



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II**

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

**Preparazione e caratterizzazione di sistemi
epossidici con migliorate proprietà alla fiamma.**

ANNA DE FENZO

**Dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali e delle Strutture
XXIV ciclo**

**TUTOR
Dr. Michele Giordano
Dr. Mauro Zarrelli**

**COORDINATORE
Prof. G. Mensitieri**

Dicembre 2011

Indice

Capitolo 1 Introduzione

1.1 Premessa	pag.3
1.2 Il ciclo di combustione dei polimeri	pag.4
1.3 I ritardanti di fiamma	pag.6
1.4 Descrizione dei test	pag. 21
1.5 Apparecchiature e procedure	pag. 25

Capitolo 2 Materiali e metodi

2.1 Materiali	pag. 34
2.2 Metodi di preparazione	pag. 46
2.3 Termogravimetria	pag. 51
2.4 Cono calorimetro	pag. 52
2.5 Microscopio elettronico a scansione	pag.55
2.6 Microcalorimetro	pag.56

Capitolo 3 Risultati sperimentali: cariche inorganiche

3.1Premessa	pag. 59
3.2 Prove al cono calorimetro	pag. 59
3.3Prove al cono calorimetro: sistemi additivati	pag.63
3.4 Analisi SEM	pag. 70
3.5 Termogravimetria : analisi della degradazione	pag. 78
3.6 Analisi al micro calorimetro	pag. 112

Capitolo 4 Risultati sperimentali: colofonia

4.1 Premessa	pag. 121
4.2 Analisi DSC	pag. 121
4.3 Analisi termo gravimetrica	pag. 125
4.4 Modifiche chimiche	pag.130
4.5 Miscele con RTM6	pag.137
4.6 Misure al micro calorimetro	pag.142
Conclusioni	pag. 148
Bibliografia	pag.150

INTRODUZIONE

1.1 PREMESSA

L'uso di materiali compositi a matrice polimerica ha subito fin dal 1960 un notevole incremento e questi materiali hanno un largo e diversificato ambito di utilizzo in applicazioni quali aeronautica, navale, automobilistico, applicazioni civili e prodotti di consumo. L'incremento dell'utilizzo dei materiali composito è mostrato in figura 1:

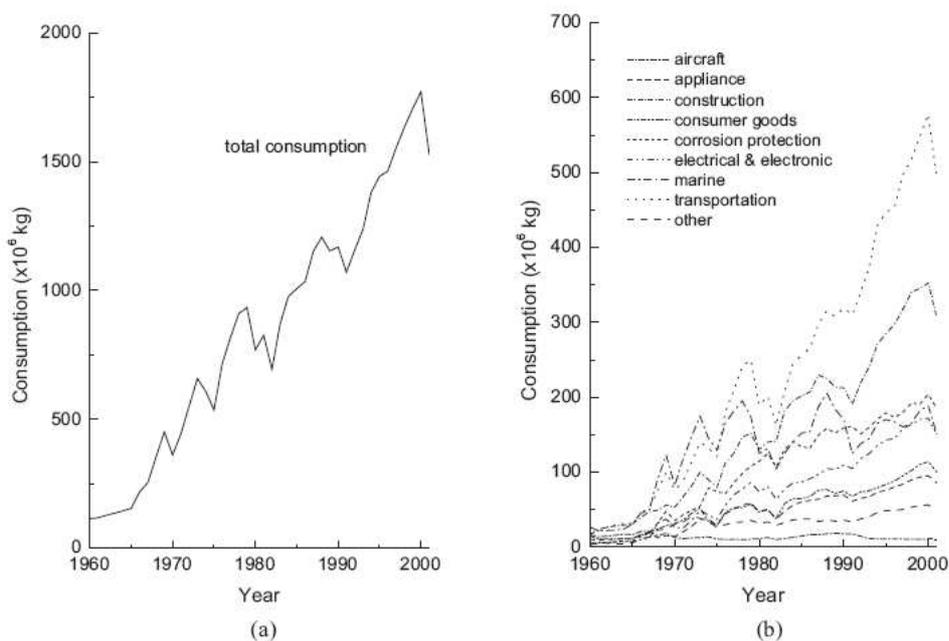


Figura 1 Aumento nell'utilizzo complessivo a) e per settore b) dei materiali compositi

