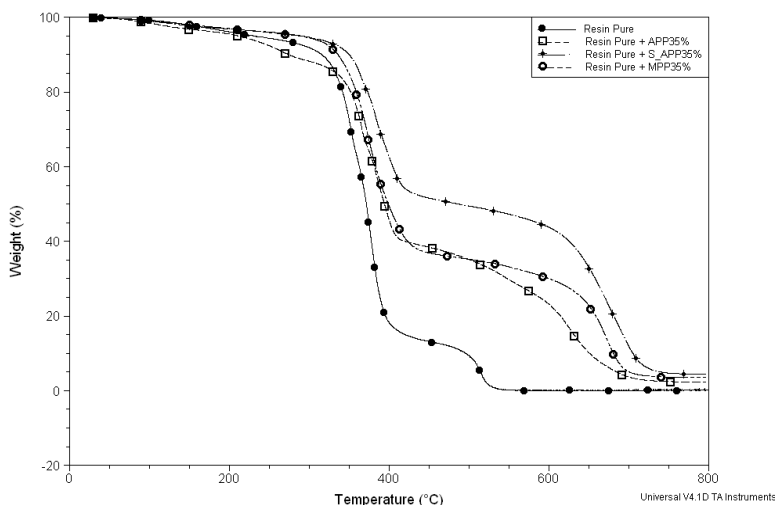


Figura 3-9 Confronto dei materiali mediante TGA

Come si osserva dalla figura 3.9, la resina pura nel range di temperatura [300°C-450°C] ha perso circa l' 80% in peso, mentre nello stesso intervallo di temperatura, l'aggiunta degli agenti antifiama comporta una perdita di peso minore, i valori sono per il sistema con l'APP del 31% in peso, per S-APP del 34% mentre per MPP del 20%.

Nel secondo range [450°C- 700°C], invece , della resina pura è rimasto solo lo 0.08% e in questo intervallo la perdita di massa è molto piccola dell'ordine del 13%,

mentre l'andamento delle curve e le perdite di peso delle resine modificate presentano dei valori completamente diversi. Infatti, l'APP ha perso il 34% e la curva presenta un andamento lineare decrescente con diversi step di degradazione come di seguito verrà commentato dall'analisi di Kissinger. Rispetto al primo step di degradazione S-APP presenta perdite di peso del 40% e MPP del 32% ma il loro andamento anche se shiftato rispetto a quello della resina pura è molto simile. Il residuo finale per tutte le resine modificate alla temperatura di 800°C è di circa il 3% [68,69].

### 3.5. Analisi della cinetica di degradazione mediante il metodo di Kissinger

La stabilità termica dei materiali è stata valutata mediante analisi termogravimetrica in condizioni dinamiche in ambiente ossidante, a quattro diverse velocità di riscaldamento come riportato nel paragrafo 3.3.

Le figure 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 mostrano la perdita di peso differenziale DTG in funzione della temperatura della resina pura e dei campioni caricati.

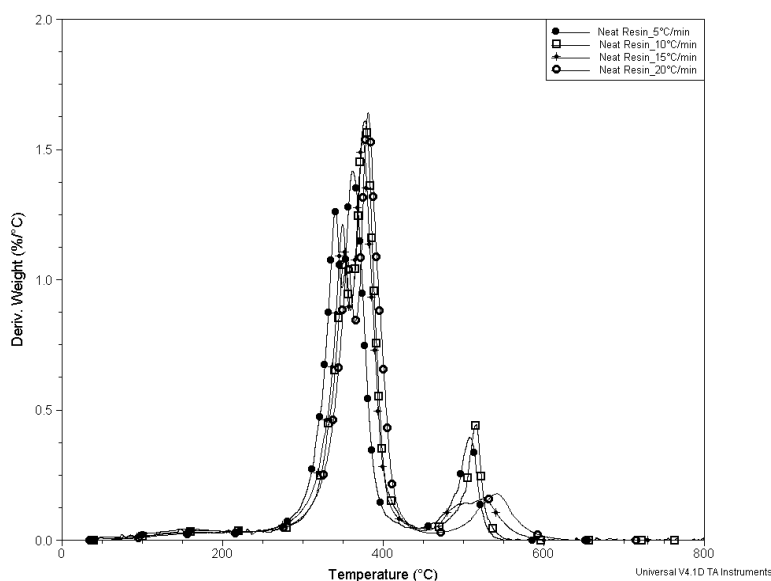


Figura 3-10 Termogramma della resina pura UPR

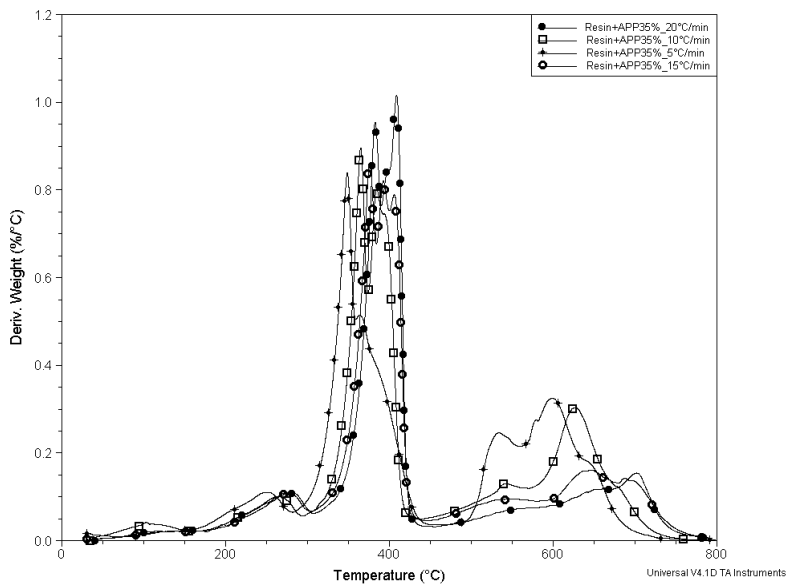


Figura 3-11 Termogramma della resina pura UPR + APP al 35%

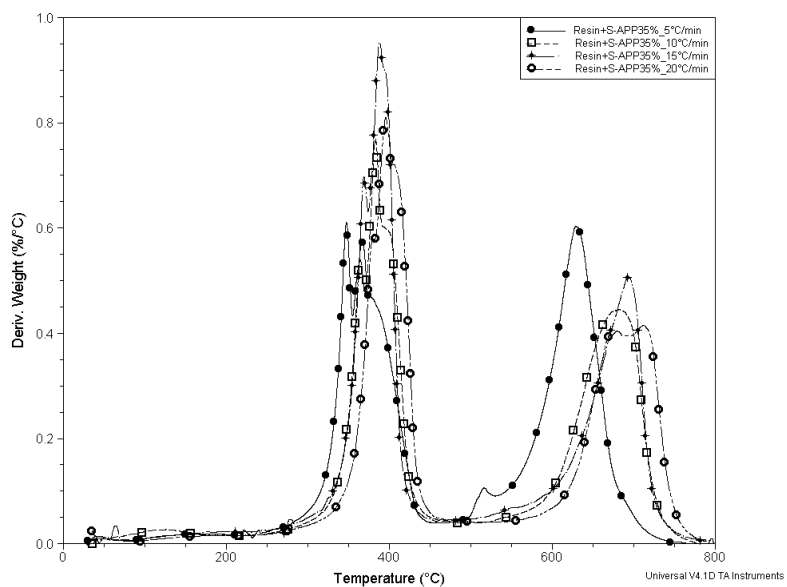


Figura 3-12 Termogramma della resina pura UPR + S-APP al 35%

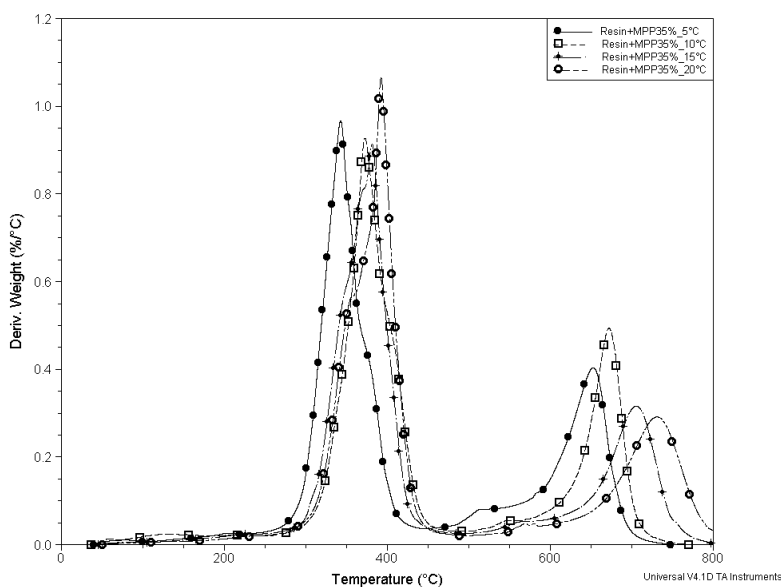


Figura 3-13 Termogramma della resina pura UPR + MPP al 35%

Da tali grafici sono state ricavate le temperature massime di picco ed è stata calcolata l'energia di attivazione per ogni singolo step .

Nel caso della resina pura (Fig. 3.10) si osserva che la degradazione avviene in tre step, che sono caratterizzati con tre temperature massime di decomposizione. Nel primo step di degradazione nel range di temperatura (330°C-360°C), si verifica la rottura dei legami di stirene. Nel secondo step (350°C-390°C) dal momento che le prove si svolgono in aria, si verificano l'ossidazione e la rottura dei legami secondari. Nel terzo step (490°C-550°C) il materiale ha perso il 95% in peso. Di seguito si riporta una tabella riassuntiva dell'Energia di attivazione calcolata nei tre step di degradazione.

$E_a$	$\Delta T$
160	330-360
145	350- 390
122	490-550

Tabella 3- 1: Energia di attivazione della resina pura

La resina poliestere insatura modificata con l'aggiunta del materiale ignifugo (ammonio polifosfato **APP**) al 35% in peso ha mostrato quattro step di degradazione ( tabella 2).

<b>Ea</b>	<b>ΔT</b>
89	250-290
123	350-390
96	360-410
155	650-710

**Tabella 3-2: Energia di attivazione della resina pura + 35% di APP**

Il primo step è dovuto alla degradazione dell'ammonio polifosfato. Come già illustrato, i test mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) mostrano che il ritardante di fiamma presenta un picco endotermico alla temperatura di 300°C e, quindi, formazione di uno strato protettivo sulla superficie del polimero. Gli altri due step possono essere interpretati, come nel caso della resina pura, con la scissione delle catene polimeriche, mentre l'ultimo step è dovuto alla formazione di CO<sub>2</sub> durante il processo di combustione. Nel range di temperatura (600°C-720°C) la resina modificata con l'APP mostra un'energia di attivazione pari a 155 KJ/mol, superiore alla resina pura pari a 122 KJ/mol però in un range più basso di temperatura (490°C-550°C). Ciò dimostra che l'aggiunta del materiale ignifugo all'interno del polimero riduce la velocità di degradazione di quest'ultimo.

Allo stesso modo sono stati elaborati i modelli cinetici per la resina caricata con l'S-APP al 35% ( tabella 3) e l'MPP al 35% (tabella 4).

Nel caso dell'ammonio polifosfato rivestito di silano (S-APP) si osservano tre step di degradazione come nella resina pura, il che ha reso difficile analizzare l'effetto del materiale ignifugo in modo evidente.

<b>Ea</b>	<b><math>\Delta T</math></b>
131	320-360
131	330-370
88	610-720

**Tabella 3-3: Energia di attivazione della resina pura + 35% di S-APP**

D'altra parte, è osservabile che i range di temperatura si modificano e nell'ultimo step le temperature di degradazione sono più alte rispetto a quella della resina pura, anche se l'energia di attivazione presenta valori più bassi. Tutto questo fa pensare che l'aggiunta di questo additivo tenda a proteggere la struttura del polimero senza però ridurre la velocità di degradazione del polimero.

La resina caricata con il 35% di melammina pirofosfato (MPP) presenta invece due step di degradazione; nel range di temperatura compreso tra i 200°C e i 450°C si vede un cambio di pendenza della curva. Questo fenomeno è legato alla perdita di sostanze volatili presenti nel materiale. Allo stesso modo, nel range di temperatura (450°C-550°C) la perdita in peso del materiale è inferiore al 5% ed è dovuta all'ossidazione del char. Nel secondo step (600°C-750°C) l'energia di attivazione è pari a 113KJ/mol, quello che si osserva, come nel caso della resina modificata con l'ammonio polifosfato rivestito da silano, è che il materiale degrada a temperature superiori ai 500°C, mentre la resina pura dopo i 400°C ha un residuo minimo, quasi nullo [71-77].

<b>Ea</b>	<b><math>\Delta T</math></b>
83	250-460
113	600-750

**Tabella 3-4: Energia di attivazione della resina pura + 35% di MPP**

### 3.6. Analisi mediante FT-IR

L'analisi FT-IR è stata effettuata per identificare il meccanismo d'azione dei materiali selezionati di natura ignifuga. Sono state effettuate prove sulla resina pura, sulla polvere degli additivi e sulle tre matrici caricate con gli agenti antifiamma con una percentuale in peso del 20% e del 35% a temperatura ambiente. Una volta stabilito che la percentuale maggiore di additivo all'interno della matrice non comporta differenze di picchi ma solo una variazione di intensità di essi, si è passati ad eseguire un trattamento termico ai materiali alle alte temperature. In particolare, la resina e i sistemi con i ritardanti di fiamma sono stati in parte consumati mediante prove termogravimetriche in aria alle temperature di 200°C, 300°C, 350°C e 400°C e poi analizzati mediante FTIR, mentre per gli additivi è stata effettuata la stessa analisi fino alla temperatura di 350°C, temperatura massima di degradazione. In tabella 5 si riportano i picchi principali e la banda corrispondente degli spettri ottenuti per la resina pura a temperatura ambiente e a 350°C. non si è osservato alcuna modifica dei picchi in funzione della degradazione del materiale. Alla temperatura di 400°C, il campione di resina si è totalmente consumato e, di conseguenza, sulla piccola quantità di materiale bruciato residuo è stato analizzato lo spettro che non ha mostrato picchi significativi.

Lo studio è di tipo qualitativo. La resina UPR reticolata a 85°C per 45 minuti presenta picchi infrarossi di capacità di assorbimento tra i 4000  $\text{cm}^{-1}$  e i 3000  $\text{cm}^{-1}$  con formazione di acido carbossilico, subito dopo vi sono stretching di C-H e O-H. A 1734  $\text{cm}^{-1}$  si ha la presenza di doppi legami C=O e a 1602  $\text{cm}^{-1}$  stretching C=C coniugati con C=O. Tra i 1495  $\text{cm}^{-1}$  e i 1455 si osservano deformazioni del legame C-H in R-CH<sub>3</sub> stirene ; mentre nella banda tra i 700  $\text{cm}^{-1}$  e i 762 si osserva la presenza di gruppi di poliestere.



Band(cm <sup>-1</sup> )	Assignment (25°C, 350°C)
4000-3000	Formation carboxylic acid
3500-2500	Stretching C-H and O-H
1734	C=O
1602	Stretching C=C conjugated with C=O
1495-1455	Deformation C-H to CH <sub>2</sub> = CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
762-700	Polyester groups

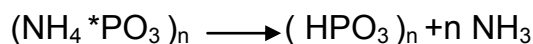
**Tabella 3-5: FT-IR per la resina poliestere insatura**

I risultati relativi all'analisi FT-IR per il ritardante di fiamma Ammonio Polifosfato sono riportati in tabella 6.

Band(cm <sup>-1</sup> )	Assignment (25°C)	Assignment (300°C)
3500-3000	Bending vibration O-H and N-H	Stretching NH
1700-1450	Stretching NH	Stretching NH
1468	P=O	P=O
1110-930		Stretching P-N-C
815	Stretching N-O	Stretching N-O

**Tabella 3-6: FT-IR per l'Ammonio Polifosfato**

Dallo studio dell' APP si osserva la presenza di bending di O-H e di NH tra i 3500 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup> con formazione di stretching di NH intorno ai 1700 cm<sup>-1</sup> e i 1450 cm<sup>-1</sup>. Inoltre, le ammine presenti all'interno dell'additivo sono collegate ai Sali di ammonio. Intorno ai 1468 cm<sup>-1</sup> si verifica la formazione di doppi legami di P=O , mentre a 815 cm<sup>-1</sup> vi sono stretching di N-O. Si nota poi, un ulteriore picco tra i 1110 e i 930 cm<sup>-1</sup> alla temperatura di 300°C a causa dello stretching del legame PNC. Tale fenomeno può dipendere dalla degradazione dell'ammonio polifosfato, che per temperature superiori a 250°C si decompone in accordo con la reazione :



In tabella 7 invece si riportano i dati relativi agli altri due additivi S-APP e MPP che non hanno subito alcun cambiamento nel range di temperatura analizzato e non si visualizzano picchi relativi alla temperatura di 350°C.

<b>S-APP</b>		<b>MPP</b>	
Band (cm <sup>-1</sup> )	Assignment (25°C, 300°C)	Band (cm <sup>-1</sup> )	Assignment (25°C, 300°C)
3500-3000	Ammine group	3500-3000	Presence of melamine with NH <sub>2</sub> and NH <sub>3</sub> stretching
2892	Stretching PO-H	1689	Bending NH <sub>2</sub>
2500	P-H	1676	Stretching C=C
1700	Stretching P-OH	1520	Bending NH <sub>3</sub>
1434	Bending N-H	1200	P=O
1200	P=O		
1015	P-OH bond		
884-800	Bending P-H		

**Tabella 3-7: FT-IR per l'Ammonio Polifosfato rivestito e per la melammina Pirofosfato**

Per l'S-APP si osserva nell'intervallo tra i 3500- 3000 cm<sup>-1</sup> la presenza del gruppo dell'ammine. Intorno a 2892 cm<sup>-1</sup> vi è la presenza di uno stretching di PO-H del gruppo ossidrilico. A 2500 cm<sup>-1</sup> vi è il legame P-H e a 1700 il legame P-OH.

A 1434 cm<sup>-1</sup> vi è un bending N-H , mentre a 1200 cm<sup>-1</sup> c'è un doppio legame P=O dovuto alla presenza del gruppo ossidrilico. Infine tra i 1015-884 cm<sup>-1</sup> vi è una doppia banda significativa del legame P-OH. Tra gli 800 cm<sup>-1</sup> vi è un bending del legame P-H.

Sono state eseguite poi le stesse prove anche per l'additivo a base di melammina pirofosfato (MPP).

Tra i  $3500\text{ cm}^{-1}$  e i  $3000\text{ cm}^{-1}$  si sono verificati picchi d'assorbanza che corrispondono alla presenza di melammina con stretching di  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}_3$ , con conseguente formazione di bending, rispettivamente per l' $\text{NH}_2$  a  $1689\text{ cm}^{-1}$  e  $1520\text{ cm}^{-1}$  per l' $\text{NH}_3$ . A  $1676\text{ cm}^{-1}$  si osserva uno stretching del doppio legame  $\text{C}=\text{C}$ . Intorno ai  $1200\text{ cm}^{-1}$  quelli del doppio legame  $\text{P}=\text{O}$ , vale a dire formazione di Sali ammonio.

Dopo aver esaminato i singoli componenti (resina, additivo) sono state effettuate prove sulla resina caricata al 35% di additivo APP, S-APP e MPP. In tabella 8, 9, 10 si riportano i risultati ottenuti rispettivamente a temperatura ambiente e a  $350^\circ\text{C}$ . Per l'APP e per l'S-APP si osserva nel range  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  la presenza del gruppo ammine. Come nel caso della sola resina a  $1733\text{ cm}^{-1}$  si ha la presenza di doppi legami  $\text{C}=\text{O}$ . Intorno ai  $1455\text{ cm}^{-1}$  si verifica il fenomeno del bending del gruppo dello stirene e a  $700\text{ cm}^{-1}$  la presenza del gruppo poliester.

<b>Band(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Assignment (<math>25^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Assignment ( <math>T = 350^\circ\text{C}</math>)</b>
3200-2800	Ammine group	Ammine group
1733	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$
1600-1460		$\text{NH}^+$ deformation vibration
1455	Bending styrene group	Bending styrene group
1251	$\text{P}=\text{O}$	$\text{P}=\text{O}$
992		$\text{CH}=\text{CH}_2$
700	Polyester group	Polyester group

**Tabella 3-8: FT-IR per il composto a base di Ammonio Polifosfato**

Band( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment ( T amb)	Assignment ( T=350°C)
3200-2800	Ammine group	Ammine group
1733	C=O	C=O
1455	Styrene group bending	Styrene group bending
983		CH=CH <sub>2</sub>
700	Polyester group	Polyester group

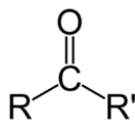
**Tabella 3-9: FT-IR per il composto a base di Ammonio Polifosfato rivestito di silano**

Alla temperatura di 350°C gli spettri dei composti a base di APP e di S-APP hanno mostrato rispettivamente un picco a 992  $\text{cm}^{-1}$  e a 983  $\text{cm}^{-1}$  che dipendono dall'ossidazione, dovuta all'ambiente di prova della TGA cioè in aria, dei legami CH=CH<sub>2</sub>. Inoltre nella banda di assorbimento compresa tra i 1600-1460  $\text{cm}^{-1}$  l'ammonio polifosfato presenta una deformazione dello ione ammonio NH<sup>+</sup>. Per finire si riportano i risultati ottenuti per la Melamina Pirofosfato ((MPP).

Band( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment (T amb, 350°C)
3500-3000	Ammine
1728	C=O carbonyl group
1520	Ammonium salts
1246	P-O
1165	C-N
700	Polyester group

**Tabella 3-10: FT-IR per il composto a base di Melamina Pirofosfato**

Tra i 3500 e i 3000  $\text{cm}^{-1}$  vi è la presenza di ammine , elemento base dell'additivo. Intorno ai 1728 $\text{cm}^{-1}$  vi sono gli esteri insaturi, infatti tale banda corrisponde alla banda dei chetoni



Si ha pertanto la formazione del gruppo carbonilico C=O.

A  $1520\text{ cm}^{-1}$  vi sono picchi imputabili ai Sali ammonio, mentre a  $1165\text{ cm}^{-1}$  vi sono legami C-N e a  $1246\text{ cm}^{-1}$  legami P-O. Infine intorno ai  $700\text{ cm}^{-1}$  vi è la presenza della molecola di poliestere. Le analisi eseguite alle diverse temperature non hanno mostrato per questo tipo di composto alcuna variazione di struttura. Inoltre i dati raccolti indicano che non vi è alcuna reazione chimica o formazione di legami chimici tra la resina e gli additivi. Questi risultati confermano che il ritardante di fiamma all'interno della resina agisce con un meccanismo fisico che porta alla formazione di uno strato protettivo durante il processo di carbonizzazione [78-81].

### 3.7. Analisi mediante MCC

Il microcalorimetro è uno strumento in grado di valutare il comportamento al fuoco dei materiali.

Si sono effettuate, dunque, delle prove per verificare l'azione positiva dei ritardanti di fiamma sulla matrice. Le prove sono state condotte, infatti, sulla resina poliestere Arotran Q6530 pura, sulla stessa resina caricata con il 35 % di additivo (APP; S-APP, MPP). In figura 3.14 si riporta l'evoluzione del calore rilasciato in funzione della temperatura per i 4 campioni.