L'uso dei compositi nei più svariati campi di applicazione è legata alle loro proprietà fisiche, termiche, chimiche e meccaniche. Il maggior vantaggio nell'utilizzo dei compositi nei confronti dei materiali metallici consiste nella bassa densità, alta resistenza specifica buona resistenza a fatica, eccellente resistenza alla corrosione e basso coefficiente di espansione termica. Il principale svantaggio nell'utilizzo dei materiali compositi riguarda le scarse proprietà in condizioni di fuoco. Quando i compositi sono esposti ad elevate

temperature (tipicamente circa 300-400°C), la matrice organica si decompone con rilascio di calore, fumi, polveri sottili e volatili tossici. Inoltre in presenza di fiamma i compositi presentano distorsioni e perdita di proprietà meccaniche che compromettono la resistenza della struttura.

Nei paragrafi che seguono verranno esposte in maniera sintetica le variabili in gioco nel processo di fiamma e di combustione per i materiali compositi e le modifiche che è possibile apportare ad un materiale composito per migliorarne le prestazioni al fuoco.

1.2 IL CICLO DI COMBUSTIONE DEI POLIMERI

I materiali polimerici organici sintetici e naturali possono iniziare o propagare gli incendi perché, per effetto del calore, essi si decompongono con la formazione di composti volatili combustibili [1]. Il processo di combustione dei polimeri è molto complesso ed è rappresentabile schematicamente come indicato in figura 1.2

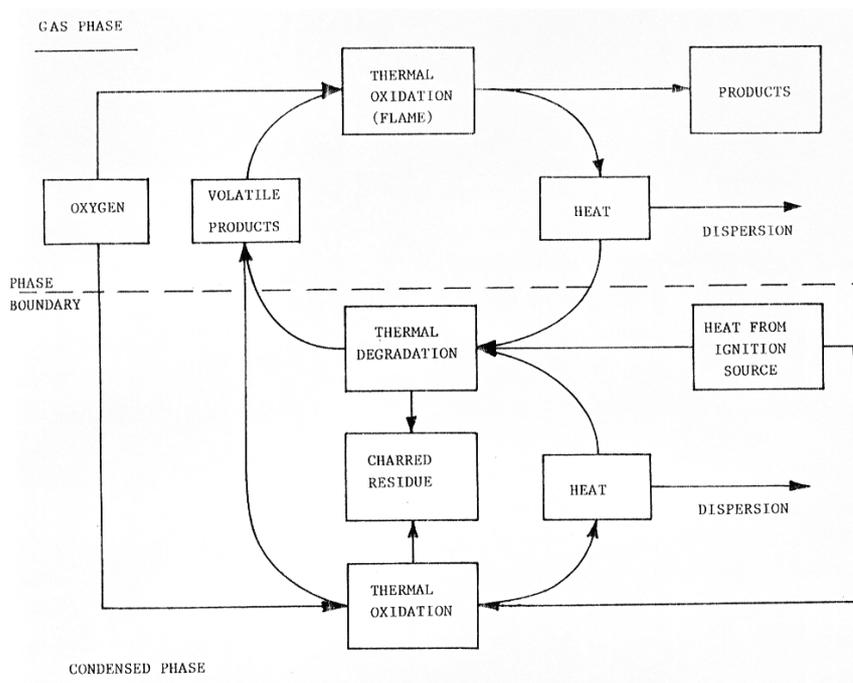


Figura 2 - Ciclo di combustione dei polimeri

La combustione inizia quando i prodotti volatili generati dal calore fornito al polimero dalla sorgente d'innescò, mescolandosi con l'aria, raggiungono, in concentrazione, l'intervallo dei limiti d'infiammabilità e superano, in temperatura, quella d'accensione. La combustione procede poi fino a consumare completamente il materiale se il calore trasmesso dalla fiamma al polimero è sufficiente a mantenere la sua velocità di degradazione termica al di sopra del valore minimo richiesto per l'alimentazione della fiamma stessa. In caso contrario, la fiamma si spegne poco dopo l'accensione. Nei casi in cui il calore fornito dalla sorgente d'innescò si esaurisca oppure sia trascurabile rispetto a quello trasmesso al polimero nel ciclo di combustione, questo diventa un processo autoalimentato se i requisiti termici necessari per sostenerlo sono soddisfatti dal calore svolto dalle reazioni di termo-ossidazione che avvengono nella fase gas nella fiamma o nella fase condensata nel materiale. L'infiammabilità dei materiali polimerici ne limita l'applicazione in numerosi settori di impiego in cui il rischio di incendio (probabilità che l'incendio si verifichi) o la sua pericolosità (conseguenze che esso può avere) sono di qualche rilievo quali i trasporti, l'edilizia, il settore elettrico ed elettronico, ecc. Non è possibile preparare un materiale organico completamente non combustibile che conservi le caratteristiche tipiche di facilità di fabbricazione, basso peso specifico e costo contenuto che caratterizzano i materiali polimerici. Le tecnologie di preparazione dei materiali compositi in quei campi in cui il requisito di resistenza alla fiamma diventa indispensabile, prevedono l'additivazione delle matrici polimeriche mediante ritardanti di fiamma con i quali è possibile diminuire la facilità di innescò e/o la velocità di propagazione della combustione dei polimeri in modo da aumentare l'intervallo di tempo nel

quale è possibile intervenire per estinguere l'incendio, che intercorre tra l'inizio dello stesso e il momento in cui esso diventa generalizzato ("flash over"). In queste condizioni le temperature in gioco sul campione e nell'ambiente circostante arrivano intorno ai 600°C. In seguito all'innesco della fiamma, si ha lo sviluppo del fuoco con temperature che raggiungono anche i 1200°C fino all'estinzione della fiamma che avviene nella fase di decadimento.

1.3 I RITARDANTI DI FIAMMA

Il compito dei ritardanti di fiamma è quello di interrompere il ciclo autoalimentato di combustione, riducendo la velocità dei processi chimici e/o fisici che hanno luogo in uno o più degli stadi che lo costituiscono. L'effetto ultimo di un ritardante di fiamma, qualunque sia il suo meccanismo di azione, è quello di ridurre la velocità di trasferimento del calore al polimero sotto il valore minimo richiesto per l'auto alimentazione della combustione. I ritardanti di fiamma possono svolgere il loro ruolo solo quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato come nelle fasi iniziali di un incendio. Quando però l'incendio diventa divampante ("flashover") la combustione non può più essere interrotta, ma solo confinata. Negli ultimi trenta anni si è sviluppata anche un'attività di ricerca crescente sui meccanismi di ritardo alla fiamma motivata dal bisogno di nuovi sistemi caratterizzati da un'efficienza sempre maggiore e da un impatto ambientale minimizzato. Le strutture chimiche con proprietà ritardanti di fiamma possono essere introdotte nei materiali polimerici sia in modo permanente mediante modificazione chimica o copolimerizzazione, sia per mezzo di additivi. Il primo approccio presenta alcuni vantaggi quali: la distribuzione uniforme del ritardante nel materiale e la permanenza delle caratteristiche di ritardo alla fiamma per l'eliminazione dei

fenomeni di migrazione o estrazione, per esempio nei processi di lavaggio nel caso dei tessuti. Tuttavia, questo approccio è di solito limitato al caso in cui la struttura macromolecolare venga sintetizzata contestualmente alla fabbricazione del prodotto finale come nel caso dei termoindurenti (resine epossidiche, poliesteri insaturi, poliuretani, ecc.) in cui la formulazione del materiale può essere modificata in modo relativamente semplice per seguire le richieste di gradi diversi di ritardo alla fiamma, dovute anche al continuo aggiornamento delle normative sull'impiego dei materiali polimerici.

L'uso di additivi è un approccio più generale perché è molto flessibile e permette di attribuire livelli diversi di ritardo alla fiamma senza modificare il processo di sintesi dei polimeri che sarebbe economicamente troppo gravoso. D'altra parte gli additivi possono dare inconvenienti derivanti da una eventuale bassa compatibilità con il polimero e dalla loro perdita per estrazione o evaporazione. I ritardanti di fiamma oltre ad essere efficienti nel diminuire l'infiammabilità del polimero devono anche essere termicamente stabili alla temperatura di trasformazione del materiale, non interferire negativamente con gli altri additivi del polimero quali ad esempio gli antiossidanti, non essere tossici e non dare fumi corrosivi, tossici o oscuranti nel caso di esposizione all'incendio. In genere si cerca di trovare il miglior compromesso possibile rispetto a tutte queste caratteristiche richieste ai ritardanti di fiamma. Le percentuali di additivo necessarie per ritardare alla fiamma i polimeri sono molto variabili a seconda della natura del polimero e la sua applicazione e vanno da poche parti per milione (es. platino nelle gomme siliconiche) al 60% (idrossidi nelle guaine in elastomero di cavi elettrici), con valori medi di 10-30%. Rispetto al loro meccanismo di azione, i ritardanti di fiamma possono essere classificati a seconda che agiscano nella fase condensata in cui avviene la degradazione termica del polimero o nella fase gas in cui avviene la