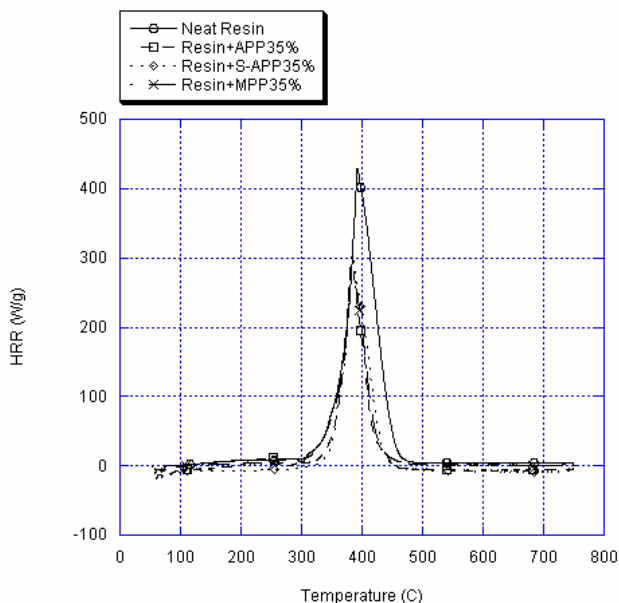


Figura 3-14 Confronto dei materiali da analisi al microcalorimetro

I valori del rilascio di calore e il residuo carbonioso sono indicati nella tabella 11. Il residuo carbonioso è stato misurato pesando il crogiolino contenente il campione prima e dopo la prova secondo il metodo di analisi della norma ASTM D7309-7. Tale tipo di prova permette di conoscere la capacità termica (HRC), il calore totale (HR totale), il picco massimo del calore rilasciato (HRR picco) e la temperatura massima di picco. Il calore totale è l'area sottesa alla curva, mentre i valori dell'HRC vengono ricavati da ogni curva dell'HRR per ogni singolo campione. Il calore totale di combustione, espresso in KJ/g è stato calcolato con la seguente equazione:

$$\text{calore totale di combustione} = \text{HR totale} / (1 - \text{residuo carbonioso}).$$

I risultati sperimentali hanno mostrato dati riproducibili per la maggior parte dei campioni, ma in alcuni casi si è osservato una significativa differenza del residuo finale, considerando che i campioni pesano circa 3-5 mg e invece non si sono osservate rilevanti difformità per i valori dell'HRC e dell'HR totale.

Tali risultati possono essere causati dalla contaminazione del crogiolino di allumina o dalla non omogeneità del campione.

Dai dati di tabella 11, si può osservare che l'aggiunta del ritardante di fiamma all'interno della matrice è efficace nel ridurre il rilascio di calore del materiale.

<b>Campioni</b>	<b>PHRR ( W/g)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>THR (KJ/g)</b>	<b>HRC( J/g°K)</b>	<b>μ</b>
UPR	418	390	24	414	0.082
UPR/APP	270	384	13	266	0.42
UPR/S-APP	311	383	15	306	0.23
UPR/MPP	278	384	14	273	0.28

**Tabella 3-11: Risultati del micro calorimetro**

L'analisi dei dati mostra che il picco dell'HRR si ha per tutti i materiali caricati alla stessa temperatura  $T_{max} = 384^{\circ}\text{C}$ , come si osserva in figura 3.14 inoltre il picco dell'HRR è unico, questa è una caratteristica della resina poliestere insatura. In particolare, la resina modificata con l'APP presenta i valori più bassi dell'Hrr pari a 270 W/g. La resina modificata con l'MPP presenta valori dell'HRR della stessa entità di quelli della resina caricata con l'APP (278 W/g), ma il residuo finale dopo il processo di pirolisi è del 40% inferiore all'APP. Al contrario, la resina caricata con il 35% di S-APP presenta i valori più alti per tutte le voci della tabella rispetto agli altri, questo può essere attribuibile alla copertura delle particelle di ammonio polifosfato con il silano che tende ad indebolire l'efficienza del ritardante di fiamma [82-87].

### **3.8. Caratterizzazione mediante il cono calorimetrico dei sistemi resina-ritardante di fiamma**

Il cono calorimetro è uno strumento utilizzato per lo studio dei materiali polimerici, in condizioni assimilabili a quelle che si verificano durante un incendio. I parametri che possono essere determinati sono:

- la velocità di rilascio di calore, che indica il calore sviluppatosi durante il processo di combustione del polimero;
- la perdita di peso del campione durante la combustione;

- il tempo di accensione del campione;
- l'opacità dei fumi sviluppati nel processo di combustione;
- la concentrazione di alcuni gas come CO,CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, fondamentali per determinare la tossicità dei fumi stessi.

Le prove sono state eseguite con un cono calorimetro prodotto dalla Fire Testing Technology LDT utilizzando come protocollo di prova la norma ASTM E 1354-04A. La macchina di prova è riscaldata mediante un flusso di calore esterno, pari a 50 KW/m<sup>2</sup>. Una volta raggiunta la temperatura di esercizio, il campione delle dimensioni 100x100 mm è inserito nel cono in posizione orizzontale. Grazie ad una scintilla elettrica posta sopra al campione, si innesca la fiamma. La durata della prova è valutata dal tempo d'innescamento della fiamma fino al tempo di spegnimento della stessa.

Le prove sono state condotte sui campioni costituiti dalla resina pura (Arotran Q6530) e caricata con i tre additivi ritardanti di fiamma al 20% e al 35%. In tabella 12 si riporta una sintesi dei principali risultati per l'infiammabilità, in tabella 13 si riportano i risultati ottenuti sull'emissione dei fumi, mentre le figura 3.15 e 3.16 mostrano il rilascio di calore in funzione del tempo dei sistemi con le due diverse percentuali di agenti antifiamma.

Campione	TTI	PHRR	TTP	THR	FIGRA	Residue
	sec	KW/m <sup>2</sup>	sec	MJ/m <sup>2</sup>	KW/sec	%
<b>UPR</b>	11	773	170	113.2	4.55	1
<b>UPR/ APP (20%)</b>	20	372	95	84.4	3.92	16
<b>UPR/APP (35%)</b>	29	225	105	70.7	2.14	27
<b>UPR/ S-APP (20%)</b>	28	521	140	84.0	3.72	19
<b>UPR/ S-APP (35%)</b>	37	263	80	64.6	3.29	38
<b>UPR/ MPP (20%)</b>	28	424	115	85.1	3.69	14
<b>UPR/ MPP (35%)</b>	26	360	55	87.3	6.54	15

Tabella 3-12: Risultati delle prove con il cono calorimetrico



Campione	Avg.SEA	TSR	SP	SF
	m2/Kg	m2/m2	MW/Kg	MW/m2
<b>UPR</b>	773 ± 43	3941 ± 210	597.53 ± 41	3046.39 ± 180
<b>UPR/ APP (20%)</b>	809 ± 48	3715 ± 150	300.95 ± 37	1381.98 ± 85
<b>UPR/APP (35%)</b>	577 ± 35	1965 ± 108	129.83 ± 27	442.13 ± 54
<b>UPR/ S-APP (20%)</b>	765 ± 41	3215 ± 142	398.57 ± 39	1675.02 ± 92
<b>UPR/ S-APP (35%)</b>	690 ± 40	2130 ± 133	181.47 ± 29	560.19 ± 78
<b>UPR/ MPP (20%)</b>	729 ± 42	3321 ± 184	308.95 ± 36	1407.44 ± 91
<b>UPR/ MPP (35%)</b>	512 ± 34	3300 ± 181	184.29 ± 27	1187.73 ± 82

**Tabella 3- 13: Emissione dei fumi delle prove al cono calorimetrico**

L'aggiunta dei ritardanti di fiamma al 20% in peso riduce il calore rilasciato durante la combustione della resina poliesteri del 32% con S-APP e del 52% con l'APP. Una diminuzione significativa del PHHR si osserva con l'aumentare della quantità del materiale ignifugo con il 35% in peso.

In particolare, l'effetto maggiore si verifica con l'uso dell'ammonio polifosfato; il PHHR della resina poliesteri pari a 773 KW/m<sup>2</sup> si abbassa a 225 KW/m<sup>2</sup> nel caso dell'aggiunta dell'Ammonio polifosfato (APP) e a 263 KW/m<sup>2</sup> nel caso dell'Ammonio polifosfato rivestito (S-APP). Inoltre, i materiali composti con l'S-APP sono caratterizzati dal più alto tempo di accensione (TTI) e massa residua, ciò può essere attribuito alla formazione di uno strato superficiale che ritarda l'infiammabilità del materiale per l'emissione di gas non combustibili che formano uno strato di gas e impediscono l'accesso di ossigeno al substrato.

I risultati sperimentali mostrano anche che l'indice di crescita del fuoco ( FIGRA), che è definito come il rapporto tra il picco massimo del rilascio di calore (PHHR) e il tempo di spegnimento (TTP) è notevolmente ridotto per i composti a base di ammonio polifosfato, infatti i valori scendono da 4,55 KW/sec a 2,14 KW/sec (APP 35%).

Le misure con il cono calorimetro forniscono informazioni anche sulla produzione del fumo dei campioni analizzati e sono relative nel caso di propagazione d'incendi in condizioni di ventilazione. Nella tabella 13 si mettono in evidenza i principali dati di emissione di fumo che possono essere derivati da una prova al cono: l'area specifica per unità di massa (SEA,  $m^2/Kg$ ), il totale di fumo liberato (TSR), il parametro fumo (SP) e il fattore fumo (SF).

Il SEA è definito come l'area oscurata per unità di massa del campione consumato dal fuoco ed è generalmente espresso come Avg.SEA per un periodo di tempo. Si tratta di una misura della quantità di fumo prodotta per unità di massa del campione bruciato, tale misura è pertanto adimensionale e nello specifico pari a  $m^2/m^2$ .

Il totale di fumi rilasciati (TSR) è il fumo che si è accumulato nel tempo durante la propagazione della fiamma.

Il parametro (SP) è il prodotto tra il picco massimo dell'HRR per il valore del SEA, mentre il fattore (FS) è il prodotto tra il picco massimo dell'HRR per il totale dei fumi rilasciati (TSR).

Dall'analisi dei parametri di cui sopra, si può osservare che la formulazione con il 20% in peso di APP mostra una lieve riduzione del TSR rispetto alla resina pura, mentre riduzioni significative si ottengono per i valori di SP e SF. Per quanto riguarda i composti costituiti da Melamina Pirofosfato si può osservare che, fatta eccezione per SP, nessun miglioramento significativo è stato raggiunto aumentando il contenuto di additivo dal 20% al 35% in peso.

Tuttavia, superiori proprietà antifumo si sono generalmente verificate per tutte le formulazioni al 35% in peso, soprattutto per i composti con l'ammonio polifosfato [2,87-92].

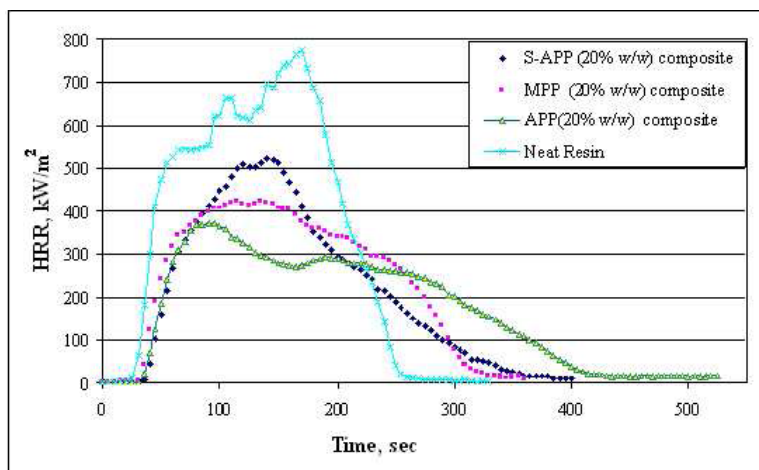


Figura 3-15 Confronto dell'HRR dei materiali caricati al 20% di agente antifiamma

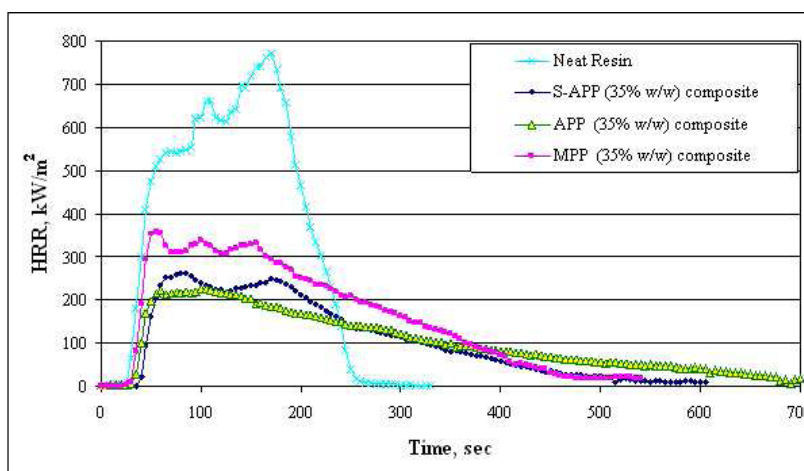
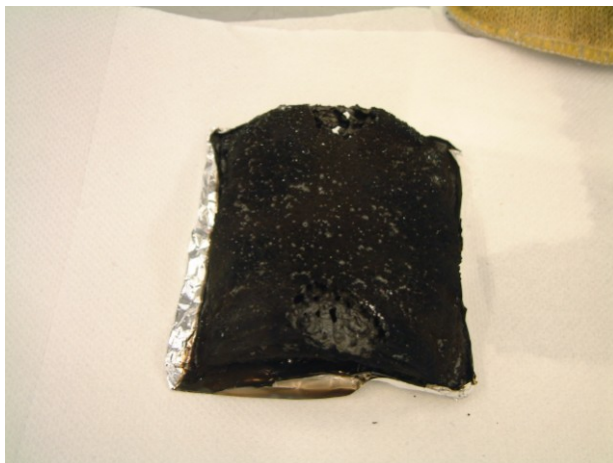


Figura 3-16 Confronto dell'HRR dei materiali caricati al 35% di agente antifiamma

### 3.9. Analisi morfologica dei campioni bruciati

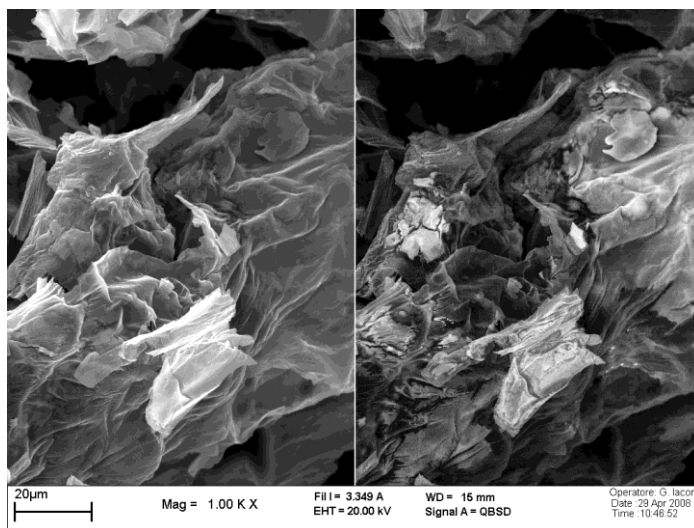
I campioni bruciati (Fig. 3.17) durante le prove con il cono calorimetro sono stati successivamente analizzati mediante microscopio elettronico a scansione per studiarne la morfologia.

Di seguito si riportano le immagini e le quantità di elementi osservati al SEM sui i tre campioni al 35%. Lo studio è stato eseguito su piccole aree come evidenziato nelle micrografie.

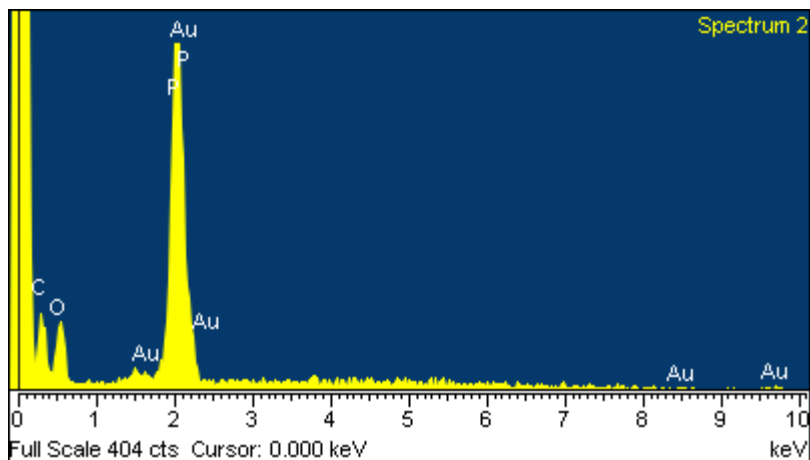


**Figura 3-17 Campione bruciato con la melamina Pirofosfato al 35%**

La struttura morfologica per il campione con l'APP, dopo essere stato bruciato, è molto frastagliata e presenta delle zone in cui è visibile lo strato carbonioso (figura 3.18), nello specifico si osserva la formazione di una pellicola sopra il polimero. In figura 3.19 e tabella 14 si riportano gli elementi presenti nel campione avente l'APP.



**Figura 3-18 Immagine SEM per il campione bruciato con all'interno APP**



**Figura 3-19 Elementi presenti nel campione con APP**

Elemento	% in peso
C	34.06
O	33.79
P	20.80
Au	11.35
Totale	100.00

**Tabella 3-14: Percentuale di elementi presenti nel campione con l'APP**

La struttura morfologica del sistema con la melammina Pirofosfato (Fig. 3.20), invece, presenta, dopo essere stato esposto alla fiamma, un rigonfiamento molto poroso con conseguente formazione dello strato protettivo del polimero.

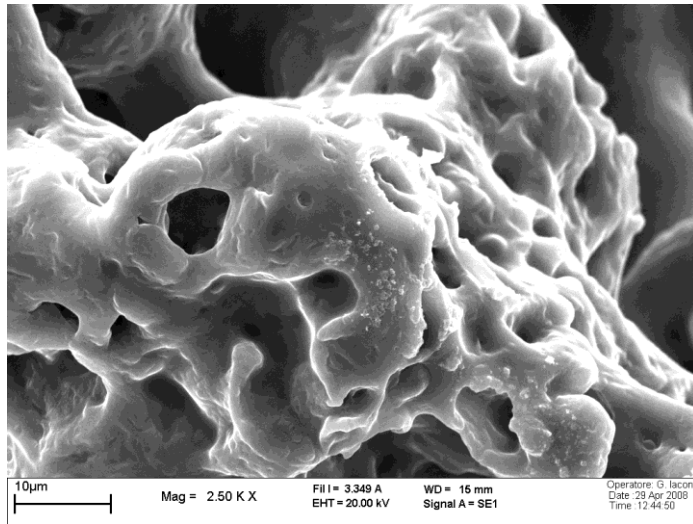


Figura 3-20 Immagine SEM per il campione bruciato con all'interno MPP

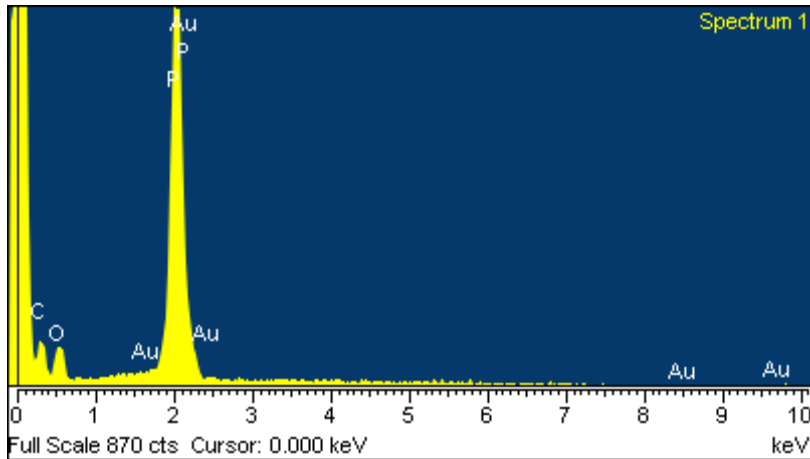


Figura 3-21 Elementi presenti nel campione con MPP

Elemento	% in peso
C	29.43
O	28.88
P	31.14
Au	10.55
Totale	100.00

**Tabella 3-15: Percentuale di elementi presenti nel campione con l'MPP**

La struttura morfologica del campione avente l'S-APP (Fig.3.22) è molto diversa rispetto a quella del campione avente l'APP, pur essendo entrambi a base di ammonio polifosfato. Nel residuo, inoltre, si è riscontrata un'alta percentuale in peso d'ossigeno ed assenza di carbonio (tabella 16), cosa che, invece, non si è osservata per la matrice con l'APP (tabella 14) [93].

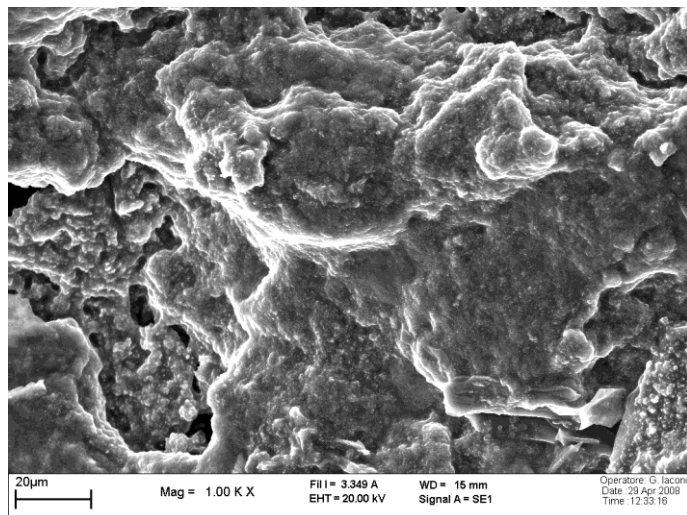


Figura 3-22 Immagine SEM per il campione bruciato con all'interno S-APP

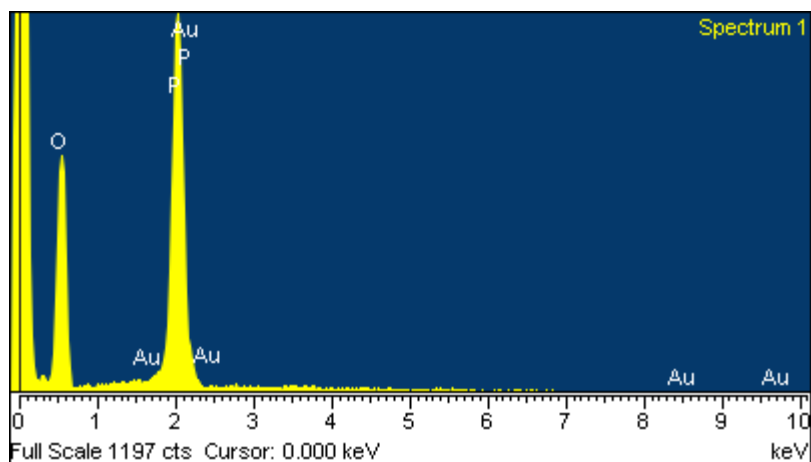


Figura 3-23 Elementi presenti nel campione con S-APP

Elemento	% in peso
O	68.63
P	27.55
Au	3.82
Totale	100.00

Tabella 3-16: Percentuale di elementi presenti nel campione con l'S-APP

### 3.10. Prove d'infiammabilità verticale

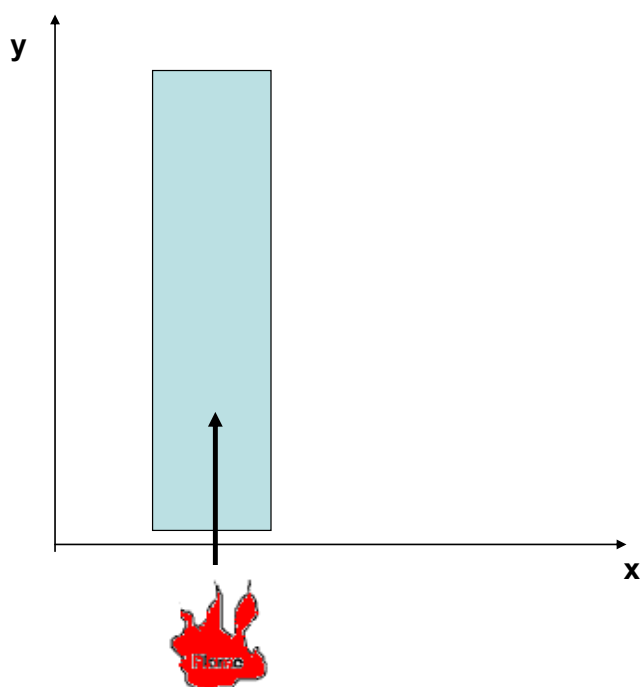
I campioni caricati con il 20% di additivo sono stati analizzati anche mediante il test per la misura comparativa delle caratteristiche al fuoco di solidi plastici in posizione verticale secondo la norma ASTM D3801-06.