combustione dei prodotti volatili. Per quanto riguarda invece il tipo di meccanismo, in entrambe le fasi, esso può essere chimico o fisico. Gli studi effettuati sui meccanismi hanno indicato che molto spesso i ritardanti di fiamma agiscono con una combinazione di diversi meccanismi che dipende dal tipo di polimero in cui sono utilizzati.

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 **diluizione**: l'incorporazione di sostanze inerti e di additivi, che sviluppano gas inerti per decomposizione, diluisce il combustibile nella fase solida e gassosa, cosicché non si supera il limite di accensione della miscela gassosa.
- ✓ 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.

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

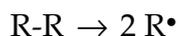
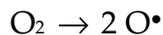
- **Reazione nella fase gassosa**: il ritardante di fiamma e i suoi prodotti di decomposizione ostacolano il meccanismo radicalico del processo di combustione che avviene nella fase gassosa, in quanto danno luogo alla formazione di radicali meno reattivi di quelli normalmente presenti in un processo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

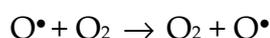
- **Reazione nella fase solida:** può svolgersi in due modi diversi. Il primo consiste a seguito di un processo di disidratazione nel formare uno strato carbonioso protettivo (char) sulla superficie del materiale, che agisce da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (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.

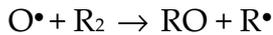
La reazione di combustione dei materiali organici è di natura radicalica, cioè avviene per generazione, propagazione e distruzione dei radicali. Questi sono specie chimiche caratterizzate dalla presenza di almeno un orbitale non totalmente occupato che lo rende altamente reattivo. Infatti tenderà ad 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, ne genereranno altri 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)

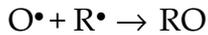


2. Propagazione dei radicali (reazione a catena)





3. Terminazione della catena (incontro di due radicali)



I primi due processi tendono a fare proseguire la combustione, mentre il terzo tende ad estinguerla. 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. 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, l'influenza sulle proprietà del materiale e non ultime, gli 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.

Il mercato dei ritardanti di fiamma comprende molteplici tipologie di additivi le cui principali caratteristiche sono di seguito elencate.

La classificazione dei più comuni ritardanti di fiamma è visualizzata in figura 4 dalla quale si evince che gli additivi più noti ed utilizzati sono:

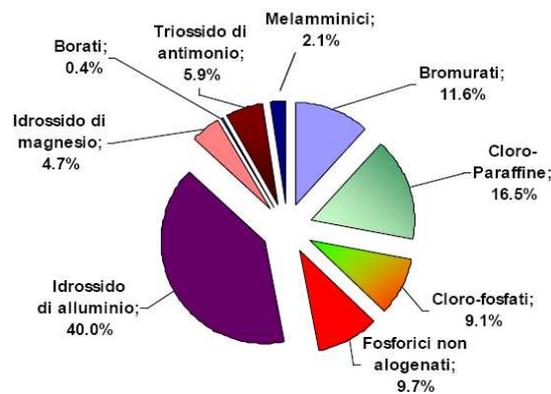


Figura 3 Classificazione dei ritardanti di fiamma

- idrossidi inorganici
- composti alogenati
- sistemi sinergici alogeno metallo
- composti fosforati
- sistemi a comportamento intumescente
- fillosilicati nanodispersi

1.3.1 Gli idrossidi inorganici

Gli idrossidi di alluminio e di magnesio sono i ritardanti di fiamma inorganici più utilizzati. La loro azione dipende dalla disidratazione che essi danno per effetto del riscaldamento:



I due idrossidi hanno un comportamento simile ma poiché la reazione (1) avviene a partire da 180-220°C e la (2) da 325-350°C, solo l'idrossido di magnesio può essere utilizzato con i polimeri che sono trasformati a temperature più elevate.