I composti, una volta processati, sono stati tagliati con una sega delle dimensioni di 13 x 125 mm e condizionati a 120°C per circa 12 h. Per ciascun tipo sono state eseguite tre prove.

Inoltre, sul campione, è stata raffigurata una freccia al fine di indicare la faccia su cui si propaga la fiamma, come si riporta in figura 3.23.

Prima di eseguire le prove, nei laboratori Alenia, i campioni sono stati condizionati per 48 ore a  $21 \pm 3^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\% \text{ RH}$ .



**Figura 3-24 Schematizzazione del provino**

Per tale tipo di prova, si utilizza metano puro al 99%, l'altezza della fiamma è regolabile mediante un flussimetro.

All'interno della camera vi è una scala graduata con due piccole scanalature (figura 3.25). La punta della fiamma deve arrivare al primo dente e poi attraverso l'utilizzo

di  $\text{Na}^+$  si riesce a visualizzare la parte “non Visibile” della fiamma che deve raggiungere il secondo dente.

E' particolarmente importante che durante la prova l'area della fiamma sia tangente ad una superficie del campione.



**Figura 3-25 Camera di prova**

I composti costituiti dal 20% di resina UPR e S-APP e MPP non hanno superato la prova e nei report si riporta solo che il materiale non è autoestinguente, mentre la resina caricata con il 20% di APP ha superato il test e nei report si riporta che il materiale non si è acceso subito ma dopo che è stato prolungato il tempo di contatto della fiamma con il campione ed inoltre quest'ultimo durante la combustione non presenta gocciolamento.

### **3.11. Conclusioni**

Il comportamento al fuoco della resina poliestere insatura commerciale modificata con l'incorporazione di tre diversi materiali ignifughi a due differenti concentrazioni in peso ( 20, 35%) è stato studiato sperimentalmente. La scelta della quantità dell'additivo da inserire nella matrice è dettata da prove reologiche preliminari che

hanno dimostrato la processabilità del sistema ibrido ignifugo. La dispersione dei tre agenti antifiama, ammonio polifosfato (APP), ammonio polifosfato rivestito di silano (S-APP) e melammina pirofosfato (MPP) è stata verificata da osservazioni SEM. Inoltre, l'analisi FT-IR sulla resina pura e sui sistemi caricati hanno confermato che tutti i ritardanti di fiamma agiscono secondo un meccanismo d'azione di tipo fisico. L'analisi al microscopio ottico alle alte temperature sugli additivi hanno evidenziato un fenomeno di fusione per l'ammonio polifosfato associato a formazione di bolle. Le proprietà d'infiammabilità e l'emissione di fumi sulla resina pura e sui sistemi caricati forniscono informazioni utili sul comportamento al fuoco dei materiali. I risultati al cono calorimetrico evidenziano lievi differenze tra i composti al 20% e al 35% di Melammina Pirofosfato. Viceversa, i composti con il 35% di ammonio polifosfato hanno mostrato prestazioni superiori sia in termini di comportamento al fuoco sia in termini di emissione di fumi rispetto alla resina pura e alla resina caricata con il 20% di additivo. In effetti, la formulazione con il 35% di S-APP ha mostrato i valori più bassi di TTI; THR e massa residua. D'altra parte, i composti con il 35% di APP sono caratterizzati da più alta riduzione di HRR (70%) e per l'emissione dei fumi: TSR (50%), SP (78%), SF (85%). Dalle prove d'infiammabilità verticale invece solo la matrice caricata con il 20% di APP ha superato i test e pertanto considerando le sue migliori prestazioni in termini di infiammabilità, emissione di fumi e rilascio di calore si è deciso di proseguire questo lavoro utilizzando per la realizzazione dei manufatti in composito della matrice caricata con il 35% di Ammonio Polifosfato.



# Capitolo 4

## 4. I Materiali Compositi e le Tecnologie di Processo

### 4.1. Introduzione

Il seguente capitolo riporta le informazioni necessarie per poter acquisire una conoscenza di base sui materiali compositi, sui loro costituenti, sulle loro proprietà fisiche e meccaniche e sulle tecnologie di produzione.

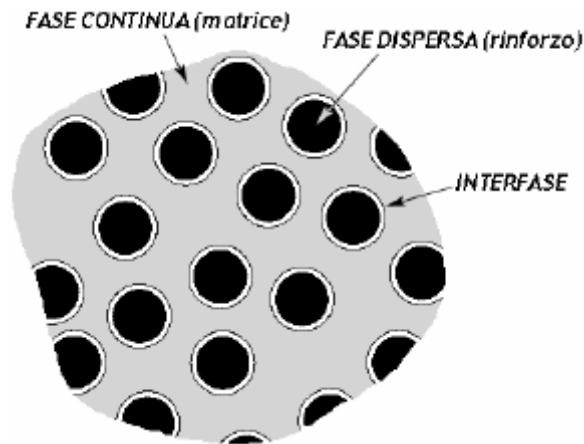
I materiali compositi hanno assunto negli ultimi trent'anni un'importanza crescente grazie alle loro elevatissime proprietà fisico-meccaniche che consentono applicazioni strutturali in svariati ambiti. Tali materiali hanno un ruolo di primaria importanza, non solo da un punto di vista tecnologico, poiché essi non sono sostituibili dai materiali tradizionali, ma anche da un punto di vista commerciale, essendo oggetto di una crescente domanda. Le applicazioni, un tempo riservate ai settori ad alta tecnologia quali quelli aerospaziale, aeronautico, navale e militare, che notoriamente hanno elevate disponibilità finanziarie, si sono largamente diffuse in altri ambiti e pare che tale diffusione sia destinata a coinvolgere sempre maggiormente anche settori che producono beni di consumo.

Per materiale composito si intende un materiale costituito da due o più fasi chimicamente distinte con interfacce di separazione ben definite, caratterizzato da proprietà diverse da quelle dei singoli costituenti. Tali caratteristiche sono basate su un effetto sinergico che si instaura tra i vari componenti, per cui, pur mantenendo la loro identità, la combinazione di elementi diversi genera proprietà differenti da quelle di partenza.

Un composito è definito dalle seguenti fasi fondamentali:

- Matrice

- Rinforzo
- Interfaccia



**Figura 4-1** Rappresentazione schematica delle fasi costituenti un composito

La matrice è l'elemento "continuo" e ha il compito di trasferire il carico alle fibre, di costituire una barriera protettiva contro l'ambiente esterno e proteggere la superficie delle fibre dall'abrasione meccanica. Le fibre, invece, sono il maggior costituente di un materiale composito e hanno il compito di sopportare le sollecitazioni meccaniche agenti sul componente [105].

## **4.2. Classificazione dei Materiali Compositi**

La classificazione dei materiali compositi può essere effettuata sulla base di molteplici criteri. In questa sede si ritiene opportuna una classificazione relativa al tipo di componenti che vengono impiegati nella realizzazione del materiale composito stesso, con particolare riferimento al tipo di matrice e al tipo di fibra di rinforzo.

Poiché fra le due fasi, la matrice ed il rinforzo fibroso, quella che caratterizza maggiormente il tipo di composito, relativamente al campo di possibili applicazioni (e non relativamente alle effettive proprietà del materiale), è la matrice, si usa

comunemente classificare i materiali compositi in base alle caratteristiche di quest'ultima.

Possiamo quindi distinguere i compositi a:

- Matrice metallica;
- Matrice ceramica;
- Matrice polimerica;

I compositi a matrice metallica sono ancora oggi oggetto di studio e di ricerca: le proprietà meccaniche sono tali da renderli particolarmente interessanti come alternativa alle leghe convenzionali usate nel settore aerospaziale e in tutte le applicazioni dove è richiesta anche una resistenza a temperature medio-alte.

I compositi a matrice metallica si originano inglobando, in un metallo o in una lega metallica (ad esempio alluminio, magnesio, titanio, zinco), materiali specifici, comunemente indicati come rinforzi, costituiti da:

- fibre continue o discontinue di boro, grafite, carburo di silicio, tungsteno, molibdeno, ecc.;
- particelle ceramiche di carburo di silicio, allumina, carburo di boro;
- whiskers di carburo e nitrato di silicio, di carburo di boro, di boruro di titanio.

Questi materiali possono essere impiegati a temperature fino a 800°C, secondo il tipo di metallo che funge da matrice, purché le fibre contenute nella matrice permettano tale temperatura. Inoltre i metalli assicurano un trasferimento di carico ottimale a seguito della loro capacità di deformazione plastica e permettono di ottenere compositi ad alta resistenza meccanica e termica di grande tenacità.

Hanno di contro un'elevata densità, richiedono elevate temperature di processo e mostrano una tendenza alla corrosione nell'interfaccia tra fibra e matrice.

I compositi a matrice ceramica, costituiti da materiali refrattari alla corrosione e alle temperature, quali ossidi, carburi, nitruri, vengono utilizzati ad alte e altissime temperature, fino a 1400°C. Sono costituiti da fibre particolari, come quelle di C e di

SiC, capaci di mantenere inalterate le proprietà meccaniche fino a temperature elevatissime.

Questi materiali si distinguono per caratteristiche quali la leggerezza, la rigidità, il carico di rottura elevato, ma presentano il grosso inconveniente della fragilità.

Lo sviluppo progettuale di un materiale ceramico può seguire due strade distinte: una diretta alla realizzazione di un ceramico monolitico ad alte prestazioni, l'altra diretta alla realizzazione del composito.

I ceramici monolitici non hanno superato però la soglia dell'affidabilità necessaria per un loro sviluppo su larga scala. Le ricerche, infatti, hanno dimostrato che per assicurare le migliori proprietà meccaniche occorre realizzare una microstruttura perfetta, esente da difetti interni; pertanto si è pensato di ricorrere a materiali che convivessero con tali difetti e che fossero allo stesso tempo tenaci. Si è arrivati così al concetto di composito ceramico, costituito da una matrice ceramica o vetro ceramico contenente un rinforzo costituito da particelle o fibre.

I materiali compositi a matrice polimerica o FRP (Fiber Reinforced Plastic) occupano il primo posto in ambito mondiale sia come quantità prodotta, sia come qualità delle proprietà fisiche del prodotto finale. Tra i molteplici requisiti che hanno decretato il successo commerciale di questi prodotti possiamo annoverare:

- il costo, relativamente basso se paragonato alle alte prestazioni fornite;
- la vasta gamma di prodotti dalle proprietà calibrate sull'impiego specifico, che si possono ottenere mediante opportuno dosaggio dei componenti;
- la completa libertà nel dimensionamento e nella sagomatura del profilato da creare;
- la possibilità di una differenziazione delle proprietà meccaniche all'interno di uno stesso profilato;
- l'alto rapporto resistenza/densità;
- la riparabilità in caso di danneggiamento superficiale o/e strutturale;
- le finiture lisce e compatte delle superfici;



- la multifunzionalità e l'estrema versatilità;
- l'elevata resistenza a torsione richiesta
- l'eccellente resistenza a fatica ed agli impatti;
- la bassa espansione termica, variante in relazione al tipo di matrice, al tipo di fibre ed alla loro orientazione;
- la semplificazione dei processi di fabbricazione e di assemblaggio, con conseguente possibilità di effettuare un'integrazione delle parti e una riduzione dei costi di produzione [105]

### 4.3. Composti a Matrice Polimerica

Indicano una vasta categoria di materiali compositi costituiti da matrici polimeriche termoplastiche o termoindurenti in cui sono immersi rinforzi di fibre tessute o unidirezionali.

#### 4.3.1. Tipologie di fibre disponibili in commercio e classificazione

Le fibre sono costituite da filamenti continui molto sottili e quindi difficili da manipolare singolarmente. Per tale motivo esse sono disponibili commercialmente in varie forme, di cui le più comuni sono:

- filamento (*monofilament*): elemento base con dimensioni di circa 10  $\mu\text{m}$  di diametro;
- *ton*: insieme di filamenti impregnati, affiancati nell'ordine delle migliaia
- filo o filato (*spun yarn*): filo formato da un insieme di filamenti intrecciate e avvolti filo assemblato (*roving*): fascio costituito da filati assemblati parallelamente e senza torsione intenzionale.

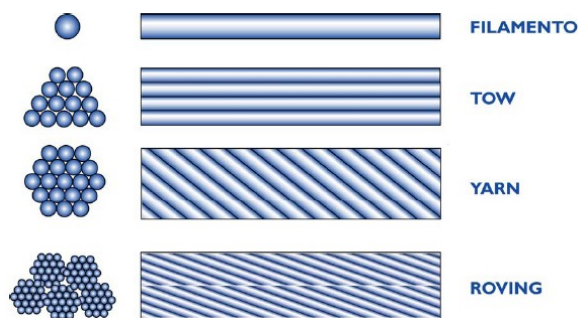


Figura 4-2 Tipologie di fibre

Per i materiali più leggeri ad alta resistenza, per esempio, vengono utilizzate di solito fibre in forma Weave, Random o Unidirezionali.

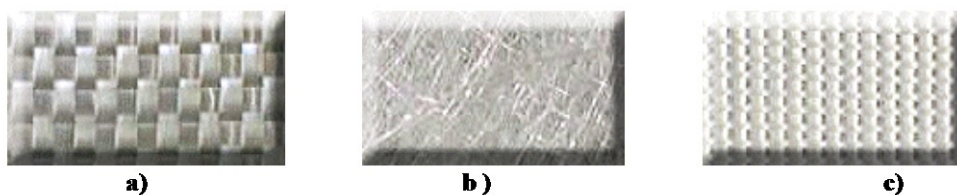


Figura 4-3 Esempi di intrecci: a) Weave; b) Random; c) Unidirectional

Gli agenti di rinforzo possono essere classificati in relazione alla loro tipologia, alle loro caratteristiche meccaniche (modulo elastico, resistenza a rottura, peso specifico) e alle loro proprietà chimiche ed elettriche. Il rinforzo è costituito, di solito, da fibre di vetro, di carbonio e aramidiche [105].

#### 4.3.1.1. Fibre di Vetro

Le fibre di vetro (borosilicato di alluminio) sono di gran lunga gli elementi di rinforzo più utilizzati e dal più basso costo.

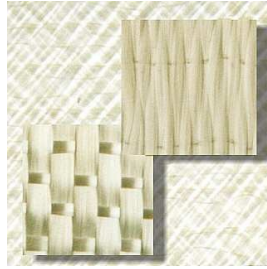


Figura 4-4 Tessuti in fibra di vetro

In tabella 1 sono confrontate le proprietà di alcune fibre utilizzate come rinforzo. Si noti come le fibre di vetro presentino una resistenza a trazione ed un modulo di elasticità minore rispetto alle fibre di carbonio e aramidiche, ma capacità di allungamento e densità maggiori. Il vetro mantiene le sue proprietà meccaniche fino al 50% della sua capacità di resistenza ad una temperatura di 375°C e fino al 25% a 538°C.

Tipo di fibre	Peso specifico	E (GPa)	Resistenza (GPa)	$\sigma$	Deformazione a rottura (%)	Diametro ( $\mu\text{m}$ )	$T_{\text{Max}}$ (°C)
E-glass	2.5-2.6	69-72	1.7-3.5		3	5-25	350
S-glass	2.48	85	4.8		5.3	5-15	300
CarbonHM	1.96	517	1.86		0.38	4	600
Carbon HS	1.8	295	5.6		1.8	5.5	500
Kevlar 49	1.45	135	3		8.1	12	250

Tabella 4-1: Proprietà delle fibre

La fibra di vetro più comunemente utilizzata, nota come E-glass, è costituita da alluminoborosilicato di calcio; presenta bilanciate proprietà meccaniche, ottiche ed elettriche a moderato costo di produzione.

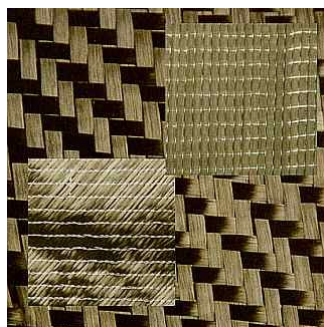
Fibre di vetro ad alte prestazioni commercialmente disponibili sono le S-glass e le S-2; entrambe, rispetto alle E-glass, hanno un contenuto di allumina maggiore, un rapporto resistenza meccanica-peso più elevato, ma sono più costose.

I vantaggi nell'utilizzo delle fibre di vetro come rinforzo nei materiali compositi sono dovuti a: basso costo, elevata resistenza a trazione, buona resistenza chimica, proprietà isolanti, trasparenza alle onde elettromagnetiche. Accanto a tali vantaggi vanno, però, elencati i seguenti svantaggi: basso modulo di elasticità, bassa resistenza a fatica, scarsa adesione alle matrici polimeriche; per limitare quest'ultimo svantaggio è necessario l'impiego di sostanze (Coupling agent) applicate sulla superficie delle fibre per aumentarne la bagnabilità, nonostante il pericolo di assorbire umidità, che può generare tensioni indesiderate. Tuttavia, grazie al loro basso costo e all'elevata versatilità, sono i rinforzi maggiormente utilizzati per applicazioni non strutturali, come l'interno dei velivoli [105].

### 4.3.1.2. Altri tipologie di fibre

#### *Fibre di carbonio*

Le fibre di carbonio sono prodotte industrialmente mediante processi di pirolisi di precursori organici come la poliacrilonitrile; queste fibre possono subire dei trattamenti di grafitizzazione, che ne accrescono molto il modulo elastico, mediante riscaldamento a temperature di circa 2600 °C.



**Figura 4-5 Tessuti in fibra di carbonio**

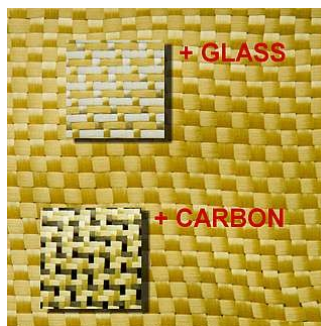
I vantaggi di tali fibre sono: elevato modulo elastico, leggerezza, notevole resistenza a fatica e a compressione, basso coefficiente di dilatazione termica, buona

conducibilità elettrica, inerzia alla corrosione di agenti chimici, una grande resistenza alle elevate temperature (2000°C) in atmosfera non ossidante e una discreta resistenza a medie temperature (400 °C) in atmosfera ossidante.

Gli svantaggi di tali fibre sono: nel prezzo elevato, nella possibilità di corrosione a contatto con metalli, nella sensibilità all'abrasione, nel debole allungamento e nella difficoltà di impregnazione di resine epossidiche (problema non presente se si utilizzano preimpregnati). I materiali compositi costituiti da resine e rinforzi in carbonio presentano, quindi, una eccellente combinazione di basso peso, elevata resistenza meccanica e alta rigidità: proprietà che consentono un loro largo impiego in applicazioni strutturali.

### ***Fibre Aramidiche***

Le fibre aramidiche (Kevlar 29, 49, 149) vengono impiegate per strutture a cui sono richieste prestazioni meccaniche elevate. Infatti, grazie alla combinazione di un basso peso specifico e di un'alta resistenza a trazione, presentano un'elevata resistenza specifica.



**Figura 4-6 Tessuti in fibra aramidica**

Le fibre aramidiche, inoltre sono superiori alle altre sia per quanto riguarda la resistenza all'impatto ed alla propagazione delle cricche che per lo smorzamento delle vibrazioni. Non sono, però, molto resistenti a compressione e per tale motivo sono talvolta accoppiate con altri tipi di fibre, generando i cosiddetti compositi ibridi [105].

### **4.3.2. Matrici**

Commercialmente è disponibile un numero elevato di matrici, in grado di soddisfare i più svariati requisiti richiesti. Nella definizione del materiale da impiegare, è necessario analizzare tutti i fattori relativi alle condizioni di impiego per poter individuare le resine più adatte, per caratteristiche e costo. Generalmente, la matrice non è costituita solo da una resina, ma è un vero e proprio sistema, caratterizzato dalla miscela di più resine, da agenti di polimerizzazione e dalla eventuale presenza di acceleranti e additivi specifici in grado di conferire al materiale proprietà particolari. Una opportuna combinazione di tali costituenti consente, quasi sempre, di produrre materiali "su misura". Le matrici, vengono distinte in due gruppi in base alle differenze di comportamento che presentano al variare della temperatura: le resine termoplastiche e le resine termoindurenti. Le resine termoplastiche, richiedono l'intervento del calore per essere plasmate e dopo il raffreddamento mantengono la forma in cui sono state modellate. Possono essere nuovamente riscaldate e rimodellate in nuove forme un certo numero di volte senza cambiamenti significativi delle loro proprietà. La maggior parte delle resine termoplastiche è costituita da catene principali molto lunghe, formate da atomi di carbonio legati tra di loro covalentemente.

Vengono utilizzate per ottenere, in maniera semplice e veloce, elementi di geometria complessa esposti a bassa temperatura di esercizio.

Le resine termoindurenti una volta reticolate non possono essere più fuse e plasmate mediante fornitura di calore. Esse sono disponibili in forma parzialmente polimerizzata e si presentano liquide o pastose a temperatura ambiente. Per

miscelazione con un opportuno reagente esse reticolano fino a diventare un materiale solido vetroso; la reazione può essere accelerata agendo sulla temperatura. I vantaggi da esse presentati sono diversi: sono caratterizzate da una bassa viscosità allo stato fluido e quindi da una relativa facilità di impregnazione delle fibre, da ottime proprietà adesive, dalla possibilità di avere formulazioni che reticolano a temperatura ambiente, da una buona resistenza agli agenti chimici, dall'assenza di una temperatura di fusione, ecc.

I principali svantaggi sono invece rappresentati dall'ampiezza del campo di temperature di esercizio, limitato superiormente dalla temperatura di transizione vetrosa, dalla modesta tenacità a frattura (comportamento "fragile") e dalla sensibilità all'umidità in fase di applicazione sulla struttura.

Le resine più usate sono le termoindurenti del tipo poliestere ed epossidico; in tabella 2 sono riportate le caratteristiche meccaniche di queste resine.

Resine	$\rho$ (Kg/m)	$\sigma_T$ (MPa)	E(GPa)	Allungamento a rottura%	$\sigma_F$ (MPa)	Tdi esercizio (°C)
PS	1,28	65	2,5	2	35	100-200
Epoxy	1,25	60	2,5	2	60	<100

Tabella 4-2: Proprietà meccaniche delle resine

### *Matrici termoindurenti*

Le matrici polimeriche termoindurenti diventano infusibili e indissolubili dopo essere state sottoposte a reazioni di cura e successivamente raffreddati.

Tale caratteristica deriva dalla formazione a livello molecolare, dopo la cura e il raffreddamento, di un reticolo tridimensionale stabilizzato da forti legami covalenti, i quali rendono irreversibile il processo. Le proprietà della resina curata dipendono da una serie di fattori: la scelta di ciclo di cura, l'azione degli agente indurenti, la presenza di diluenti o additivi.

Una classificazione di tali resine può essere fatta in base al campo di temperatura nelle quali le matrici dovranno lavorare.