Il meccanismo di azione generalmente accettato per questi idrossidi è basato sulla loro azione di tipo fisico in fase sia condensata che gassosa. Nella fase condensata la temperatura del polimero è abbassata per l'effetto endotermico della reazione di disidratazione (circa 350 cal/g per entrambi gli idrossidi), per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta (circa 97 cal/g per l'idrossido di alluminio) che alle temperature alle quali avviene la disidratazione passa nella fase gas, e per l'aumento della capacità termica dovuta all'accumulo di ossido di alluminio o di magnesio sulla superficie del materiale in fase di combustione. L'abbassamento di temperatura del polimero porta alla diminuzione della sua velocità di degradazione termica e quindi della velocità di alimentazione della fiamma con prodotti combustibili. Se questa scende sotto il valore di auto-alimentazione della combustione, la fiamma si estingue. Nella fase gas l'acqua vaporizzata diluisce i prodotti combustibili e può portarne la concentrazione al di sotto del limite inferiore di infiammabilità. Inoltre, la diluizione porta alla diminuzione della temperatura dei gas che può risultare

inferiore alla temperatura di accensione. Entrambe queste azioni fisiche nella fase gas possono portare allo spegnimento della fiamma. Gli idrossidi inorganici sono considerati gli additivi ritardanti di fiamma a più basso impatto ambientale perché la loro azione è accompagnata solo dalla formazione di acqua nella fase gas e di solito essi diminuiscono la densità ottica dei fumi generati dalla combustione. Purtroppo, l'efficienza degli idrossidi inorganici è molto bassa e in genere è necessario utilizzarli a concentrazioni dell'ordine del 50-60% per raggiungere i livelli di ritardo alla fiamma richiesti. Il loro impiego è quindi limitato alle applicazioni in cui i polimeri sono normalmente addizionati con livelli simili di cariche inorganiche, le quali verrebbero sostituite dagli idrossidi.

1.3.2 Sistemi basati sui composti alogenati

I ritardanti di fiamma più efficienti e versatili finora commercializzati sono composti alogenati (clorurati alifatici o bromurati aromatici), generalmente utilizzati in combinazione con composti metallici. Il meccanismo di azione di solito attribuito a questi ritardanti di fiamma è basato su una azione chimica in fase gas. Tuttavia, studi recenti indicano che un'azione chimica in fase condensata è ugualmente possibile.

I composti alogenati introdotti nella matrice polimerica che eliminano acido alogenidrico (HX) per degradazione termica nella fase condensata, oppure nella fase gas se evaporano senza decomporsi, sono capaci di interrompere il processo autoalimentato di combustione per l'effetto detto di "avvelenamento della fiamma" che porta al suo spegnimento. Infatti l'acido alogenidrico inviato o generato nella fiamma insieme ai prodotti combustibili derivanti dalla degradazione del polimero, agisce da inibitore del processo radicalico a catena della loro termoossidazione (combustione) che avviene nella fiamma. Il

meccanismo dell'azione inibitrice consiste nella cattura da parte dell'acido alogenidrico, dei radicali $H\cdot$ e $OH\cdot$ che sono i più attivi nel propagare il processo a catena di combustione.

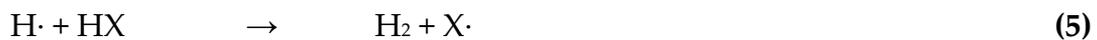
Infatti è stato dimostrato che nelle fiamme alimentate da idrocarburi, l'ossigeno è consumato per reazione con radicali $H\cdot$ attraverso una reazione di ramificazione della catena cinetica che ha quindi un effetto importante sulla velocità complessiva della combustione:



Mentre, la reazione di ossidazione del CO a CO₂ che è fortemente esotermica e fornisce perciò un contributo fondamentale al calore totale svolto dalla combustione e trasmesso al polimero, è dovuta alla reazione del CO con i radicali $OH\cdot$:



L'acido alogenidrico reagisce con i radicali $H\cdot$ e $OH\cdot$ nella fiamma sostituendoli con atomi di alogeno ($X\cdot$) che sono meno reattivi.