- Per  $T < 250^{\circ}\text{C}$  sono utilizzate le resine epossidiche. Queste sono le più importanti, dato che risultano avere proprietà meccaniche migliori di altri polimeri, ottima adesione alle fibre, buona resistenza chimica, basso ritiro alla cura e quindi bassi valori di sollecitazioni residue, associate ad una notevole stabilità termica.
- Per  $150^{\circ}\text{C} < T < 250^{\circ}\text{C}$ , si impiegano le resine fenoliche come le novolacche. Queste ultime risultano le migliori per l'impiego con le fibre di carbonio poiché possiedono buone proprietà meccaniche oltre ad una buona resistenza a temperature elevate. Importanti sono anche le resine poliestere che hanno trovato un'ottima applicazione con le fibre di vetro, presentano un basso costo, un breve tempo di cura e buone proprietà meccaniche.
- Per  $T > 250^{\circ}\text{C}$  si usano polimeri poliammidici

### ***Matrici Termoplastiche***

I limiti delle resine termoindurenti, in particolare la modesta tenacità, le temperature di esercizio piuttosto basse e la tendenza ad assorbire umidità dall'ambiente, hanno portato recentemente allo sviluppo di compositi a matrice termoplastica. Rispetto alle resine termoindurenti, sono mediamente più tenaci e, in alcuni casi, presentano temperature di esercizio più elevate. Sono inoltre caratterizzate da una migliore resistenza nei confronti dei fattori ambientali.

La principale limitazione al loro uso è rappresentata dalla viscosità elevata, che rende problematica l'impregnazione delle fibre e richiede apparecchiature di lavorazione complesse e costose. Per impieghi ad elevata temperatura in ambienti chimicamente aggressivi, sono state sviluppate le resine vinilestere, che, dal punto di



vista applicativo, rappresentano un compromesso tra le prestazioni delle resine poliestere tradizionali e quelle delle resine epossidiche [105].

#### **4.4. Tecnologie di produzione dei materiali compositi**

Le tecnologie di fabbricazione dei materiali compositi non sono adatte per la produzione in grande serie. Per compositi di basse prestazioni si riescono ad avere produttività abbastanza alte fabbricando prodotti con basso contenuto di fibre e bassa capacità di controllo sull'orientazione come ad esempio compositi a fibra corta con orientazione random (ad es. chopped strand e mat). Le tecnologie usate sono elencate a partire da quelle per compositi ad alte prestazioni, e quindi alti costi, per finire con quelle per applicazioni a minore valore aggiunto e prestazioni e quindi minori costi [94]:

- Laminazione in autoclave
- Filament winding
- Resin Transfer Moulding e Pultrusione
- Vacuum bagging and liquid infusion processes
- Compression molding
- Hand lay-up e SMC
- Spray-up e BMC

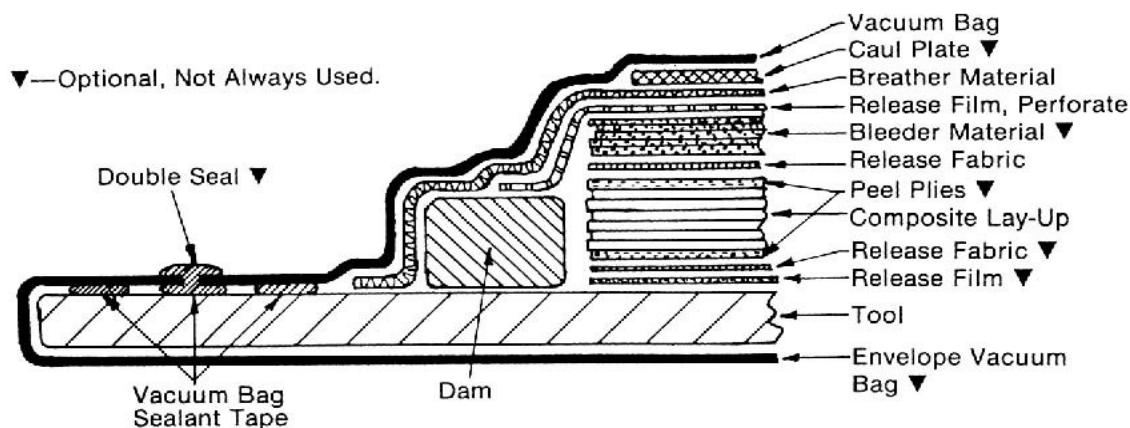
##### **4.4.1. Laminazione in autoclave**

Il processo di laminazione in autoclave viene impiegato quando la capacità produttiva richiesta non è elevata e si desidera un pezzo che sia caratterizzato da un alto contenuto di fibre, proprietà ripetibili e che rispetti le tolleranze dimensionali per consentirne il montaggio con altri componenti. L'autoclave è un forno pressurizzato cilindrico che può raggiungere anche dimensioni elevate, in cui viene controllata la temperatura e la pressione, in modo da portare il composito da uno stadio iniziale, in cui la resina è liquida, ad uno stadio finale, in cui la resina è un

solido vetroso. In tale processo si impiegano i cosiddetti preimpregnati o pre-pregs, ossia lamine costituite da fibre impregnate di resina, dello spessore di qualche decimo di millimetro e della larghezza variabile tra 1.20 e 2.40 metri. Le resine utilizzate devono essere già completa di tutti i loro componenti perché dopo la fase di impregnazione non è possibile aggiungere più nulla, mentre il tipo di rinforzo può essere un tessuto (woven) o unidirezionale. La resina non curata, avendo una viscosità molto alta, conferisce al prepreg una serie di proprietà che ne permettono la stratificazione manuale o automatizzata.

Fase fondamentale per il processo in autoclave è la stratificazione del prepreg nelle dimensioni e nella forma determinate su uno stampo o tool che riproducono la forma del pezzo.

In realtà, però, non si può stratificare sull'attrezzo (semistampo) direttamente il preimpregnato, ma si devono aggiungere numerosi altri materiali ausiliari.



Sul tool di alluminio, acciaio, o, a volte, vetroresina, si dispongono insieme ai vari strati di prepreg numerosi altri strati ausiliari con diverse funzioni. In sintesi, le operazioni per la preparazione del sacco:

- Pulizia (ed eventuali riparazioni) dell'attrezzo dopo avere estratto il pezzo precedente
- Applicazione di un distaccante in tal modo si riduce la rugosità e l'energia superficiale rendendo lo stampo fortemente idrofobico;
- Applicazione di un ulteriore film distaccante (release film o fabric), caratterizzato da diversa porosità per ottenere il flusso di resina desiderato. Si ricordi che le resine epossidiche sono ottimi adesivi!
- Stratificazione (composite lay-up) accompagnato dalla eventuale presenza di "peel plies". Il peel ply si usa per evitare di danneggiare la superficie del composito nelle fasi successive e per modificarne la finitura superficiale in preparazione ad eventuali incollaggi.
- Applicazione del "breather" (respirante), che ha la funzione di garantire la distribuzione del vuoto sull'intero pezzo; è uno strato sempre presente nella stratificazione per il sacco a vuoto;
- Applicazione del "bleeder" (assorbente), che deve assorbire l'eccesso di resina espulso durante la cura dalle facce del laminato. La sua funzione può essere assolta dal breather o da un altro materiale. Se il "breather" e il "bleeder" sono due fogli distinti, dovrà esserci in mezzo un film perforato per favorire il passaggio del vuoto e della resina.
- Applicazione del "vacuum bag", film tipicamente di nylon, dotato di notevole estensibilità e resistenza ad alte temperature. Esso è disposto sul pezzo e sigillato in periferia tramite nastro sigillante (sealant tape).

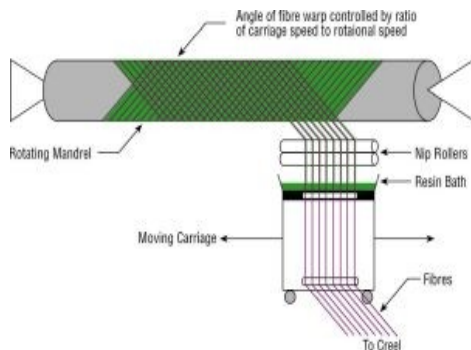
Al termine della stratificazione e della applicazione di altri materiali si applica una valvola da vuoto e si aspira l'aria dall'interno. L'aspirazione dell'aria favorisce una prima estrazione di tutti i volatili (aria e vapori) che già a temperatura ambiente sono presenti. Tale aspirazione dell'aria è fondamentale perché dà anche una prima compattazione (consolidamento) a tutti gli strati con una depressione di 0.7-0.9 bar. Il breather fa sì che il vuoto si propaghi in tutto il pezzo.

Tutte queste operazioni (quelle del sacco, del vuoto, ecc..) sono manuali, al più può essere automatizzata solo l'operazione di stratificazione[94,105].

#### **4.4.2. Filament Winding**

La tecnologia del filament winding è un processo automatizzato di produzione di compositi fibro-rinforzati, che consiste nell'avvolgimento di fasci di fibre, "rovings", impregnati di resina su di un supporto rotante, detto mandrino, la cui forma determina la geometria del composito. Un occhio di deposizione guida le fibre dalla bobina, da cui si srotolano, sul mandrino. In molti casi si avvolgono più fasci di fibre prelevati contemporaneamente da più bobine. Tali fasci sono fatti passare attraverso pettini che li separano e attraverso sistemi che rimuovono l'eventuale resina in eccesso. Il composito viene rimosso dal mandrino dopo che la cura è stata completata.

Il percorso di avvolgimento è determinato dai movimenti relativi dell'occhio di deposizione e del mandrino rotante. Coordinando i due movimenti di traslazione e rotazione, si possono realizzare delle strutture tipicamente assialsimmetriche o comunque superfici convesse con un angolo tra le fibre e l'asse del mandrino che varia a seconda delle due velocità relative: la velocità di rotazione del mandrino e la velocità del carro, che muove avanti e indietro i fili.



**Figura 4-7 Processo di filament winding**

Il filament winding può essere realizzato con avvolgimento wet o dry a seconda se si bagnano le fibre o si usano preimpregnati.

Nell'avvolgimento wet (umido) le fibre, prima di essere deposte, passano attraverso una vaschetta di impregnazione, dove si ricoprono di resina liquida, la cui scelta è limitata a resine poliesteri o epossidiche per applicazioni liquide. L'avvolgimento wet è usato soprattutto per motivi economici, perché consente di risparmiare i costi elevati dei pre-preg. Esso presenta i seguenti svantaggi:

- si ottengono percentuali di fibre minori (non oltre il 55%) rispetto ai compositi realizzati con pre-preg,
- il contenuto di resina nei filamenti non è sempre uniforme,
- la resina può cominciare ad indurire a temperatura ambiente, quindi è necessario un accurato controllo della viscosità,
- la velocità di lavorazione non può essere elevata, perché si deve garantire alla resina un'adeguata impregnazione,
- non si possono usare resine troppo viscosi, a meno che non le si riscaldi, ma ciò aumenta i costi di produzione e può condurre ad un inizio non desiderato della polimerizzazione.

Nell'avvolgimento dry (a secco) si usa il *prepreg* o preimpregnato, che è un nastro con fibre impregnate con una quantità controllata di resina, già sottoposta a parziale polimerizzazione per avere determinate caratteristiche di viscosità. Dopo la deposizione si applica calore per terminare la cura. Il rotolo di pre-preg non è lo

stesso usato per le tecnologie di laminazione in autoclave. Infatti, la resina può essere meno viscosa in quanto l'adesione tra gli strati è assicurata dalla tensione di avvolgimento. L'avvolgimento dry presenta i seguenti vantaggi rispetto all'avvolgimento ad umido:

- Permette un controllo preciso della percentuale di resina, che rimane costante durante tutto l'avvolgimento e può essere inferiore rispetto a quella ottenibile con avvolgimento wet,
- Consente una maggiore facilità di preparazione del composito ed una maggiore automazione del processo, limitando al minimo il lavoro manuale e la sorveglianza,
- Permette di lavorare alla massima velocità consentita alla macchina, in quanto non ci sono problemi di bagnabilità delle fibre,
- Diminuisce gli slittamenti, consentendo di avvolgere su curvature maggiori e quindi su una maggiore quantità di forme,
- Diminuisce lo *squeeze*, ossia lo strizzamento della resina, che in genere si riduce nelle zone a curvatura maggiore,
- Consente di utilizzare tutti i tipi di resine, anche quelle troppo viscosi che richiedono l'ausilio di diluenti, i quali sono addizionati senza problemi in fase di preimpregnazione ed invece difficilmente in fase di avvolgimento, consente infine un controllo più efficiente delle proprietà del prodotto finito, un sensibile miglioramento dell'omogeneità del materiale ed un aumento della ripetibilità delle prestazioni [94,105]

### 4.4.3. La Pultrusione

Il termine pultrusione deriva dall'inglese pultrusion pull+extrusion: combina i processi noti come estrusione e trafilatura. Essa consente di realizzare in modo quasi automatizzato componenti con un elevato contenuto di fibre (fino al 60% in volume).

La macchina di pultrusione preleva le fibre dalla cantra (attrezzatura che sostiene le bobine e le svolge con svolgimento interno o esterno), le impregna di resina (tipicamente in una vaschetta che funziona come nel filament winding e può essere riscaldata opportunamente per regolare la viscosità della resina), le fa passare attraverso un pettine con funzione di guida e poi attraverso un preformer, che è una filiera non riscaldata, dove le fibre impregnate sono schiacciate e compattate assumendo la forma del profilato desiderato. Talvolta, il preformer può mancare. Le fibre impregnate vengono quindi inviate in un forno-trafila (curing die) riscaldato, che ha la forma della sezione del prodotto finale. Pertanto, il die ha la duplice funzione di formare il pultruso e farlo curare. Dal die esce il profilato rigido, in cui la resina ha reticolato.

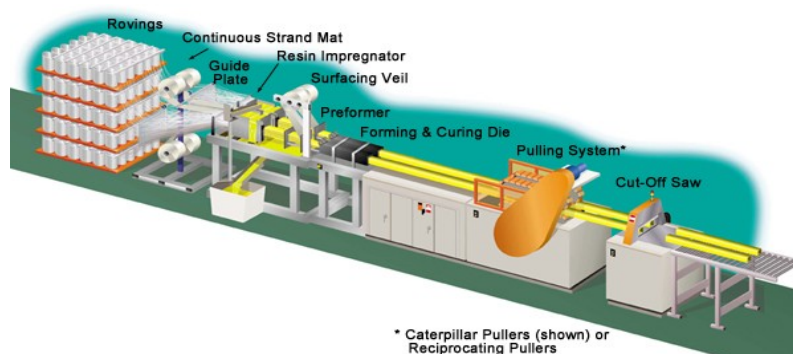
All'uscita dalla trafilatura di cura ci sono il sistema di trazione, che trascina il profilato e quello di taglio, che consente di ottenere le lunghezze desiderate. Il sistema di tiro è abbastanza lontano dal die, in modo che il pultruso afferrato abbia avuto il tempo di raffreddarsi e sia vetroso quando è ammorsato.

Tutto il sistema è basato sull'equilibrio tra la velocità di trazione del traino ed i tempi di indurimento conferiti dal materiale:

- se la catalisi è troppo veloce, il materiale indurisce dentro il die, che quindi si blocca,
- se la catalisi è troppo lenta, all'uscita dal forno e in fase di traino il materiale è parzialmente gelificato, perciò l'applicazione della trazione può comportare danni al profilato.

Il profilato può essere prodotto alla velocità di 15-60 m/h secondo lo spessore e il tipo di resina, che ne limitano il tempo di cura.

Anche se la percentuale di fibre è elevata, il pultruso ottenuto ha un alto contenuto di vuoti all'interno. Per riempire tali vuoti si introducono filler espandenti nella resina.



**Figura 4-8 Processo di Pultrusione**

La pultrusione è un processo automatico e continuo che consente di ottenere materiali plastici rinforzati da fibre sotto forma di profilati strutturali, travi, canali, tubi, condotti. Molto spesso i profilati sono usati nell'ingegneria civile ed anche per strutture in zone marine per la loro resistenza a corrosione [94,105].

Limitazioni:

- Fabbricazioni di profilati a sezione costante
- Compositi unidirezionali con fibre allineate nella direzione di tiro (salvo ventagli strati di mat in superficie)

Vantaggi:

- Contenuto di fibre molto elevato (anche >60% in volume)
- Elevata produzione

#### **4.5. Tecnologie di stampaggio per iniezione di resina**

Le tecnologie di processo per iniezione di resina sono caratterizzate dal fatto che per ottenere la forma desiderata necessitano di uno stampo e controstampo, oppure alcune varianti al processo si diversificano dalla presenza del solo stampo. L'iniezione di resina avviene comunque in un sistema chiuso, perché al posto del controstampo vi è una membrana, nello specifico un sacco, che non permette la



fuoriuscita della resina. Di seguito si riportano in dettaglio le descrizioni dei processi utilizzati per le matrici termoindurenti.

#### **4.5.1. Descrizione del processo R.T.M.**

Il processo R.T.M. è senza dubbio uno dei processi più attrattivi ed efficienti per la produzione di materiali compositi a matrice polimerica ad alte prestazioni ed a bassi costi di manifattura. Tale processo a stampo chiuso consiste nell'iniezione di una resina polimerica termoindurente nella cavità tra stampo e controstampo in cui è stata precedentemente disposta una preforma di fibre; quest'ultima precedentemente assemblata, a partire da fibre secche, in tessuti di differente geometria e complessità. Stampo e controstampo sono ammorsati per applicazione di una certa pressione e la cavità tra i due ha la forma del componente da produrre. I tipi di rinforzo possono essere posizionati nello stampo e "preformati" nell'appropriata stratificazione e forma, legati chimicamente o meccanicamente per mantenere una certa stabilità e posizionati nello stampo come unità singole o multiple. La scelta del materiale costituente le fibre e della geometria con cui queste vengono tessute, incide fortemente sulle proprietà del pezzo finito (in particolare su quelle meccaniche) nonché sui costi del prodotto; la geometria della preforma determina il valore di un parametro di notevole importanza: la permeabilità a cui è strettamente legato il tempo di infiltrazione.

Le resine comunemente impiegate in questo processo sono essenzialmente caratterizzate da una bassa viscosità (50-500cps) in modo da non indurre spostamenti della preforma durante la fase di riempimento; ovviamente il valore di viscosità deve essere comunque tale da garantire la perfetta impregnazione delle fibre secche.

Si ha iniezione o trasferimento di resina a seconda se essa fluisce per l'applicazione di pressione o per aspirazione dovuta al vuoto nella cavità tra stampo e controstampo. L'iniezione o il trasferimento di resina continuano fino a quando il

rinforzo risulta tutto impregnato; il composito rimane nello stampo durante la cura della resina ed è estratto solo dopo la completa polimerizzazione della matrice. Le fasi del processo di RTM sono riportate in Figura 4.9.

La resina e l'iniziatore o indurente (rispettivamente, a seconda che si tratti di poliestere insature o epossidiche), provenienti da due linee separate, sono prima miscelate nel mixer e poi iniettate o trasferite nello stampo. Dall'unico punto di iniezione la resina fluisce in tutto lo stampo, quindi deve avere una bassa viscosità per "bagnare" il rinforzo onde evitare la presenza di zone di fibre non impregnate che riducono drasticamente le prestazioni del composito.

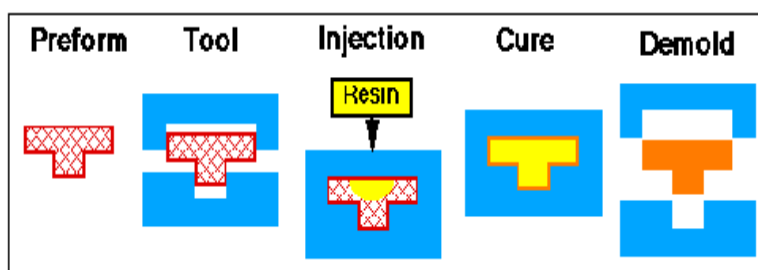


Figura 4-9 Stadi del processo RTM

In Figura 4.10 è riportato uno schema dettagliato dello stampo in quanto le caratteristiche costruttive di quest'ultimo rappresentano un altro aspetto di notevole importanza. In particolare il numero e la posizione dei punti di iniezione e di ventilazione costituiscono parametri cruciali che andrebbero ottimizzati in relazione alle caratteristiche chemoreologiche della resina e geometriche della preforma. Da non trascurare è poi la scelta del materiale e degli spessori dello stampo, queste caratteristiche determinano l'inerzia termica ed il coefficiente di dilatazione dello stampo che intervengono sulla attivazione della reazione e su possibili fenomeni di ritiro durante il raffreddamento del pezzo. Le variabili di controllo del processo sono la pressione e la temperatura di iniezione della resina nonché la temperatura dello stampo. Queste variabili, interagendo con le caratteristiche costruttive dello

stampo, con quelle geometriche della preforma e con quelle chimico-fisiche della resina, determinano la durata della fase di riempimento e della successiva fase di cura della resina.

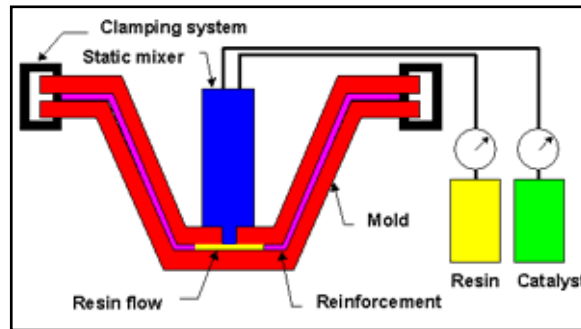


Figura 4-10 Schema dello stampo

Un aspetto cruciale dell'intero ciclo di produzione è la perfetta impregnazione della fibra prima che la reazione di cura abbia inizio; la reazione di cura è infatti accompagnata da un aumento della viscosità della resina, ciò può impedire la completa impregnazione del mezzo poroso a discapito delle proprietà meccaniche e della qualità generale del prodotto finito. L'ottenimento di prodotti di elevata qualità è possibile solo scegliendo opportunamente le variabili di processo, in quest'ottica la conoscenza delle caratteristiche dei materiali utilizzati, quali fibra e matrice accuratamente descritti nei precedenti capitoli, risulta di fondamentale importanza.

La tecnologia RTM è stata sviluppata a partire dal Reactive Injection Moulding che è lo stampaggio reattivo dei termoplastici, nato prima per poliuretani e poi applicato al nylon ed ampiamente utilizzato nelle schiume. Si possono realizzare strutture sandwich ed introdurre nelle strutture non solo fibre, ma anche delle anime o distanziatori, detti core. Il RTM è una tecnologia di produzione di materiali compositi a stampo chiuso "liquid moulding". Rispetto allo stampaggio a iniezione e stampaggio a compressione, il RTM presenta pressioni di iniezione più basse, che possono variare dalla sola applicazione del vuoto fino al massimo ad 8 bar.

Pressioni troppo elevate causano velocità di flusso elevate che trascinerebbero le fibre o la preforma, spostandola dalla zona dove è necessario che ci sia il rinforzo. Inoltre, rispetto alle altre tecnologie liquid molding consente di produrre anche grandi parti con ottime proprietà meccaniche e a costi meno elevati.

	<b>Injection Molding</b>	<b>Compression Molding</b>	<b>Resin Transfer Molding</b>
<b>Process Operation</b>			
<b>Annual Production</b>	30000 / press	25000 / press	5000 - 10000 / press
<b>Fixed Assets</b>	High	High	Moderate
<b>Skill Dependency</b>	Lowest	Very low	Considerable
<b>Product</b>			
<b>Complexity</b>	Greatest	Moderate	Limited by preform
<b>Size</b>	Smaller parts	Large parts	Large parts
<b>Surface Appearance</b>	Very good	Very good	Gel-coated
<b>Strength</b>	Moderate	Very good	Very good
<b>Mold</b>			
<b>Initial Cost</b>	Very high	Very high	Moderate

Tabella 4-3: Comparazioni tra le diverse tecnologie

Il RTM sta diventando una tecnologia comune e molto usata per la produzione di compositi fibro-rinforzati ad alte prestazioni. In molti casi rappresenta l'unica tecnica in grado di produrre strutture complesse altrimenti prodotte per hand lay-up. Pertanto, il RTM trova applicazione non solo nel settore aerospaziale ma anche in quello automobilistico [94,105].