Come conseguenza di queste reazioni, la velocità complessiva del rilascio di calore della combustione diminuisce provocando la diminuzione della velocità di trasferimento del calore dalla fiamma al polimero. Quando si raggiunge il limite minimo per l'autoalimentazione, la fiamma si spegne.

L'elevata efficienza dei ritardanti di fiamma alogenati deriva dal fatto che l'acido alogenidrico viene rigenerato per estrazione di idrogeno dalle specie

idrogenate che alimentano la fiamma, da parte degli atomi di alogeno e agisce quindi in modo catalitico provocando un effetto importante anche con basse quantità di additivo.

E' stato osservato che l'efficienza degli acidi alogenidrici diminuisce nella sequenza: $HI > HBr > HCl > HF$.

Di solito si usano composti clorurati o bromurati perché gli ioduri sono termicamente instabili e non resistono alle condizioni di trasformazione dei polimeri e i composti fluorurati sono troppo poco efficienti. La scelta del composto alogenato dipende dal tipo di polimero al quale esso deve essere addizionato. In particolare, si cerca di utilizzare un composto che liberi l'acido alogenidrico nel medesimo intervallo di temperatura nel quale il polimero si decompone alimentando la fiamma con i prodotti di degradazione volatili. In questo modo il combustibile e l'inibitore raggiungono insieme la fase gas in accordo con la teoria del "luogo giusto al momento giusto". A questo riguardo è importante che il comportamento termico del materiale sia valutato direttamente e non calcolato sulla base del comportamento termico sia del polimero che dell'additivo. Infatti possono verificarsi interazioni tra additivo e polimero durante la degradazione termica del materiale che non sono prevedibili sulla base dei risultati ottenuti quando essi sono riscaldati separatamente.

1.3.3 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 hanno azione ritardante prevalentemente in fase condensata, ma per alcuni composti non è del tutto trascurabile l'azione in fase gas. 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 idrocarburici 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. Il meccanismo antifiamma in questo caso è estremamente efficace ma composti del fosforo al pari di quelli alogenati, sprigionano sostanze estremamente tossiche in fase di combustione.

1.3.4 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:

- Melamina pura;
- Derivati della melamina;
- Omologhi della melamina.

I ritardanti di fiamma a base di melamina 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.

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. 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.

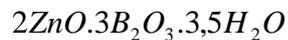
1.3.5 Ritardanti di fiamma a base di silicio

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 organico-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. L'aggiunta di POSS alle matrici polimeriche svolge una importante azione di ritardo alla fiamma. Quando il composito 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.

1.3.6 I composti a base di zinco

I composti a base di zinco 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; inoltre, in presenza del boro, possono rilasciare acido borico, che provoca la carbonizzazione del materiale, riducendo l'emissione di gas infiammabili. Il meccanismo è analogo a quello dei ritardanti di fiamma a base di fosforo: si assiste, a seguito di un processo di disidratazione, alla formazione di uno strato carbonioso protettivo (char) sulla superficie del materiale che funge da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (ossigeno) e combustibile. Lo zinco borato, la cui formula chimica è:



è un ritardante di fiamma multifunzione, che può potenziare l'azione degli alogeni agendo in sinergia con l'ossido di antimonio; invece, nei sistemi antifiamma privi di alogeno, promuove la formazione di uno strato superficiale ceramico e, la sua forte azione di soppressione dei fumi, aiuta ad aumentare il tempo utile alla fuga in caso d'incendio.

A scopo riepilogativo si riporta nella tabella che segue una scheda delle principali caratteristiche dei differenti additivi antifiamma precedentemente esposte, con particolare attenzione per la tossicità riconosciuta di molti di essi.

Nella tabella non sono riportate le caratteristiche dei nano materiali ritardanti di fiamma quali nano tubi di carbonio che sono in pieno sviluppo proprio in relazione alle proprietà di ritardo alla fiamma ma tale argomento non è riguardato il presente lavoro di dottorato si precisa solo che è nota la caratteristica di tali composti.