#### 4.5.2. Varianti del processo RTM

Col nome di RTM si indica una famiglia di tecniche che presentano alcune varianti rispetto al processo di base appena descritto. Le più importanti varianti nell'”alphabet soup” delle tecnologie RTM sono:

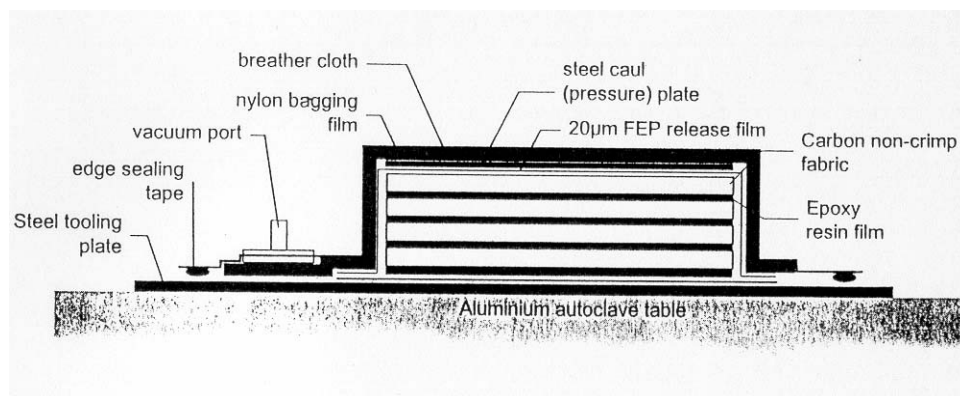
- RFI, Resin Film Infusion, in cui un film o un foglio di resina è alternato con fibre secche in uno stampo per autoclave;

- TERTM, Thermal Expansion RTM, in cui l'iniezione della resina avviene in preforme contenenti un'anima e dopo l'iniezione, un successivo riscaldamento fa espandere l'anima e genera una forza in grado di compattare e consolidare il laminato;
- VART, Vacuum Assisted RTM, in cui si applica il vuoto per degasare la preforma e aumentare la differenza di pressione;
- SCRIMP, Seeman's Composite Resin Infusion Molding Process, tecnologia simile al VARTM in cui si utilizzano dei mezzi di distribuzione della resina brevettati dalla Seeman's Composite, che garantiscono una rapida ed omogenea impregnazione del rinforzo.

#### 4.5.2.1. RFI (Resin Film Infusion )

Il processo di produzione RFI costituisce una valida alternativa al processo di RTM in termini di costi ma anche di proprietà dei prodotti.

In questo processo la resina pre-catalizzata ad alta viscosità, sotto forma di film o fogli che a temperatura ambiente sono semi-solidi, viene collocata sulla base di uno stampo aperto direttamente a contatto con la preforma di fibre secche (Figura 4.11). Si utilizza un solo stampo ed il controstampo è sostituito da un sacco: il tutto viene inserito all'interno di tale sacco, preparato opportunamente, a cui viene applicato il vuoto. Il vuoto ha il duplice effetto di aspirare sia l'aria intrappolata tra gli strati alternati di rinforzo sia la resina, che, grazie all'applicazione di calore, ha una viscosità molto ridotta e può fluire impregnando il rinforzo. La temperatura applicata deve consentire dapprima la riduzione di viscosità della resina e poi la cura della resina stessa.



**Figura 4-11** Disposizione della resina e delle fibre nel processo RFI

Il sacco viene poi sottoposto ad un ciclo termico e di pressione; i cicli vengono impostati in modo da attivare la reazione di cura solo dopo la completa impregnazione della preforma. L'applicazione del vuoto è fondamentale per la compattazione della preforma e per facilitare l'impregnazione della stessa; la presenza del vuoto inoltre, riducendo la porosità all'interno del pezzo, consente generalmente la produzione di manufatti con proprietà meccaniche migliori. L'idea innovativa del RFI consiste nell'applicare la resina su tutta la superficie della preforma e di farla fluire attraverso lo spessore, facendole compiere un cammino molto ridotto e semplice rispetto al percorso di impregnazione nel RTM tradizionale. In questo modo, in un solo step possono essere impregnati molti strati di rinforzo con uno spessore anche elevato che con altre tecniche di produzione dovrebbero essere laminati strato per strato.

Un fattore critico per il Resin Film Infusion consiste nell'applicare una temperatura tale da ridurre sufficientemente la viscosità della resina prima che questa reagisca, ossia prima che gli effetti di crescita del peso molecolare diventino significativi, altrimenti l'impregnazione non è completa.

Poiché il percorso di infusione è breve, si possono usare resine ad elevato peso molecolare, maggiore rispetto a quello di altre resine usate nelle esistenti tecniche di

infusione, cosicché le proprietà meccaniche nel composito finale sono simili a quelle che si hanno col prepreg.

Il RFI consente di ottenere un elevato contenuto di fibre e quindi componenti di elevate prestazioni, ma presenta ancora costi di produzione elevati.

I vantaggi di tale processo sono:

- alto volume di fibre con basso contenuto di vuoti,
- uniforme distribuzione di resina,
- brevi tempi di ciclo,
- buona sicurezza e pulizia dell'impianto, come quando si usa il prepreg,
- alte proprietà meccaniche della resina grazie allo stato solido iniziale del polimero e alla elevata temperatura di cura,
- costi minori del prepreg, con cui ha molti vantaggi in comune, tra cui l'eliminazione dei punti di ingresso della resina e uscita d'aria e del controllo del fronte di flusso della resina.

#### **4.5.2.2. VIP (Vacuum Infusion Process)**

Il Vacuum Infusion Process (Figura 4.12) è una tecnologia più economica rispetto al RTM tradizionale perché si utilizza solo uno stampo, risparmiando sulla costruzione del controstampo. Dopo il posizionamento del rinforzo e del sacco da vuoto si applica il vuoto che estrae l'aria e contemporaneamente fornisce la driving force per il pompaggio della resina. Pertanto, la resina non è iniettata ma aspirata per effetto del vuoto applicato.

Questa variante consente di ottenere due vantaggi rispetto al Resin Transfer Molding. Il primo consiste nel degasaggio della preforma con conseguente riduzione del contenuto di vuoti nel composito. Il secondo consiste nella possibilità di sfruttare la differenza di pressione (0.8-0.9 bar) tra il vuoto e la pressione atmosferica alla quale si trova la resina.

Grazie al vuoto la permeabilità delle fibre è alta e spesso si usa uno strato particolare, detto “resin distribution fabric”, molto poroso, che riesce ad accelerare la distribuzione della resina in tutto lo stampo. Il VIP è un processo non molto veloce mediante il quale si realizza un’impregnazione valida ed un composito a maggior contenuto di fibre.

Poiché non si usano grosse pressioni, ma si sfrutta la depressione causata dal vuoto, gli stampi possono essere anche in resina epossidica. L’uso di uno stampo in materiale polimerico condiziona le pressioni d’iniezione, che devono rimanere basse, implicando riempimenti lenti, ed anche la scelta della resina. Quest’ultima deve rimanere a bassa viscosità per tempi di riempimento dello stampo maggiori rispetto al caso di stampi metallici e deve avere una reazione di cura lenta in modo che il calore sviluppato sia rilasciato lentamente senza surriscaldare e danneggiare lo stampo [95,96].

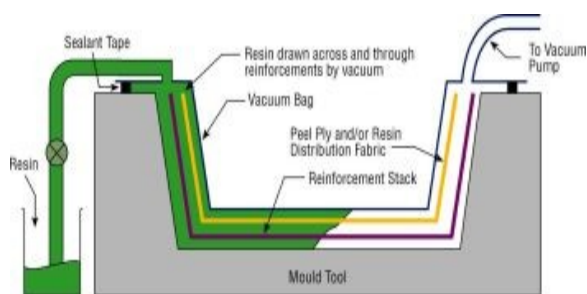


Figura 4-12 Disposizione degli elementi del VIP

#### 4.5.2.3. SCRIMP (Seeman’s Composite Resin Infusion Molding Process)

Lo SCRIMP (Figura 4.13) è una nuova variante (brevettata dalla Seeman’s Composite) del RTM adatta per una rapida infusione di resina in componenti molto grandi. Si utilizza un solo stampo ed un sacco da vuoto come controstampo. Il rinforzo ed il core sono posizionati sullo stampo insieme con i mezzi di distribuzione della resina, che distribuiscono la resina attraverso l’intera area



superficiale del rinforzo, consentendo al liquido di infiltrarsi attraverso lo spessore con la sola assistenza del vuoto.

I mezzi di distribuzione della resina sono fondamentali per la buona riuscita del composito in quanto con la loro superficie ad elevata permeabilità consentono un rapido flusso di resina attraverso lo spessore. Essendo permeabili all'aria, sono dei mezzi "traspiranti" che diffondono sia il vuoto sia la resina e agiscono da membrana flessibile compattando il rinforzo per azione del vuoto. Ciò aiuta a raggiungere un'elevata percentuale di fibre.

I mezzi di distribuzione della resina sono brevettati e differenziano questa tecnologia dal VARTM. Essi consistono in un tessuto a maglia lavorata contenente un network che presenta canali di distribuzione della resina su entrambi i lati, cosicché l'impregnazione è raggiunta molto velocemente.

La resina non è iniettata ma aspirata per effetto del vuoto applicato. Pertanto, la velocità con cui polimerizza la resina rappresenta un fattore limitante in quanto il tempo di gelo deve essere ovviamente molto superiore al tempo impiegato dalla resina per riempire lo stampo.

Uno dei grossi vantaggi di questa tecnologia è la sua facilità di applicazione su strutture molto grandi grazie ai ridotti tempi di processo dovuti alla bontà dei mezzi di distribuzione della resina. Pertanto, grossi componenti quali barche, carrozze di locomotive, bus e persino parti di ponti possono essere prodotti con questa tecnologia.

Questa tecnologia è semiartigianale e presenta un controllo del vuoto ed un controllo della pressione sulle fibre.

Nel composito finale non si ha aria inglobata ed inoltre anche la resistenza al taglio interlaminare è abbastanza buona [94].

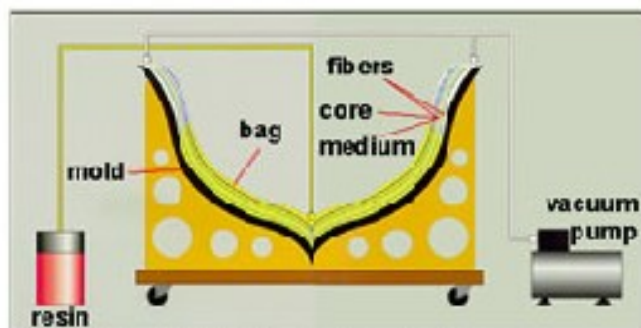


Figura 4-13 Processo di Produzione SCRIMP

#### 4.5.2.4. **FASTRAC (The Fast Remotely Actuated Resin Channeling Process) e nuovi metodi d'infusione**

Il principale vantaggio dello stampaggio di resina mediante tecnologia assistita da vuoto (VARTM) è il basso costo offrendo prodotti di buona qualità. Il Vacuum assisted resin transfer moulding (VARTM) ha dato luogo a diverse varianti, il più noto dei quali è lo “SCRIMP” un processo sviluppato da Seeman Composite’s. La figura 4.14 mostra la quantità di rifiuti di consumo che è generato da un processo tipico SCRIMP, il tessuto distaccante( peel ply), il distributore di flusso ( Resin saturated distribution media) e il sacco ( vacuum bag) devono essere scartati dopo un singolo uso. Questo comporta che i costi di produzione sono sovraccaricati dal fatto che i materiali una volta utilizzati non possono essere impiegati per nuovi cicli di lavorazione.

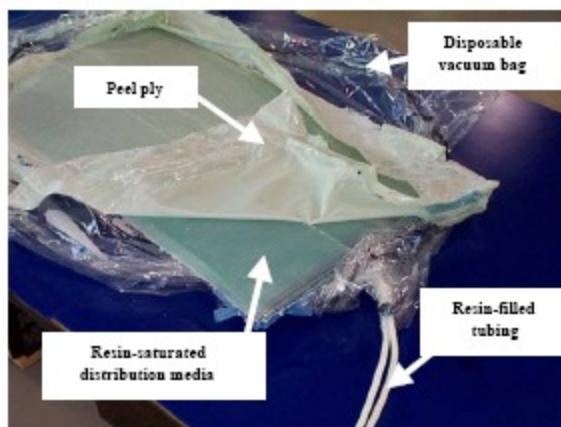
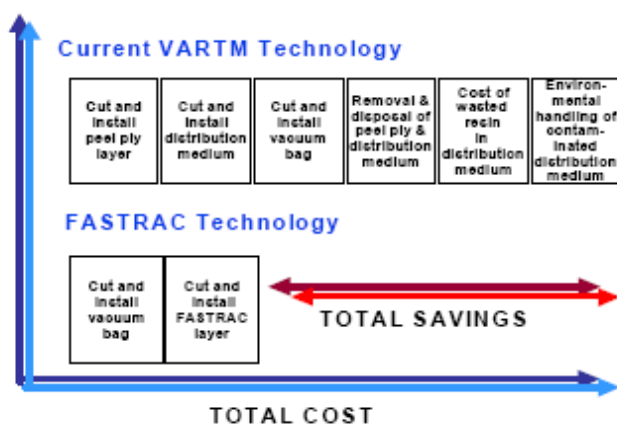


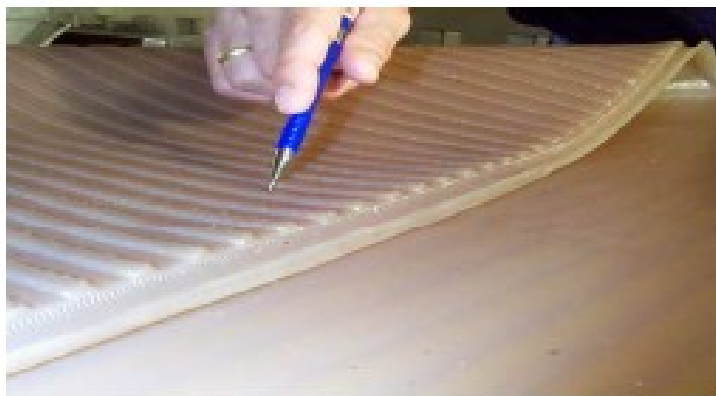
Figura 4-14 Rifiuti prodotti da un processo tradizionale VARTM per la realizzazione di un pannello piano

Per eliminare la quantità di materiale di rifiuto sono state sviluppate delle nuove tecnologie d'infusione. In figura 4.15 si riporta un confronto tra la tecnologia standard d'infusione assistita da vuoto e il metodo FASTRAC (brevettata da Nicolas Vernin, Mourad Chohra, Suresh Advani e Justin Alms). L'eliminazione del distributore di flusso e del peel ply comporta in ambiente di produzione reale un notevole risparmio economico e una più automazione del processo in contrapposizione all'alta modalità e intensità di lavoro di un "prototipo" realizzato mediante VARTM.



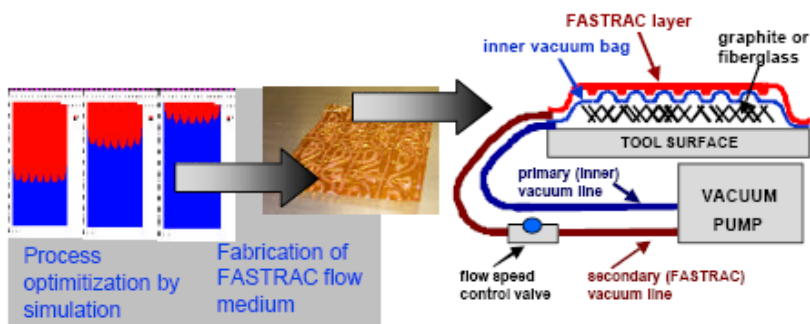
**Figura 4-15 Confronto risparmi sui costi**

Per eliminare i materiali usa e getta durante un processo d'infusione, il metodo FASTRAC ha introdotto un sistema semi rigido stampato che presenta dei canali preferenziali come mostra la figura 4.16.



**Figura 4-16 Dettagli dei canali di un sacco riutilizzabile FASTRAC**

Il sistema riportato nella figura 4.16 viene posizionato su una prima camera costituita da un sacco da vuoto non riutilizzabile soggetta ad una pressione. I canali, del sistema FASTRAC, sono posti sotto vuoto per separare il sacco dal tessuto di rinforzo. Lo spazio tra il film e il tessuto agisce come il distributore di flusso del processo SCRIMP. I canali per la loro geometria stabiliscono un percorso di flusso e una direzione di scorrimento preferenziali che, se non orientato con attenzione, possono potenzialmente indurre la resina a bloccarsi. Questa problema sorge soprattutto quando il pezzo da realizzare non è una superficie semplice e relativamente piana. Per ovviare a questo inconveniente sono stati studiati e realizzati dei canali diversi che permettono, durante il processo d'infusione, il riempimento delle preforme aventi geometrie complesse.



**Figura 4-17 Processo di ottimizzazione mediante simulazione**

Un'evoluzione di questo metodo consiste nella camera che funge da distributore di flusso (FCC). Il processo FCC si basa su una tecnica di lavorazione standard VARTM dove una preforma è appoggiata su un piatto rigido. Viene applicato il vuoto, il sacco si compatta comprimendo il tessuto. Prima di inserire la resina viene posta sopra il sacco una camera rigida e viene applicato un vuoto più spinto rispetto a quello della camera inferiore. Questo vuoto più spinto solleva il sacco dalla camera inferiore e a partire dalla preforma crea una camera vuota. Iniziativa la fase d'infusione, la resina scorre nello spazio vuoto senza impedimenti. Una volta che la resina è stata introdotta il vuoto all'interno della camera rigida viene rilasciato e la pressione atmosferica spinge la resina all'interno delle fibre. Il metodo FCC è unico e presenta vantaggi e svantaggi rispetto agli altri metodi. È molto simile al metodo FASTRAC perché utilizza una camera rigida e il vuoto per creare delle camere che accelerano il flusso di resina e riducono i tempi d'ignizione. Il costo di attuazione della FCC è inferiore rispetto al FASTRAC perché non richiede di un sistema semi rigido con i canali [97-99].



# Capitolo 5

## 5. Manifattura Materiali Compositi

### 5.1. Introduzione

Il lavoro di tesi è proseguito con la realizzazione di pannelli in composito utilizzando come matrice la resina termoindurente UPR , i ritardanti di fiamma studiati e come rinforzo fibre di vetro. In prima analisi si è rivolta l'attenzione alla messa a punto del processo produttivo d'infusione denominato VIP. In seconda analisi, si è provveduto allo sviluppo di una nuova tecnologia d'infusione denominata Pulse Infusion. Per semplicità operativa., la tecnologia Pulse Infusion è stata messa a punto utilizzando una resina epossidica bi componente , caratterizzata da una bassa viscosità a temperatura ambiente e un rinforzo di vetro. In un secondo momento, sono stati realizzati pannelli in composito carichi con l'agente antifiamma al 35% mediante la tecnologia Pulse Infusion.

### 5.2. VIP (Vacuum Infusion Process)

Il Vacuum Infusion Process è una tecnologia più economica rispetto al RTM tradizionale perché si utilizza solo uno stampo, risparmiando sulla costruzione del controstampo. Dopo il posizionamento del rinforzo, di un “pacchetto di distribuzione” e del sacco da vuoto, si applica il vuoto che estrae l'aria e contemporaneamente fornisce la driving force per il pompaggio della resina. Pertanto, la resina non è iniettata, ma aspirata per effetto del vuoto applicato. Questa variante consente di ottenere due vantaggi rispetto al Resin Transfer Moulding. Il primo consiste nel degasaggio della preforma con conseguente

riduzione del contenuto di vuoti nel composito. Il secondo consiste nella possibilità di sfruttare la differenza di pressione (0.8-0.9 bar) tra il vuoto e la pressione atmosferica alla quale si trova la resina.

In questo processo si ricorre all'utilizzo di uno strato particolare, detto "resin distribution fabric", a trama larga, che riesce a guidare la distribuzione della resina in tutto lo stampo. Come descritto nel paragrafo 4.5.2.2. il VIP è un processo non molto veloce mediante il quale si realizza un'impregnazione valida ed un composito a maggior contenuto di fibre. In particolare per riuscire ad ottenere un vuoto spinto, si utilizza spesso L'AIRWEAVE® Super, un tessuto in fibre di vetro che funziona da breather e da bleeder. In prima analisi per acquisire le conoscenze necessarie per realizzare manufatti in composito, sono stati realizzati dei pannelli utilizzando la tecnologia standard d'infusione assistita da vuoto. Durante la fase di processo si è riscontrato spesso alcuni inconvenienti quali ad esempio presenza di aria all'interno del sacco, zone secche nella preforma, tempi d'infusione lunghi per la mancanza di forza spingente che permette l'avanzamento del fronte di resina. Per ovviare a tali problemi sono state apportate delle modifiche al sistema standard, di seguito vengono elencati i prodotti utilizzati per la realizzazione del sacco e le caratteristiche in oggetto:

- Il distaccante è il LOCTITE® FREWAX FREKOTE®, un liquido a base di polimeri che combina i vantaggi di una cera facilmente applicabile con le prestazioni di distaccanti multipli. Aderisce alla superficie dello stampo creando una barriera di distacco semi-permanente tra il composito o lo strumento in metallo e le parti stampate. Viene passato ed asciugato manualmente sulla piastra.
- Il RELEASE EASE 234TFP, un sottile foglio tipo teflonato di colore marroncino prodotto dalla Airtech, funge da peel ply e da release film; è posto a diretto contatto con le fibre.



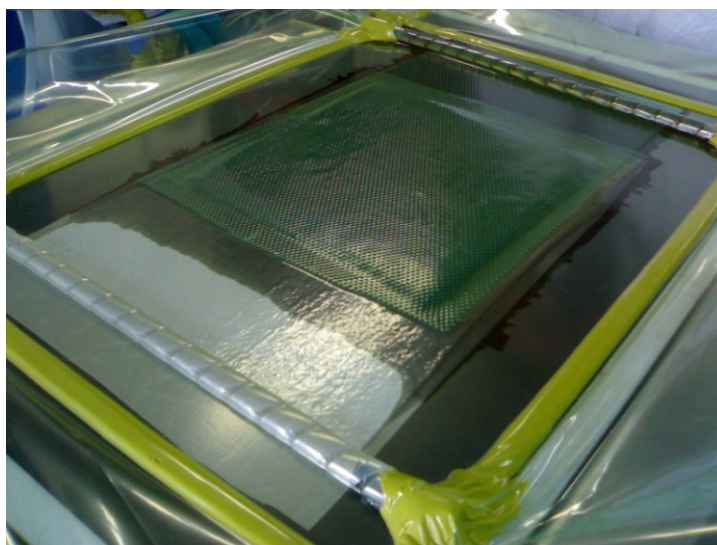
- COMPOFLEX<sup>®</sup>150 che funge da breather e bleeder, un film di materiale microporoso traspirante che per di più agevola il peeling e riduce l'ammontare di polveri di resina che si disperdono nell'ambiente.
- GREEN FLOW ovvero un distributore di flusso orientato a  $\pm 45^\circ$  che ha la funzione di direzionare e soprattutto di agevolare il flusso di resina.
- Il nastro sigillante GS AT200Y, una gomma sintetica, che rammollisce alle temperature di processo in modo da consentire la perfetta adesione del sacco alla piastra garantendo il mantenimento del vuoto. Viene posto, infatti, anche in tutte quelle zone dove c'è rischio di penetrazione di aria come nei pressi dei tubi, di aspirazione e di iniezione;
- Tubo di iniezione e di aspirazione all'interno del sacco in rame
- Il sacco in NYLON che serve per poter realizzare il processo in questione.

La procedura è la seguente:

Dopo aver eseguito la pulizia della piastra mediante acetone, viene realizzata una cornice che verrà poi sostituita con il tacky tape. Il primo passo consiste nel passaggio del distaccante sulla piastra, esso è strofinato per almeno 3 volte. Una volta che il distaccante si è asciugato, si passa alla costruzione del sacco, per far ciò si utilizza una striscia di tacky tape, il quale viene posto lungo i bordi della piastra. I tubi d'aspirazione e d'iniezione sono tubi a spirale di materiale polimerico che consentono una uniforme distribuzione di vuoto e immissione di resina lungo tutta la larghezza del sacco. All'estremità delle spirali vi sono dei tubi benzina connessi direttamente all'interno del sacco, evitando così perdite d'aria.

Per questo tipo di procedura viene utilizzato un reattore a flangie che contiene la resina per l'iniezione, e dal lato dell' aspirazione vi è un regolatore di vuoto collegato alla pompa che permette, oltre al recupero della resina in eccesso, di poter regolare le pressioni in gioco nella fase di aspirazione. Una volta realizzata la struttura del sacco si procede al posizionamento della preforma, dopo di che, su di essa, viene posto il peel ply, il Comploflex e il distributore di flusso. Come si vede in figura 5.1,

il pacchetto di distribuzione non è simmetrico rispetto alla preforma. Infatti, il peel ply ed il compoflex vengono posizionati dall'inizio della preforma fino al tubo d'aspirazione, mentre la rete di distribuzione viene messa dal tubo d'iniezione fino alla fine della preforma. Per finire si procede al posizionamento del foglio di nylon per la chiusura del sacco, esso è fermato su un lato della cornice e accompagnato lungo tutto il profilo seguendo le ondulazioni dovute alla presenza dei tubi in quanto, pur venendosi a formare delle piccole pieghe in fase di aspirazione, queste non influiscono sul risultato perché il punto critico di questo processo è, non la perfezione della stesura del sacco, ma la tenuta del vuoto.



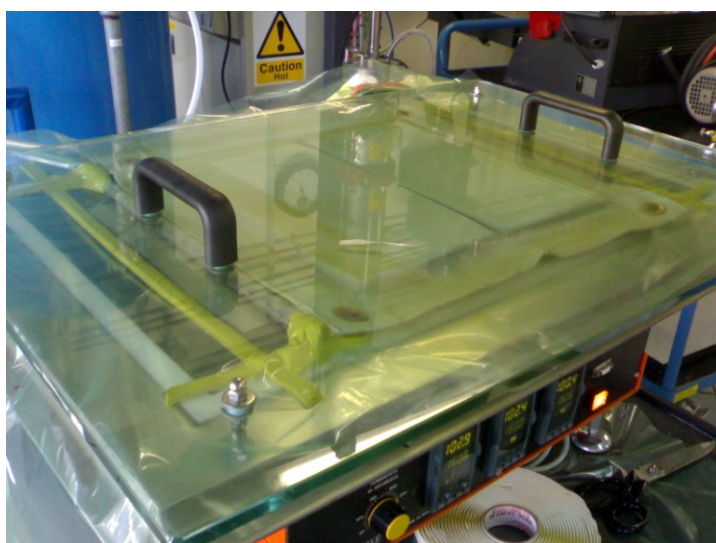
**Figura 5-1 Realizzazione del sacco mediante VIP**

In questa fase con il processo VIP, sono stati realizzati dei pannelli in composito, impiegando come matrice la resina poliestere insatura Q6530 dell'Ashland, caratterizzata nelle precedenti attività, e rinforzi di vetro. È stato scelto un tessuto unidirezionale di grammatura  $600 \text{ g/m}^2$  della Chomarat.

Con questo termine, che si abbrevia con la sigla UD, vengono indicati tutti i tessuti che non sono bilanciati, ossia quelli che hanno la prevalenza delle fibre orientate in una direzione, generalmente in ordito.

Una volta catalizzata la resina con l'1% di perossido (MEKP), effettuando una miscelazione manuale del batch per circa 90 secondi, si è degasato la miscela per circa 5 minuti, e si è proceduto all'infusione nei tempi definiti dalla cinetica di reticolazione. Il tutto è svolto a temperatura ambiente ed è seguito da un processo di cura, tipico di questa resina, a 85°C per 45 min.

Al fine di evitare shock termici e di conseguenza tensioni all'interno del pezzo, durante la cura e poi durante il raffreddamento si è provveduto a coprire il sacco con un mantello termico (Fig.5.2).



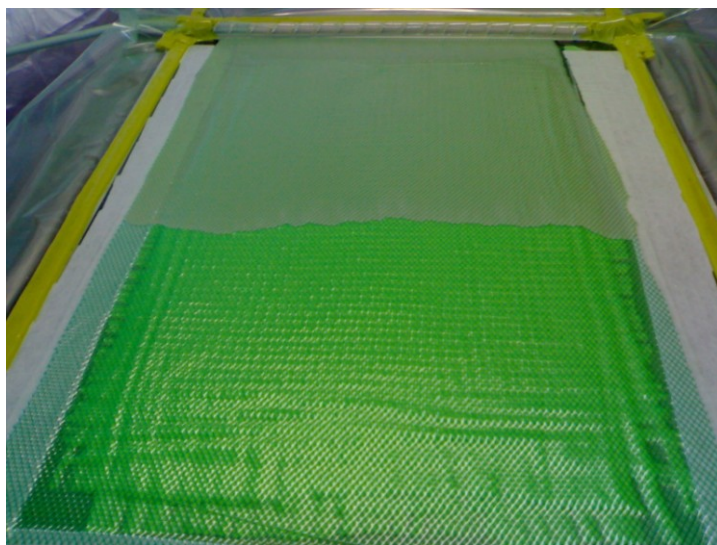
**Figura 5-2 Mantello termico**

La produzione di pannelli in materiale composito ha permesso di ricavare provini di piccole dimensioni 100 x 100 mm da sottoporre a prove al fuoco in posizione orizzontale mediante cono calorimetrico.

### **5.3. VIP (Vacuum Infusion Process) per le resine caricate con gli agenti antifiama**

La conoscenza del comportamento reologico di una resina termoindurente in funzione del tempo, della temperatura e della conversione chimica è di fondamentale importanza per la buona riuscita del processo di manifattura di un elemento in materiale composito mediante tecnologie di infusione. La viscosità, infatti, è uno dei parametri che influenza maggiormente la velocità di avanzamento della resina durante l'impregnazione del rinforzo e determina la possibilità di riempire completamente tutto lo stampo.

Sono state eseguite delle prove in condizioni isoterme a temperatura ambiente con reometro Anton Paar a controllo di sforzo, impostato con una frequenza costante di 1 Hz. Dai risultati ottenuti si evince che per l'Ammonio Polifosfato si ha una variazione della viscosità di due ordini di grandezza, mentre per la Melamina Pirofosfato e l'Ammonio rivestito di silano la variazione è di un ordine di grandezza rispetto alla resina pura. Per tale motivo, il processo d'infusione di resine additivate, realizzato con la procedura standard, ha manifestato problemi nell'impregnazione del rinforzo. Per ovviare a ciò, si sono apportate modifiche al sistema che hanno avuto esito positivo. Le modifiche apportate sono state l'impiego di un peel ply più poroso e la diversa disposizione del Compoflex 150®. Il diverso peel ply ha consentito alla resina, che presenta una densità maggiore rispetto alla sola Arotran Q6530 dovuta alla presenza di agenti antifiama, di riuscire ad "oltrepassare" il pacchetto di distribuzione, mentre il Compoflex, invece di coprire l'intero pannello, è stato posizionato a cornice intorno ad esso permettendo comunque una buona distribuzione del vuoto all'interno del sacco.



**Figura 5-3 Infusione con le matrici caricate**

## **5.4.PULSE INFUSION**

La tecnologia di infusione o infusion prevede l'impregnazione di strati di rinforzo secco di fibra di vetro, fibra di carbonio, fibra aramidica o rinforzi ibridi con una resina mediante l'utilizzo del vuoto (o depressione) creato nello stampo da un apposito sistema di aspirazione.

All'interno tra stampo e sacco si genera il vuoto mediante una apposita pompa per il vuoto e per effetto della pressione atmosferica si ottiene il richiamo della resina, da un apposito contenitore, che si infila tra gli strati di rinforzo e nello stesso tempo la depressione realizza la compattazione del rinforzo. La resina richiamata dalla depressione riempie velocemente il distributore dal quale poi scende trasversalmente nel rinforzo sottostante impregnandolo in direzione normale ai piani di giacitura degli strati dello stesso.

Impregnato tutto il rinforzo si chiudono i canali di ingresso della resina e successivamente quelli di collegamento con la pompa del vuoto. Dopo aver atteso la polimerizzazione della resina si procede al distacco del sacco e del pezzo dallo stampo.

Il processo tradizionale prevede quindi che la resina fluisca prima in direzione parallela al rinforzo ed in seguito in direzione trasversale (dove la permeabilità del rinforzo è minima).

Questo fa sì che i tempi di infusione possono essere elevati specialmente per elementi e componenti di elevato spessore ed avere una non uniformità per lo spessore finale del manufatto.

Per ovviare a tali problemi è stata messa a punto una nuova tecnica che consente di forzare il flusso in direzione trasversale, rendere più veloce il processo, uniformare lo spessore e aumentare la frazione volumetrica delle fibre presente nel manufatto finale.

Tale tecnica prevede l'utilizzo di un doppio sacco. La prima camera è costituita dallo stesso sistema del Vacuum Infusion Process ma senza l'utilizzo del distributore di flusso. Tra l'intercapedine delle due camere viene posizionata una rete di distribuzione che ha delle particolari caratteristiche creando dei canali preferenziali durante l'infusione per il passaggio della resina. Le due camere sono soggette a pressioni diverse al fine di poter permettere prima l'infiltrazione della resina poi la compattazione delle fibre. Di seguito si riportano, in maniera dettagliata tutte le fasi: la produzione della rete di distribuzione, la descrizione del nuovo sistema e del circuito elettronico che ha permesso di automatizzare tale tecnologia [100].

### 5.4.1. Produzione rete distribuzione

La rete di distribuzione è stata ottenuta in uno stampo mediante colata di silicone ad alta tenacità Dow Corning Silastic M RTV con durezza di 59 ShoreA. La forma dello stampo è stato ottenuta mediante progettazione CAD e poi è stata realizzata attraverso la macchina di prototipazione con tecnica FDM.

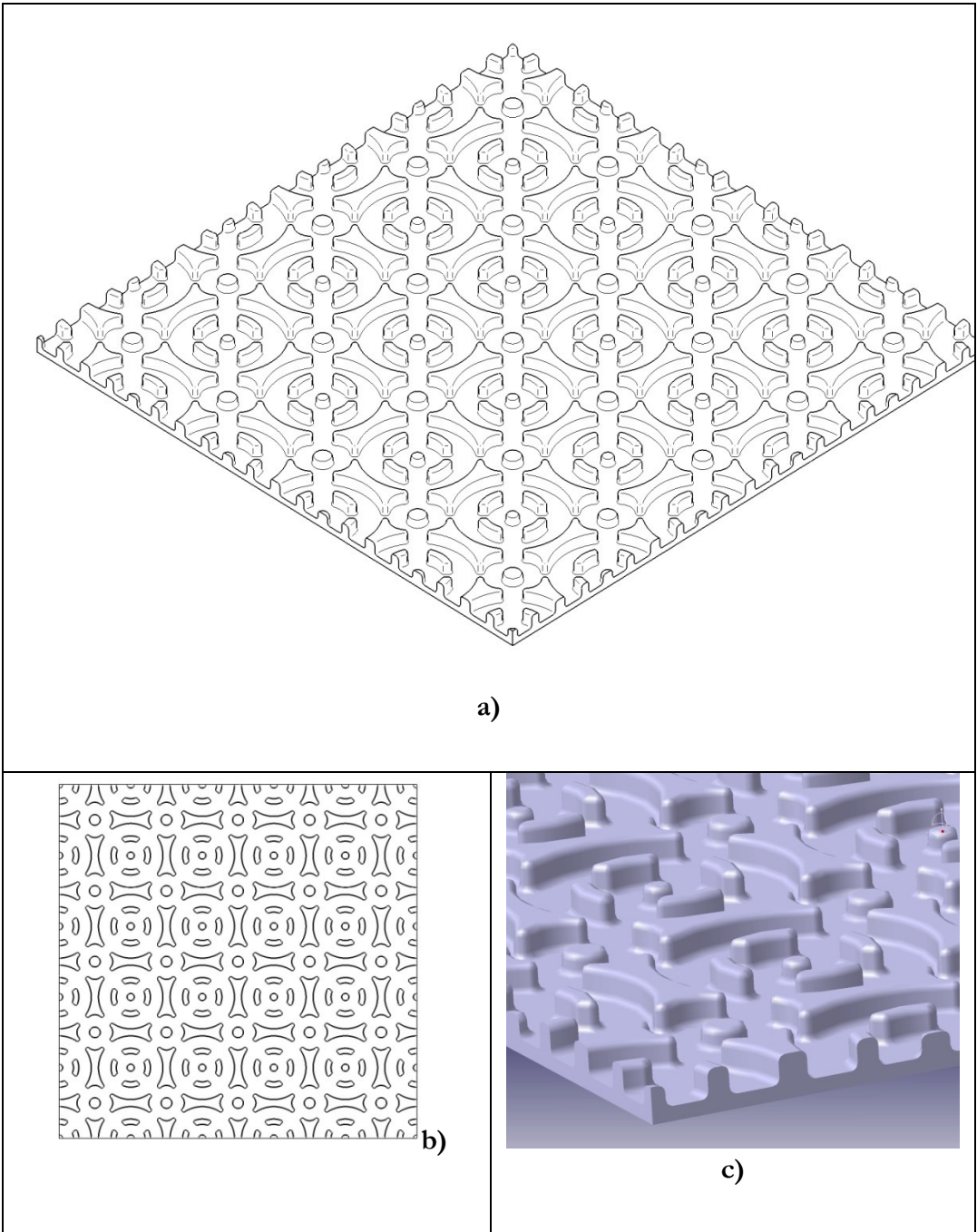


Figura 5-4 a) Vista assonometrica e particolare del “Distributore di pressione” (4) posto tra il sacco inferiore (3) e il sacco superiore (12), b) Vista dall’alto, c) particolare modello solido.

Prima di raggiungere la configurazione ottimale per il tipo di processo produttivo sono state realizzate diverse geometrie. Nella fase di preparazione della rete di distribuzione, il silicone è stato prima degasato sotto vuoto per circa un'ora al fine di evitare bolle d'aria all'interno della membrana flessibile e poi una volta inserito nello stampo è stato curato a temperatura ambiente (Fig. 5.5).



**Figura 5-5 Preparazione della membrana**

Dopo 24 h , si è ottenuta la rete di distribuzione con una flessibilità eccellente e che non cede sotto l'azione del vuoto [100].

### **5.4.2. La Prototipazione**

La Prototipazione Rapida è una tecnologia innovativa che rende possibile la produzione, in poche ore e senza l'uso di utensili, di oggetti di geometria comunque complessa, direttamente dal modello matematico dell'oggetto realizzato su di un sistema CAD tridimensionale.

Dopo il primo sistema prodotto nel 1988 sono stati sviluppati circa una ventina di altri sistemi caratterizzati da piccole varianti che hanno interessato dapprima le industrie automobilistiche ed aerospaziali, per poi andare a diffondersi in



moltissimi altri settori quali prodotti di largo consumo, giocattoli, computer, gioielli, medicina ecc.

È possibile procedere ad una loro classificazione che fa riferimento al materiale utilizzato; la materia prima può essere utilizzata in tre stati diversi: liquida, polvere, solida.

I processi che impiegano il materiale liquido sono ulteriormente divisibile in due gruppi:

1. quelli che usano fotopolimeri che induriscono per effetto di una radiazione ultravioletta
2. quelli basati sulla fusione, deposito e risolidificazione di materia (metallo, resine termoplastiche).

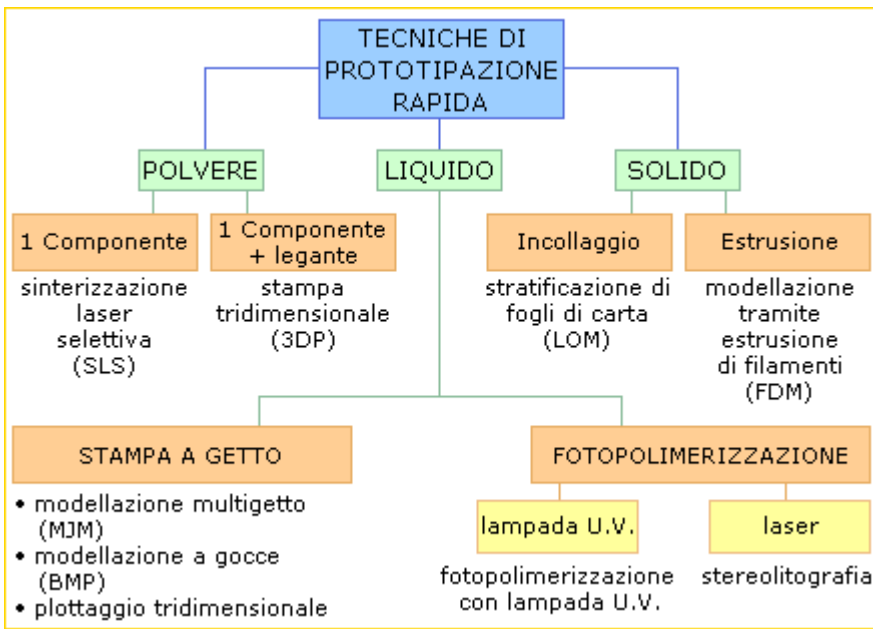
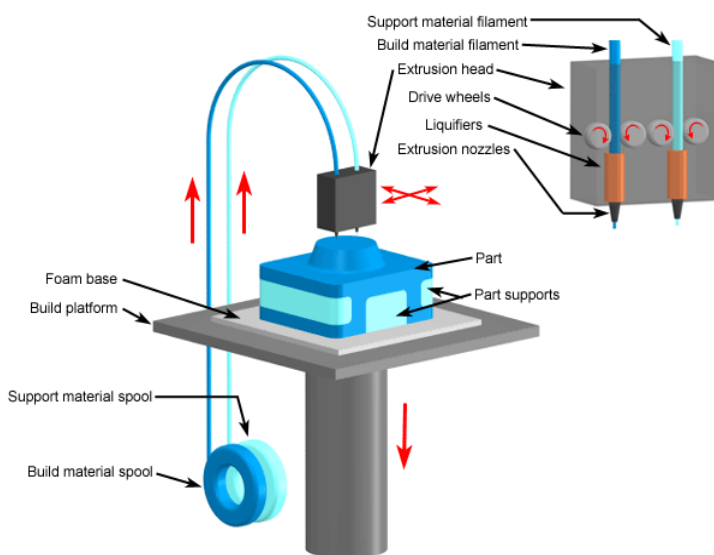


Figura 5-6 Tecniche di prototipazione rapida

Il processo, utilizzato in tale attività, adotta la tecnologia Fused deposition modeling (FDM) che è una tecnologia di produzione per addizione di materiale molto utilizzata per la modellazione e la prototipazione. Tale tecnologia è stata sviluppata da S. Scott Crump nel 1980 ed è stata commercializzata dalla Stratasys.

Come molti processi di produzione di tipo additivo la FDM lavora depositando materiale in strati sovrapposti. Un filamento di materiale plastico viene depositato da un ugello riscaldato che controlla il flusso e la dimensione del filamento stesso. L'ugello è riscaldato per fondere il materiale e si muove lungo due assi attraverso un sistema di controllo numerico di tipo cartesiano. Una volta depositato il materiale si raffredda velocemente indurendosi e legando i filamenti fra loro.

Molti materiali sono disponibili per queste applicazioni con differenti proprietà come la resistenza e le proprietà termiche. Quello più comunemente utilizzato è l'ABS, ma non mancano applicazioni che utilizzano Policarbonato e Polycaprolactone. Un materiale idrosolubile viene solitamente utilizzato per la costruzione di supporti temporanei durante la produzione del modello.



**Figura 5-7 Schema di lavoro della macchina**

In figura 5.7 è visibile lo schema di lavoro di una macchina che utilizza la tecnologia FDM. Su una piattaforma mobile lungo l'asse z viene posta una base di appoggio in schiuma. Su tale base si muove lungo gli assi x e y una testina che deposita il materiale da costruzione. Alla testina arrivano da due bobine sia il materiale di

costruzione sia il supporto solubile. La testina è riscaldata e porta a fusione il materiale depositandolo strato per strato. Tale tecnologia è stata adottata per la costruzione in scala di un prototipo sul quale andranno poi fatte delle prove meccaniche. Tale prototipo risulta molto utile per pianificare il tipo di prova da eseguire e studiare gli attrezzi idonei per l'esecuzione delle prove stesse. Inoltre esso permette di analizzare le criticità dei processi di produzione.

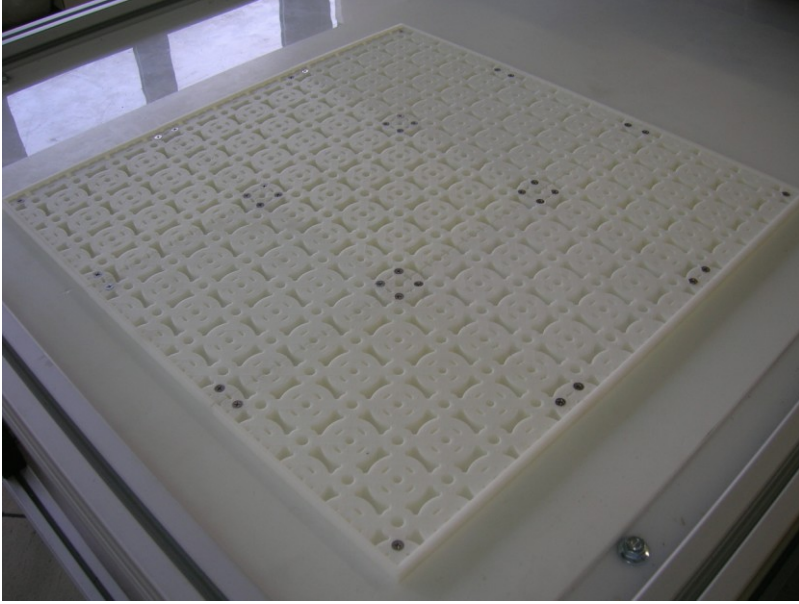
A partire dalla geometria CAD è stato generato un file .stl (Fig.5.4)

Tale file è stato poi inviato ad un software CAM che ne esegue lo slicing . Una volta posizionato il pezzo all'interno dello spazio di lavoro della macchina, il software lo ha diviso secondo dei piani paralleli alla base di supporto in tante sezioni di spessore di circa 0,3mm.

La sovrapposizione di questi strati costruisce la geometria intera del pezzo.

Dopo la fase di slicing si ha la generazione automatica del supporto che serve come appoggio per il materiale e contribuisce a migliorare la finitura superficiale del pezzo.

A questo punto è stata avviata la produzione del pezzo. Il processo richiede più o meno tempo a seconda della geometria del pezzo e della precisione richiesta. Una volta finito il processo di addizione del materiale, il pezzo è stato tolto dalla macchina e messo a bagno in una soluzione di acqua e Idrossido di Sodio ad elevata temperatura. Tale bagno serve a sciogliere il materiale del supporto e pulire il pezzo da eventuali residui di lavorazione. Nelle immagini ( Fig.5.8) si può vedere il pezzo appena finita la creazione [100].



**Figura 5-8** Pezzo ultimato

### 5.4.3. Descrizione del nuovo sistema

Il sistema di infusione pulsata (PULSE INFUSION) è rappresentato in modo schematico nella Figura 5.9.

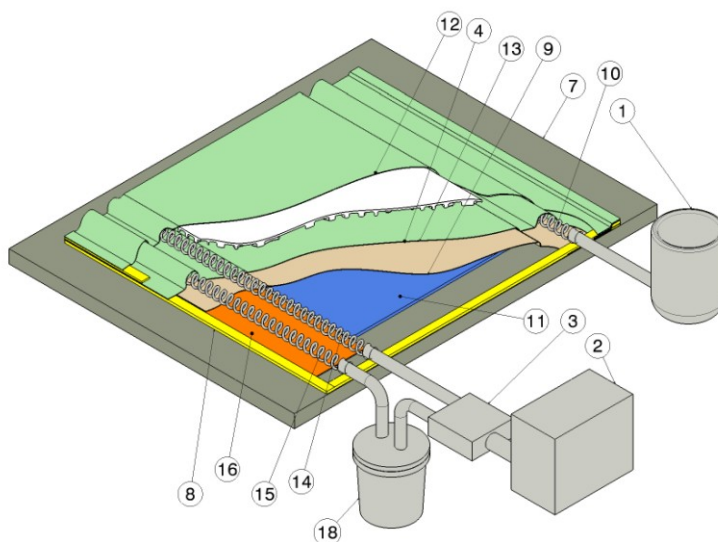


Figura 5-9 Schema del sistema (Pulse Infusion)

Il sistema è composto da uno stampo (7), trattato con il materiale distaccante, su cui viene poggiato il rinforzo (11) di fibre asciutte di vetro, di carbonio, etc..

Sullo stampo dal lato dove si posizionerà il sistema di aspirazione per la creazione del vuoto viene posto, in adiacenza al rinforzo, uno strato di tessuto assorbente (breather) (16).

Sul rinforzo (7) (11) e sul breather (16) viene posizionato il foglio di distaccante a film (peel ply) (9) e su questo il sacco inferiore (13) creando una cosiddetta “camera inferiore”.

Prima di ricoprire le fibre secche con il pacchetto di distribuzione viene inserito sulla cornice dello stampo un sistema di aspirazione (15) per la creazione di una opportuna depressione nella camera inferiore ed un sistema per l’immissione della resina (10) nella stessa camera.

Il sacco inferiore (13) viene sigillato sullo stampo, lungo il suo contorno, mediante il sigillante a nastro (8).

La realizzazione della prima camera è stata effettuata in maniera del tutto analoga al processo Vacuum Infusion con la differenza che il pacchetto di distribuzione è costituito solo dal peel ply e dal CompoFlex senza la presenza della rete di distribuzione.

Dopo di che si procede alla realizzazione della seconda camera.

Sul sacco inferiore viene posizionato il “distributore di pressione” (4), che ha una forma speciale come rappresentata in Figura 5.4, ed il sistema di aspirazione dell’aria (14).

Sul distributore di pressione (4) viene posizionato il sacco superiore (12) che viene sigillato lungo il contorno sul sacco inferiore (13) con il sigillante a nastro (8) creando una “camera superiore” .

Il sistema di immissione della resina (10) è collegato al contenitore della resina mediante un tubo flessibile su cui può essere previsto un sistema di chiusura a tenuta del flusso di resina.

I sistemi di aspirazione (14) e (15) sono collegati al sistema di regolazione della pressione (3) anche mediante tubi flessibili sui quali potrà essere previsto un sistema di chiusura a tenuta.

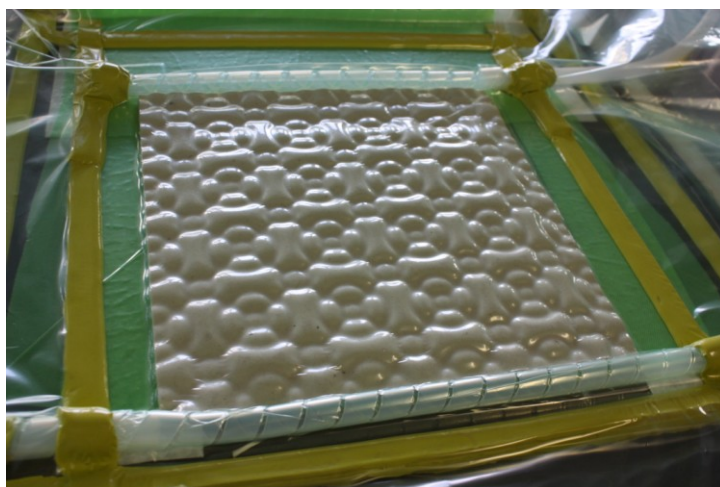
Il sistema di regolazione della pressione (3) è collegato alla pompa per il vuoto (2).

In genere i sistemi di aspirazione per la creazione della depressione (14, 15) o per l'immissione della resina (10) sono realizzati mediante l'uso di spirali in materiale polimerico.

Il sistema così realizzato, Figura 5.9, basa il suo principio di funzionamento sul fatto che esistono due camere: una camera inferiore ed una camera superiore in cui si potrà realizzare in modo opportuno una differenza di pressione.

Inizialmente nella camera superiore la pressione è uguale a zero mentre nella camera inferiore la pressione è più alta, in questo modo il sistema di regolazione della pressione (3) creerà una depressione.

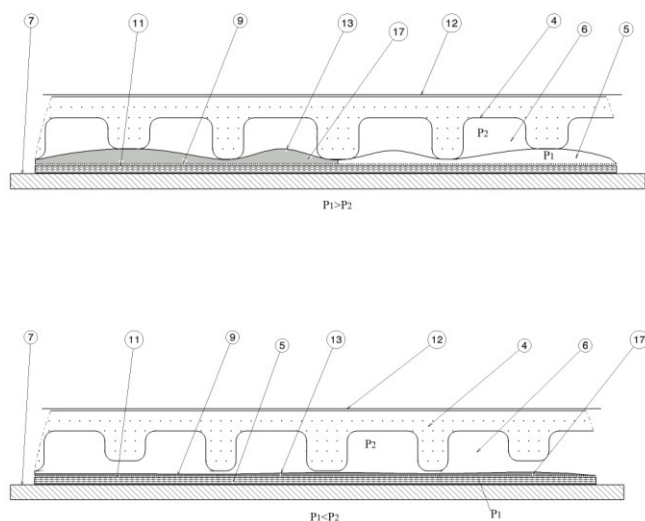
A seguito della depressione la resina verrà richiamata attraverso il sistema di immissione della resina (10) nella camera inferiore ed inizierà ad infiltrarsi attraverso il rinforzo (11) impregnando le fibre che costituiscono il rinforzo stesso.



**Figura 5-10 Pulse Infusion**

A questo punto esistono due procedure di utilizzo:

- a) Modalità Statica. Con il sistema di regolazione della pressione (3) si crea una depressione anche nella camera superiore di entità maggiore rispetto a quella esistente nella camera inferiore; il sacco inferiore (13) tenderà a sollevarsi dal rinforzo (11) ma solo nelle parti in cui il distributore della pressione (4), per la sua forma speciale e per le caratteristiche elastiche del materiale con cui è formato, lo consentirà Figura 5.11. In questo modo tra il rinforzo (11) ed il sacco inferiore (13) si verrà a creare un meato sottile che la resina riempirà e che le consentirà di fluire per avanzare nella impregnazione del rinforzo.



**Figura 5-11 Sistema di regolazione della pressione**

Una volta che la resina ha superato tutta la preforma, si invertiranno le pressioni in gioco delle due camere. Infatti il vuoto nella prima camera viene portato alla pressione atmosferica in modo da compattare le fibre e permettere la fuoriuscita della resina in eccesso, mentre sulla camera superiore non si applica alcuna pressione. Si passa infine alla cura del prodotto finale.

- b) Modalità Dinamica. La differenza di pressione che si viene a creare nella Modalità Statica tra la camera superiore e la camera inferiore viene regolata nel tempo dal regolatore di pressione (3) in modo che ne derivi un'azione premente di compressione in direzione trasversale sul meato di resina. Questo effetto di compressione tende a forzare l'ingresso della resina in direzione trasversale al rinforzo agevolandone l'impregnazione. La frequenza dell'azione pulsante dipende dai materiali da infondere, dal tipo di resina, dalle caratteristiche elastiche dei materiali costituenti il sacco inferiore (13), il sacco superiore (12), ed il distributore di pressione (4).



Per far sì che il sistema in modalità dinamica potesse permettere una pulsazione continua durante il processo d'infusione, si è provveduto ad inserire sul rubinetto della pompa da vuoto un elettrovalvola che viene comandata da remoto con interfaccia in labVIEW, di seguito si riporta il circuito realizzato per questa applicazione [100].

#### **5.4.2. Descrizione del Circuito elettronico**

Per la variazione di pressione nella camera superiore, è stata utilizzata, una elettrovalvola a tre vie a basso consumo di potenza, pari a 24V. Due ingressi della valvola sono stati collegati alla pompa da vuoto e alla camera superiore, mentre il terzo è stato lasciato libero per l'ingresso di aria a pressione atmosferica. L'apertura e la chiusura della valvola avvengono ogni 60msec e sono regolate attraverso aria compressa a circa 8 bar. Per controllare la valvola si è scelto di utilizzare il software LabVIEW che permette di creare un codice che controlla facilmente i parametri di questa variazione di pressione. In particolare, l'apertura e la chiusura della valvola sono state implementate con una onda quadra indicando con il livello 0 valvola aperta, mentre con il livello 1 valvola chiusa. Il segnale di onda quadra comanda il pin di controllo della porta parallela del PC che dispone di due livelli di attivazione: alto / basso. La porta parallela è stata collegata al circuito elettronico che permette la separazione tra il circuito di logica e il circuito di potenza per l'apertura / chiusura della valvola. Il circuito è collegato all'alimentatore che fornisce attraverso due canali separati le tensioni di 5V e 24V. Si riporta in fig. 5.12 lo schema del circuito elettronico [100].

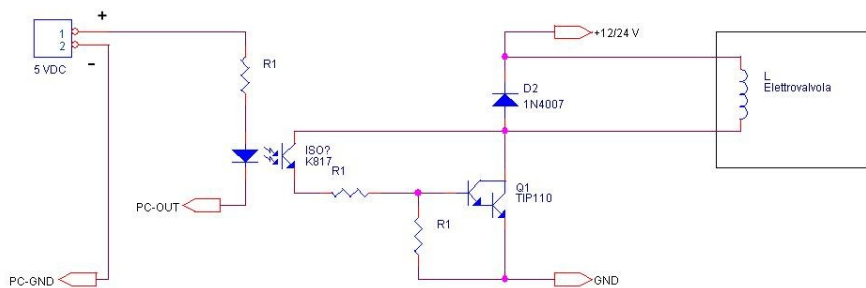


Figura 5-12 Schema del circuito elettronico

Il codice scritto in labVIEW permette di controllare sia la frequenza d'onda quadra che il numero di cicli.

In secondo momento è stato aggiunto sul pannello di controllo anche un timer che permette di conoscere approssimativamente i tempi d'infusione.

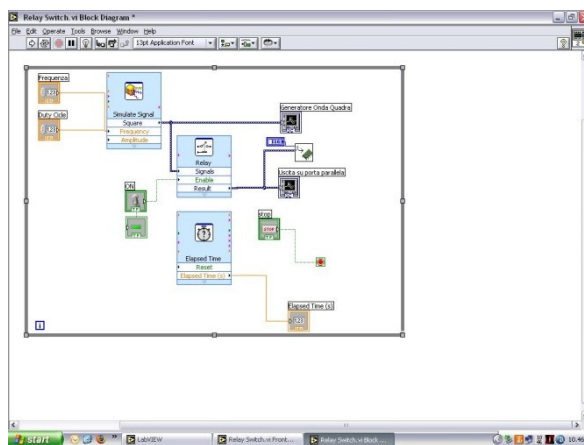


Figura 5-13 Block Diagram

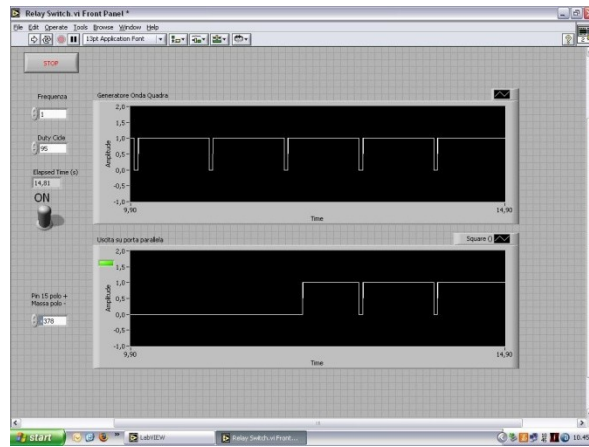


Figura 5-14 Pannello frontale del software utilizzato



# Capitolo 6

## 6. Risultati sperimentali Materiali Compositi

### 6.1. Introduzione

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti sui compositi realizzati attraverso la tecnologia VIP e PULSE INFUSION.

Per verificare le prestazioni meccaniche dei compositi costruiti con la nuova tecnologia sono state effettuate delle prove a flessione secondo la norma ASTM D790. I materiali utilizzati sono stati una resina epossidica bi-componente I-SX10 che cura a temperatura ambiente e otto plies di fibre di vetro unidirezionali disposti a  $[0^\circ, 90^\circ]_n$ .

Per il comportamento al fuoco sono stati invece realizzati dei compositi con sei plies di fibre di vetro unidirezionali disposti tutti a  $0^\circ$  e come matrice si è utilizzata la resina pura, la resina caricata al 35% di Ammonio Polifosfato mediante tecnologia VIP e la resina caricata al 35% di APP mediante tecnologia PULSE.

### 6.2. Prove a flessione

I compositi, realizzati tramite VIP e tramite Pulsed Infusion, sono stati sottoposti ad una caratterizzazione meccanica di flessione a tre punti a temperatura ambiente, in modo da riuscire ad individuare dei valori preliminari di modulo elastico a flessione.

I provini da testare sono stati ottenuti dal taglio dei pannelli realizzati tramite le due tecnologie d'infusione ed, in particolare, da ciascuno pannello sono stati ricavati

circa cinque provini da sottoporre a prove di flessione a tre punti, le cui dimensioni medie sono riportate nella tabella 1:

<b>Tipo di tecnologia</b>	<b>Larghezza b (mm)</b>	<b>Spessore d (mm)</b>	<b>Lunghezza l (mm)</b>
VIP	15.22	4.28	220
PULSE INFUSION	15.27	3.93	220

**Tabella 6- 1: Dimensione dei provini sottoposti a flessione**

Per le prove suddette sono stati utilizzati come valori di span 150 mm e come velocità della traversa mobile 2 mm/min.

Una volta impostati i parametri suddetti, ciascun provino è stato accuratamente disposto sul supporto e assoggettato ad un leggero precarico variabile di volta in volta, in modo da garantirne l'ammorsaggio e assicurarne la stabilità durante il corso della prova.

Si è poi dato inizio alla prova e registrato la deflessione in corrispondenza della sezione centrale del provino al variare del carico.

Vengono mostrati i risultati ottenuti per i compositi ottenuti con le diverse tecnologie e successivamente viene proposto un confronto tra di essi. I dati numerici sono forniti dalla strumentazione in termini di deflessione e carico; sono quindi stati normalizzati rispetto alle dimensioni di ciascun campione, in modo tale da ottenere le corrispondenti curve sforzo-deformazione, secondo le relazioni fornite dalla norma di riferimento.

In figura 6.1 viene riportata una sovrapposizione delle risposte, in termini di carico – spostamento, dei provini ottenuti mediante tecnologia VIP. Si può notare come tutte le curve seguano lo stesso andamento, confermando la ripetibilità del test, anche se con uno “scattering” maggiore osservato per i campioni ottenuti mediante tecnologia PULSE (Fig.6.2). E' inoltre evidente dai grafici che, per questo tipo di composito, si sono raggiunti valori molto più bassi di sforzo e quindi di resistenza.

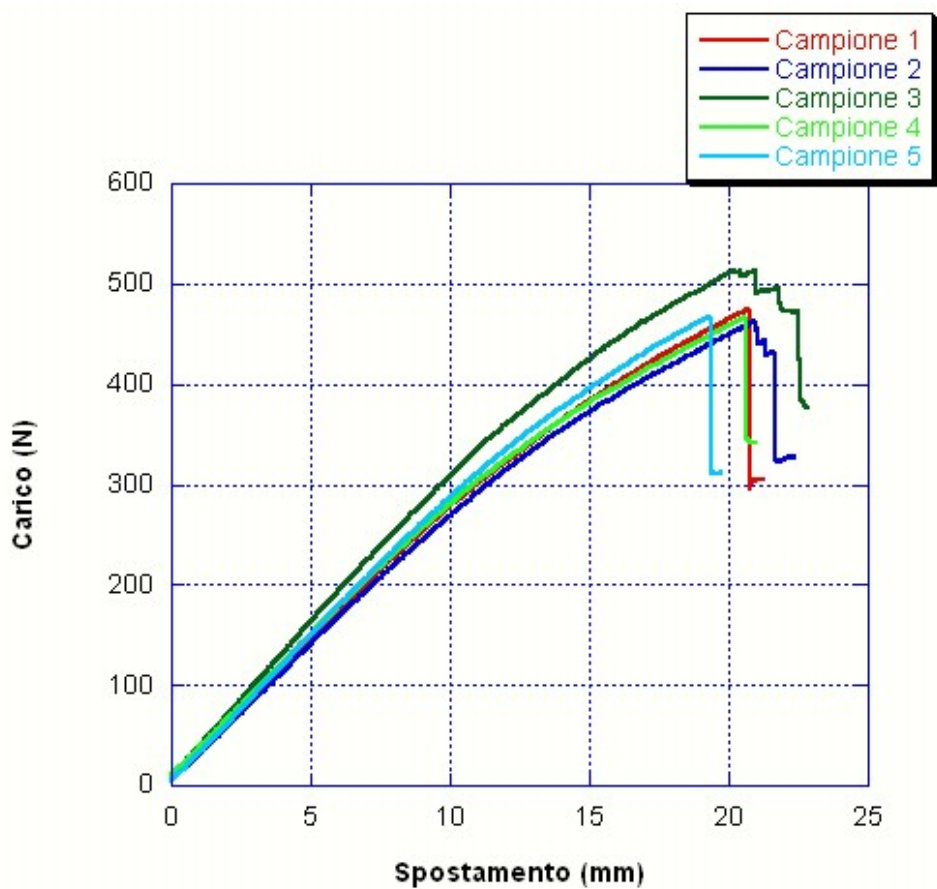


Figura 6-1 Risposta del Laminato con tecnologia VIP a flessione

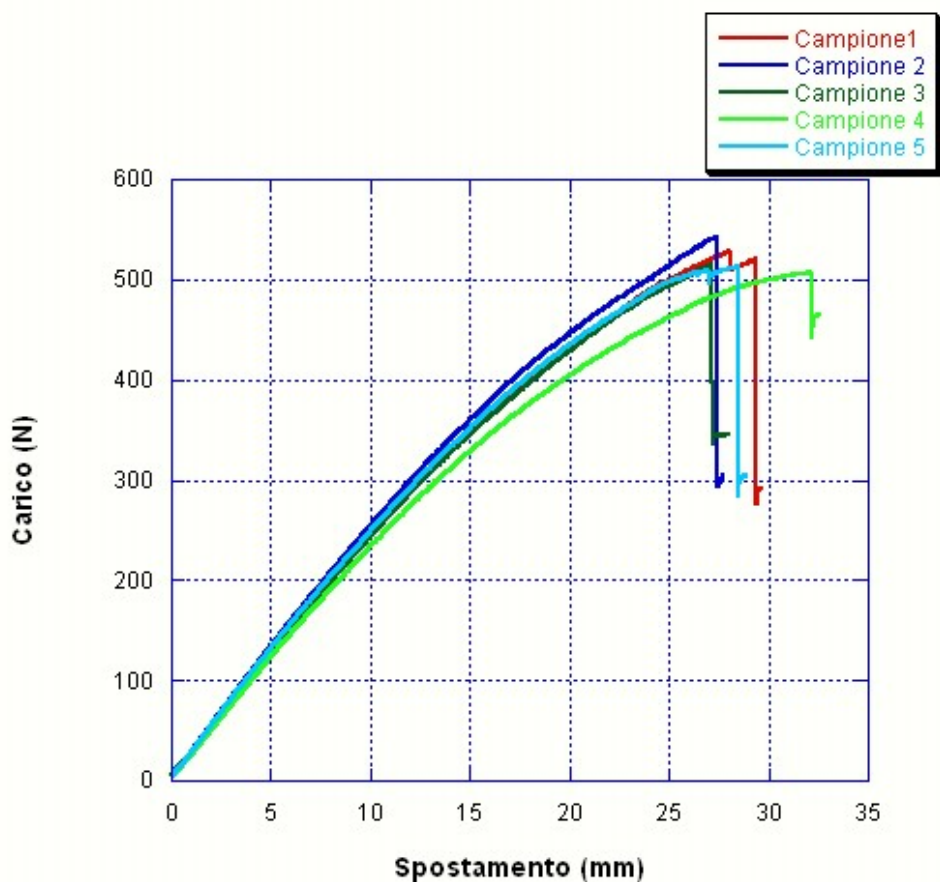


Figura 6-2 Risposta del Laminato con tecnologia PULSE a flessione

In tabella 2 sono sintetizzati i risultati di tale prove specificando il valore medio delle grandezze valutate

Tipo di tecnologia	Carico di rottura (N)	Tensione di rottura (MPa)	$\Delta F/\Delta d$	Modulo di Elasticità (MPa)
VIP	477	385	29	20383
PULSE INFUSION	521	497	25	22834

Tabella 6-2: Valori medi dei risultati delle prove a flessione



Come si osserva dai dati riportati in tabella, i compositi prodotti mediante la tecnologia d'infusione Pulse sono caratterizzati da un aumento della tensione di rottura del 30% e un aumento del modulo elastico del 12%.

### **6.3. Prove al cono calorimetrico**

Per le prove al fuoco sono stati testati tre tipologie di campioni:

- 1) Composito costituito dalla resina pura e fibre di vetro
- 2) Composito costituito dalla resina caricata al 35% di APP e fibre di vetro prodotti mediante tecnologia VIP
- 3) Composito costituito dalla resina caricata al 35% di APP e fibre di vetro prodotti mediante tecnologia PULSE INFUSION.

I campioni dopo aver eseguito il loro ciclo di cura, sono stati tagliati delle dimensioni 100 x 100 mm secondo la norma ISO5560 per le prove al cono calorimetrico. I provini sono stati condizionati per 24 h sotto vuoto a temperatura ambiente.

I parametri osservati per questo studio sono stati il tempo di accensione, tempo di spegnimento il picco massimo del rilascio di calore, il tempo a cui si verifica il picco massimo dell'HRR, la differenza tra il tempo di picco dell'HRR e il tempo d'ignizione che permette di capire quanto velocemente il campione raggiunge il picco massimo di rilascio di calore, il che potrebbe suggerire la velocità di crescita del fuoco, il FIGRA che rappresenta la velocità di crescita del fuoco di un materiale una volta esposti al calore, più alto è il valore, più veloce è la propagazione della fiamma e la possibilità d'incendio degli oggetti vicini. Il THR permette di conoscere la parte del materiale che effettivamente brucia e spesso tale parametro è influenzato dalla struttura chimica del polimero. I dati riportati in tabella 3 si riferiscono ai valori medi calcolati su tre campioni. Come si osserva, la presenza di additivi all'interno del composito non influenza il tempo d'ignizione, infatti lo scarto tra i tre

campioni è di 5 secondi, ma influisce sui valori sia del PHRR, del THR e della percentuale della perdita di peso.

Campione	TTI (s)	FO (s)	PHRR (KW/m <sup>2</sup> )	TTP (s)	TTP-TTI (s)	FIGRA (KW/s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	Mass lost (%)
UPR/FG	52	356	279	79	27	3.5	33	18
UPR/APP/FG (VIP)	57	345	256	80	23	3	26	14
UPR/APP/FG (PULSE)	59	372	236	81	22	2.9	24	15

**Tabella 6-3: Risultati dati cono**

Infatti, mentre il composito puro presenta un valore del PHRR di 279 KW/m<sup>2</sup>, il composito con il 35% di additivo mediante tecnologia VIP ha un valore di 256 KW/m<sup>2</sup>, mentre quello realizzato con la tecnologia PULSE è pari a 236 KW/m<sup>2</sup>.

Tali valori mostrano a livello qualitativo un sensibile miglioramento dell'infiammabilità del composito. In generale, l'aggiunta di cariche all'interno della matrice diminuisce la percentuale di perdita di massa, presumibilmente aumentando la formazione di char. Inoltre, minore è la percentuale di massa perduta, minore è il valore del THR, ciò è dovuto alla minore quantità di polimero che si è pirolizzato o bruciato durante la prova. Un altro elemento da considerare è che le curve dell'HRR non presentano un unico picco come nel caso delle prove eseguite sulla sola matrice con il microcalorimetro. Tutti i campioni in entrambi i compositi presentano due picchi. Il primo picco, più alto, è dovuto alla decomposizione di elementi volatili sulla superficie con conseguente formazione di char, il secondo picco invece è il risultato dell'aumento della velocità di gassificazione dovuta dalla degradazione del materiale e non dal fenomeno della combustione causato dall'aumento della temperatura di Bulk del substrato. Ciò fa pensare che dopo un accensione iniziale e rapida, che consuma gli strati superficiali del composito, si osserva un calo dell'HRR indotto dalla formazione di char, che riduce il trasferimento di calore tra il substrato resina e la superficie inferiore del composito. Il campione costituito dalla

resina pura dopo la fine della prova presenta uno strato superficiale di fibra di vetro bianco con ai bordi la presenza di fuliggine, mentre il composito con la matrice caricata presenta un rigonfiamento della superficie e la presenza di uno strato carbonioso.

Come si osserva dalla figura 6.3, HRR che è il parametro più rilevante per il comportamento al fuoco, presenta nel caso del composito caricato realizzato con la nuova tecnologia d'infusione il valore più basso che può essere attribuito alla maggiore presenza di micro particelle all'interno del composito [101-104].

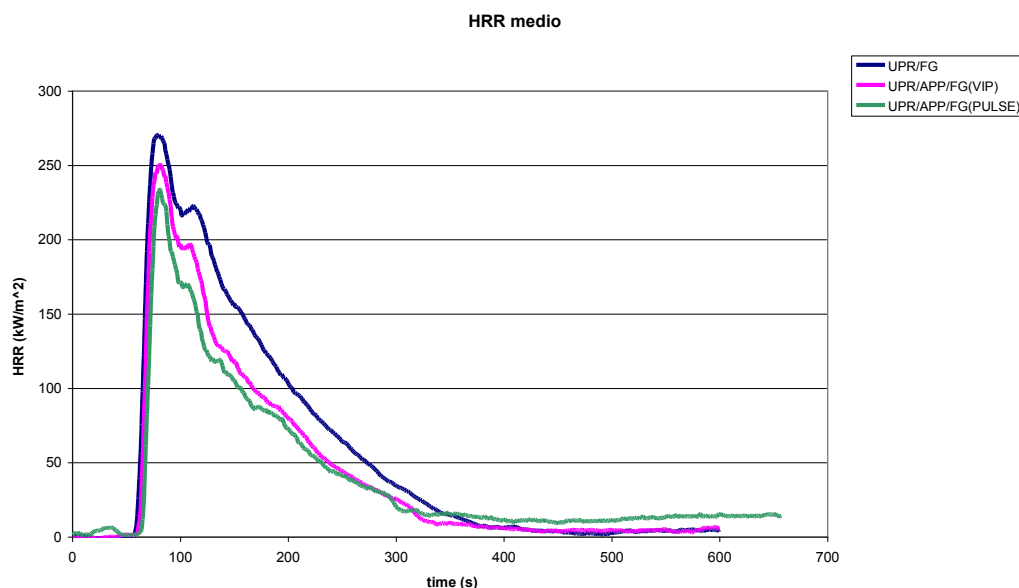


Figura 6-3 Valori medi dell'HRR per i tre campioni

## 6.4. Conclusioni

I materiali compositi realizzati, in questa fase della ricerca, con le due tecnologie presentano prestazioni diverse sia in termini di proprietà meccaniche che di resistenza al fuoco. La nuova tecnologia (PULSE INFUSION) ha mostrato, a parità di materiale, un modulo elastico a flessione più alto e valori più bassi delle proprietà d'infiammabilità rispetto alla tecnologia standard d'infusione nelle prove al cono calorimetrico. Tale risultato può essere imputabile alla maggiore presenza di

micro particelle di additivo all'interno del manufatto, perché durante la fase d'infusione, la camera inferiore si solleva permettendo alle micro particelle di infiltrarsi più facilmente fra i diversi plies di fibre secche.

## Conclusioni e prospettive future

In questo lavoro di tesi sono stati studiati tre diversi sistemi resina-ritardante di fiamma costituiti da una matrice termoindurente ( resina poliestere insatura) e Ammonio Polifosfato, Ammonio Polifosfato rivestito di silano e Melammina Pirofosfato a diverse percentuali in peso (20%, 35%). È stata valutata la morfologia degli additivi mediante analisi al microscopio ottico e al microscopio a scansione elettronica (SEM), con questo ultimo è stata verificata anche la dispersione degli agenti antifiamma all'interno della matrice. Successivamente è stato eseguito uno studio approfondito sui meccanismi d'azione dei ritardanti di fiamma mediante analisi FT-IR e attraverso lo studio della cinetica di degradazione con il Metodo di Kissinger. Si è passati poi alla fase successiva di caratterizzazione al fuoco delle miscele. Sono state eseguite prove al microcalorimetro, al cono calorimetrico e prove d'infiammabilità verticale. I risultati hanno mostrato che le prestazioni migliori per tutte le prove si ottengono con la matrice caricata con il 35% di Ammonio Polifosfato(APP). Per questo motivo si è deciso di utilizzare questa matrice per realizzare manufatti in composito a base di fibre di vetro.

Parallelamente a questo studio si è dedicata la propria attenzione allo sviluppo di una nuova tecnologia d'infusione che prevede l'utilizzo di una membrana di silicone al posto della classica rete di distribuzione che si impiega con la tecnologia VIP. Per tale processo si è provveduto ad effettuare un sistema di automatizzazione. Dopo la messa a punto del processo, sono stati prodotti dei manufatti che sono stati testati a flessione per avere le prime informazioni sulle prestazioni meccaniche di pezzi costituiti con tecnologie a basso costo. Poi sono state preparati dei campioni costituiti dalla resina poliestere insatura caricata con il 35% di APP e fibre di vetro con le due diverse tecnologie d'infusione e sono stati testati al cono calorimetrico. Dai risultati si evince che i manufatti realizzati con la nuova tecnologia (Pulse Infusion) sono caratterizzati da migliori prestazioni meccaniche e al fuoco.

Da analisi reologiche preliminari si è visto che l'aggiunta di particelle nella matrice comporta un aumento della viscosità di due ordini di grandezza. Con la tecnica Pulse Infusion non si è presentato alcun tipo di problema durante l'infusione, come ad esempio zone secche nella preforma e scarsa uniformità di spessore, fenomeni che si sono presentati durante l'infusione con tecnologia VIP. Sono stati realizzati e sono in fase di sviluppo compositi costituiti dalla matrice caricata con il 50% in peso di Ammonio Polifosfato

Tale tecnologia, in definitiva, permette di rendere più veloce il processo, di uniformare lo spessore e aumentare la frazione volumetrica delle fibre presente nel manufatto finale. Inoltre a differenza dei sistemi quali FASTRAC e FCC, prevedendo l'utilizzo di membrana flessibile, può assumere la forma del pezzo finale anche con una geometria complessa.

Dagli studi eseguiti, l'attenzione proseguirà con lo sviluppo di nuovi sistemi caricati sia con micro particelle che con nano particelle e nuovi manufatti in composito aventi geometrie complesse attraverso la tecnologia Pulse Infusion, modificandola opportunamente in relazione alle specifiche dei materiali ed ai requisiti del prodotto finito.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) P.A.Atkinson, P.J.Haines, G.A.Skinner, T.J.Lever, Studies of fire-retardant polyester thermoset using thermal methods, *J.of Thermal Analysis and Calorimetry*; **2000**; 59:395-408.
- 2) B. Mortaigne et al., *Polymer Degradation and Stability*; **1999**, 64: 443.
- 3) P.A.Atkinson (nee Moth), P.J.Haines, G.A. Skinner, The mechanism of action of tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermoset, *Polymer Degradation and Stability*; **2001**; 71:351-360.
- 4) P.A.Atkinson (nee Moth), P.J.Haines, G.A. Skinner, Inorganic tin compounds as flame retardants and smoke suppressant for polyester thermosets, *Thermochimica Acta*; **2000**; 360: 29-40.
- 5) J.H.Koo, S.Venumbaka, P.E.Cassidy, J.W.Fitch, A.F.Grand, J.Bundick, Flammability studies of thermally resistant polymers using cone calorimetry, *Fire and Materials*; **2000**; 24:209-218.
- 6) F.Le Lay, J.Gutierrez, Improvement of the fire behavior of composite materials for naval application, *Polymer Degradation and Stability*; **1999**; 64:397-401.
- 7) M.J.Scudamore, Fire performance studies on glass-reinforced plastic laminates, *Fire and Materials*; **1994**; 18:313-325.
- 8) S. Hörold, Phosphorous flame retardants in thermoset resins, *Polymer Degradation and Stability*; **1999**; 64:427-431.
- 9) C. Drevelle et al., *Polymer Degradation and Stability*; **1999**, 88:130.
- 10) S. V. Levchik et al. *Fire and Materials*; **1997**, 21: 75,.
- 11) S.Nazarè, B.K.Kandola, A.R.Horrocks, Flame retardant unsaturated polyester rein incorporating nanoclays, *Polymers for advanced technologies*, **2006**; 17:294-303.
- 12) S.Nazarè, B.K.Kandola, A.R.Horrocks, Smoke, CO and CO<sub>2</sub> measurements and evaluation using different fire testing techniques for flame retardant unsaturated polyester resin formulations, *Journal of fire sciences*; **2008**; 26:215-242.
- 13) Ewa Kicko-Walczak Evaluation of the fire retardant properties of new modifiers in unsaturated polyester resin using the cone calorimetric method, *Macromol. Symp.*; **2003**; 202:221-223.
- 14) B.Schartel and T.R.Hull, Development of fire-retarded materials- Interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials*; **2007**; 31:327-354.

- 15) A. De Fenzo, C. Formicola, V. Antonucci, M. Zarrelli , M. Giordano, Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix, *Polymer Degradation and Stability*; **2009**, 94: 1354-1363.
- 16) F.Lan, N.Chen, L.Cai, J. Zg, M. Xiang, *China Plastics Ind.***1999**,27,38.
- 17) Y.-X. Ou, Q. Li, *Plastic Sci. Tech* **1998**,24,1.
- 18) H.Wang, *Fine Chem.* **2000**,17,729.
- 19) Y.-X. Ou, Y.Chen, X.-M. Wang, *Flame retarded Polymeric Materials*, National Defense Press, Beijing, **2001**
- 20) Y.-X. Ou, J.-J.Li, *Flame Retardants: Properties, Preparation and Application*, Chemical Industry Press, Beijing, **2006**
- 21) J.W. Lyons, *The Chemistry and Uses of flame Retardants*, Wiley Interscience, New York, **1970**,22.
- 22) C.-P. Yang, T.-M Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1989**, 27, 2239.
- 23) R.Luo, Y-X. Ou, *Fine Chem.***1993**, 10, 35.
- 24) Z. Peng, Y.\_X Ou, *China Plastic Ind.* **1998**, 26, 35.
- 25) Y. Chen, F. Gao, Y.-X. Ou, *Fine Chem*, **1998**, 15, 32.
- 26) Z.-G. Liu, T. Ding, X.-W. Jia, S.-M. Wang, *Modern Chem. Ind.* **2001**, 21, 38.
- 27) Z.-G. Liu, T. Ding, X.-W. Jia, S.-M. Wang,, Y. Wang, *J. Henan Univ.* 2002, 32, 33.
- 28) Z.-S. Bao, *Plast. Addit.* **2006**, 58, 34.
- 29) L.Wang, J. Pan, G. Qiu, *Plastic Sci. Tech.* **2005**, 33, 20.
- 30) L.Wang , G. Qiu, J. Pan, H. Wang, *China Synth. Resin Plastics*, **2005**, 22, 6.
- 31) Y. Xu, L.Wang, H. liang, *Plastic Sci. Tech* **2008**, 36, 30.
- 32) Y.Cui, C. Cui, *Appl. Eng. Plastics* **2000**, 28, 10.
- 33) K.K. Shen, S. Kochesfahani, F. Jouffret, *Polym. Adv. Tech.* 2008, 19, 469.
- 34) H.-T. Zhang, L. Yang, *Mining Safety Environ. Prot.* **2000**, 27, 46.
- 35) T.Yan, P. Zhao, *Refining Chem. Ind.* **2008**, 19, 13.
- 36) H.-X. Li, H.-H. Huang, M.Tian, *China Plastics* **2006**, 20, 67.
- 37) D.-H. Wang, R.-X. Li, G.-Y Liu, *China Plastics* **2008**, 37, 78.
- 38) J.-L. Yao, R.-H. Peng, Z.-K Zhang, *J. Qingdao Univ. Sci. Tech.* **2003**, 24, 142.
- 39) H.-H. Huang, M. Tian, L. Liu, *j. Appl. Polym. Sci.* 2006,100,4461.



- 40) Shawn H. Phillips , Timothy S. Haddad, Sandra J. Tomczak , Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers, *Solid State and Materials Science* 8, **2004** 21–29
- 41) L. Liu, 2Y. Hu, L. Song, S. Nazare, S. Q. He, R. Hull, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 4325.
- 42) L.Song, Q. He, Y. Hu, H. Chen, L.Liu, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 627.
- 43) Z.H. Zhang, C.M. Yan, *J.Zhengzhou Inst. Light Ind, Nat.Sci.Ed.***2004**,19,13.
- 44) R.Delobel, M.Le Bras, N. Ouassou, F. Alistiqsa, *J. Fire Sci.* **1990**, 8, 85.
- 45) R.Delobel, N. Ouassou, M.Le Bras, J.-M.Leroy, *Polymer Degradation Stability* **1989**, 23, 349.
- 46) J.-S. Wang, D.-Y. Wang, Y. Liu, X.-G. Ge, Y.-Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 2644.
- 47) T. Chen, X. Zhao, X. Cai, *Plastics Sci. Tech.* **2007**, 35, 54.
- 48) Y.-F. Shiha, Y.-T. Wanga, R.-J. Jengb, K.-M. Wei. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability* 86 **2004**, 339,348
- 49) C.-M. Tian, J.-X. Xie, H.-Z. Guo, J.-Z. Xu, *China Plastics* **2003**, 17, 49.
- 50) X.-X. Cai, D-Y. Wang, H.-Q. Peng, Y.-Z. Wang, **Polym. Mater. Sci. Eng.** **2008**, 24, 109.
- 51) Z.-Z. Li, B.-J. Qu, *Polymer degradation Stability.* **2003**, 81, 401.
- 52) L.Shi, Z.M. Li, M.-B.Yang, B.Yin, Q.-M Zhou, C.-R. Tian, J.-H. Wang, *Polym.-Plastic Tech.* **2005**, 44, 1323.
- 53) L.Shi, Z.M. Li, B.-H.Xie, J.-H. Wang, C.-R. Tian, M.-B.Yang, *Polym. Int.* **2006**, 55, 862.
- 54) X.-C. Bian, J.-H. Tang, Z.-M. Li, Z.-Y Lu, A. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 3347.
- 55) S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, L. Costa – “Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6”, *Fire and Materials*, Volume 21, Issue 2, Pages 75-83, **1997**
- 56) Sergio Bruckner, Giuseppe Allegra, Mario Pegoraro, Francesco Paolo La Mantia– “Scienza e tecnologie dei materiali polimerici” – EdiSES

- 57) M.-T. Ton-That, K. C. Cole, C.-K. Jen, D. R. Franca “Polyester Cure Monitoring by Means of Different Techniques “*National Research Council Canada, Industriad Materials Institute 75 De Mortagne Blvd., Boucherville, Quebec, Canada J4B 6Y4*
- 58) Edward D. Weil, Sergei V. Levchik Commercial Flame Retardancy of Unsaturated Polyester and Vinyl Resins: Review, **2003**
- 59) A. Castrovinci , G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez d, M. Vouters “Ammonium polyphosphate–aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene–styrene block copolymer”, *European Polymer Journal* **41**, **2005**, 2023–2033
- 60) Patent Number: 5, 109, 037 “ Surface Modified Ammonium Polyphosphate” **1992**
- 61) Patent Number: 5, 700, 575 “ Water Insoluble Ammonium Polyphosphate particle”
- 62) Barbara Cichy, Dorota Łuczowska, Mariusz Nowak, Maria Władyska-Przybylak “ Polyphosphate Flame Retardants with Increased Heat Resistance “ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2897-2905
- 63) Sergei V. LevchiK “Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability”
- 64) Yan Zhou, Xiaoyun Yang , Demin Jia “ Cure behavior of unsaturated polyester/modified montmorillonite nanocomposites” *Polym Int* **2007**, *56*, 267–274
- 65) Prof. Caprino - appunti del corso di Tecnologia dei materiali compositi
- 66) FTI Microcalorimetro Manuale operativo
- 67) C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff “ Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol “ *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *24*, 11
- 68) Benjamin J. McCoy “ Polymer thermogravimetric analysis: effects of chain-end and reversible random scission” *Chemical Engineering Science* **56**, **2001**, 1525-1529
- 69) B. A. Howell “ Utilization of themogravimetry in the study of reaction mechanism” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. **93**, **2008**, *1*, 27–34
- 70) Ming-Hai Qu, Yu-Zhong Wang, Ya Liu, Xin-Guo Ge, De-Yi Wang, Chuan Wang, “Flammability and Thermal Degradation Behaviors of Phosphorus-Containing Copolyester/BaSO<sub>4</sub> Nanocomposites” *Wiley InterScience* **2006**

- 71) A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, B. Mortaigne “ Thermal degradation and fire behaviour of Unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene” *Polymer Degradation and Stability* 61, **1998**, 441-452
- 72) Ewa Kicko-Walczak “Kinetics of Thermal Decomposition of Unsaturated Polyester Resins with Reduced Flammability” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2851–2857, **2003**
- 73) Corneliu Hamciuc, Tachita Vlad-Bubulac , Oana Petreus , Gabriela Lisa “Kinetics of thermal degradation in non-isothermal conditions of some phosphorus-containing polyesters and polyesterimides” *European Polymer Journal* 43, **2007**, 980–988
- 74) Yeng-Fong Shih, Ru-Jong Jeng “Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNs by conventional and modulated thermogravimetric analysis” *Polymer Degradation and Stability* 91, **2006**, 823 – 831
- 75) Francois Dabrowski, Serge Bourbigot, Renè Delobel, Michel Le Bras “Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite” *European Polymer Journal* 36 , **2000**, 273-284
- 76) S. Montserrat, J. Målek, P. Colomer “ Thermal degradation kinetics of epoxy- anhydride resins: I. Influence of a silica filler” *Thermochimica Acta* 313, **1998**, 83-95
- 77) S. Montserrat, J. Målek, P. Colomer “ Thermal degradation kinetics of epoxy- anhydride resins: II. Influence of reactive diluent” *Thermochimica Acta* 336 ,**1999**, 65-71
- 78) Pellegrino Musto, Giuseppe Ragosta, Pietro Russo, Leno Mascia “Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy- Bismaleimide Networks: Kinetics and Mechanism” *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, No. 18
- 79) J.M. Morancho, J.M. Salla, X. Ramis, A. Cadenato. Comparative study of the degradation kinetics of three powder thermoset coatings. *Thermochimica Acta* 419, **2004**, 181–187
- 80) G. Camino, L. Costa, M. P. Luda di Cortemiglia “Overview of Fire Retardant Mechanisms” *Polymer Degradation and Stability* 33 ,**1991**, 131-154
- 81) Koro de la Caba, Pedro Guerrero, Lnaki Mondragon, Josè M. Kenny “Comparative Study by DSC and FTIR Techniques of an Unsaturated Polyester Resin Cured at Different Temperatures” *Polymer International* 45, **1998**, 333-338
- 82) Jeffrey M. Cogen, Thomas S. Lin and Richard E. Lyon “Correlations between pyrolysis combustion flow calorimetry and conventional

- flammability tests with halogen-free flame retardant polyolefin compounds”  
*Fire Mater.* **2009**; 33:33–50
- 83) Marc R. Nydena, Michael Smitha, Richard G. Ganna and Richard N. Waltersb. “Application of a heat release criterion for non-combustible materials”
- 84) James E. Brown, Emil Braun, William H. Twilley. Cone Calorimeter evaluation of the flammability of composite materials NBSIR 88-37333
- 85) Robert Filipczak, Richard E. Lyon . The Correlation of heat Release Calorimetry Measurements November 2002 DOT/FAA/AR-TN02/104
- 86) Alexander B. Morgan and Mary Galaska. “Microcombustion calorimetry as a tool for screening flame retardancy in epoxy”. *Polym. Adv. Technol.* **2008**; 19: 530–546
- 87) Costa L, Camino G, Bertelli G, Borsini G. “Mechanistic study of the combustion behavior of polymeric materials in bench-scale tests. I. Comparison between cone calorimeter and traditional tests”. *Fire and Materials* **1995**; 19:133–142.
- 88) Walter Gianelli, Giovanni Camino, Daniela Tabuani, Vittorio Bortolon, Tonino Savadori and Orietta Ponticelli. “Fire behaviour of polyester–clay nanocomposites” *Fire Mater.* **2006**; 30:333–341
- 89) A. Hernangil, M. Rodriguez, L.M. Leon, J. Ballester and J.R. Alonso “Experimental Design of Fire-Retarded Formulations. Low Viscosity Polyester Resins” *Journal of Fire Sciences* **1999**; 17; 281
- 90) Ewa Kicko-Walczak “New Polyester Resins with Reduced Flammability and Smoke Evolution Capacity” *Fire Mater.* **1998**, 22, 253-255
- 91) P. A. Atkinson, P. J. Haines, G. A. Skinner and T. J. Lever “ Studies of fire-retardant polyester thermosets using thermal method” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000** , Vol. 59 395-408
- 92) Ewa Kicko- Walczak “ New generation of fire retardant polyester resins” *Macromol. Symp.* **2003**, 199, 343-350
- 93) Yibing Cai , Qufu Wei, Fenglin Huang, Weidong Gao. Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form-stable phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites. *Applied Energy* **85**, **2008**, 765–775
- 94) Prof. Caprino - appunti del corso di Tecnologia dei materiali compositi
- 95) I. Crivelli Visconti, A. Langella, M. Durante, Università Federico II Napoli “New Developments of the Infusion Technology” by Sea

- 96) W.D. Brouwer, E.C.F.C. van Herpt, M. Labordus “Vacuum injection moulding for large structural applications” *Composites: Part A* 34 **2003**, 551–558
- 97) Edwin Cornelus Felix Carolus Van Herpt “Method for the manufacture of a reinforced plastic product” US **2007/0158874 A1**
- 98) Nicolas Vernin, Mourad Chobra, Suresh Advani, Justin Alms “Vacuum assisted resin transfer molding techniques with flow flooding chamber” US **2007/0063393 A1**
- 99) Shawn M. Walsh and Bruce K. Fink “Achieving low cost composite processes through intelligent design and control” *RTO-MP-069(II)*, **2001**
- 100) Brevetto: NA2009A00067 “Sistema di fabbricazione di materiali compositi con infusione pulsata di resina (PULSED INFUSION)” **2009**
- 101) Manfredi LB, Rodriguez ES, Wladyka-Przybylak M, Vazquez A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability* **2006**; 91:255–261.
- 102) Alexander B. Morgan, Nicholas A. Gagliardi, William A. Price and Mary L. Galaska. “Cone calorimeter testing of S2 glass reinforced polymer composites”. *Fire Mater.* **2009**; 33:323–344
- 103) Kandola BK, Myler P, Herbert K, Rashid MR. “Effect of fibre type on fire and mechanical behaviour of hybrid composite laminates”. SAMPE Fall Technical Conference Proceedings, Dallas, TX, 6–9 November **2007**.
- 104) Kandola BK, Horrocks AR, Rashid MR. Effect of reinforcing element on burning behaviour of fibre-reinforced epoxy composites. *Proceedings of 17th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Stanford, CT, 22–24 May* **2006**.
- 105) Rosaria Emanuela Perez” Degradazione termica di matrici termoindurenti per composite per applicazioni nel settore Trasporti” Relatore: Vincenza Antonucci Correlatori: Maria Rosaria Ricciardi, Mauro Zarrelli