Tabella 1 Caratteristiche delle differenti tipologie di ritardanti di fiamma noti in commercio

RITARDANTI	MECCANISMO	VANTAGGI	SVANTAGGI
ALOGENATI	Rilasciano gas inerti Interferiscono chimicamente	Ottime proprietà antifiamma	Tossici per l'ambiente
A BASE DI FOSFORO	Interferiscono chimicamente Formano uno strato carbonioso protettivo	Ottime proprietà antifiamma	Altamente tossico
A BASE DI AZOTO	Interferiscono chimicamente Agiscono come dissipatore di calore Rilascia gas inerti Formazione di uno strato carbonioso protettivo Azione intumescente	Non tossici Economici Basso impatto ambientale	Basse proprietà antifiamma
A BASE DI ZINCO	Formazione di uno strato vetroso protettivo e di una forte barriera carboniosa	Non tossici Buone proprietà antifiamma In sinergia con i ritardanti di fiamma alogenati o melamminici ne potenziano l'efficacia	Limitato tempo di azione
IDROSSIDI DEI METALLI	Agiscono come dissipatore di calore Rilasciano gas inerti	Non tossici	Sono necessarie dosi elevate

1.4 DESCRIZIONE DEI TEST

Per un sistema polimerico o composito a matrice polimerica che deve essere testato per definire le proprietà di resistenza alla fiamma occorre individuare una serie di test che possano essere adatti a tale scopo. Di seguito sono elencati i test disponibili e gli apparati connessi a ciascun test così da avere una panoramica ben precisa di tutta la gamma possibile a seconda della tipologia di struttura da testare.

1.4.1 Infiammabilità

Test di autoestinguenza verticale:

Per i pannelli interiori del soffitto e delle pareti laterali, partizioni, gallery structure, pareti delle cabine, struttura della pavimentazione, e per i materiali usati nella costruzione dei contenitori di deposito (all'infuori di contenitori di deposito che si trovano sotto le poltrone o per il deposito di piccoli oggetti, come giornali o carte) si richiede che:

- la lunghezza della zona danneggiata (burn lenght) non superi i 15 cm
- il tempo di estinzione della fiamma mediamente (dopo aver tolto la sorgente di fiamma) non superi i 15s
- le gocce cadute dal provino non devono continuare a bruciare per più di 3s

La fiamma viene applicata per 60 s e poi rimossa.

Per i rivestimenti dei pavimenti, tessuti (inclusi i rivestimenti per mobili), cuscini delle poltrone, tessuti morbidi, tessuti rivestiti decorativi e non, pelli, vassoi, tessuti per l'arredamento, condotti elettrici, materiali isolanti acustici e termici, pannelli laterali degli scompartimenti del carico o dei bagagli di classe

B ed E, pannelli dei pavimenti degli scompartimenti del carico o dei bagagli di classe B, C, D, E, condotte d'aria, parti formate o termoformate si richiede che:

- la lunghezza della zona danneggiata non superi i 20 cm
- il tempo di estinzione della fiamma (post-combustione) mediamente (dopo aver tolto la sorgente di fiamma) non superi i 15s
- le gocce cadute dal provino non devono continuare a bruciare per più di 5s

La fiamma viene applicata per 12 s e poi rimossa successivamente.

Test di autoestinguenza orizzontale:

Per finestre e insegne in plastica, pezzi costruiti in tutto o in parte da materiali elastomerici, cinture delle poltrone, attrezzature per i bagagli, inclusi contenitori e recipienti si richiede che:

- La velocità media di combustione non deve superare i 64 mm/min

Per tutte le altre parti non sopra menzionate si richiede che:

- La velocità di combustione media non deve superare i 102 mm/min

Test di autoestinguenza a 45°:

Per i pannelli degli scompartimenti del carico o dei bagagli di classe B o E si richiede anche che (oltre al test di autoestinguenza verticale):

- La fiamma non deve attraversare il materiale sia durante l'applicazione di essa sia dopo la sua rimozione.
- Il tempo di post-combustione (mediato) dopo la rimozione della sorgente non deve superare i 15 s.
- Il tempo di post-incandescenza non deve superare i 10 s.

Test di autoestinguenza a 60°:

Per i materiali isolanti sui cavi elettrici e i cavi installati in ogni parte della fusoliera si richiede che:

- la lunghezza della zona danneggiata non superi i 76mm
- il tempo di post-combustione mediamente (dopo aver tolto la sorgente di fiamma) non superi i 30 s
- le gocce cadute dal provino non devono continuare a bruciare per più di 3s
-

Test di autoestinguenza dei cuscini delle poltrone

Per i cuscini delle poltrone, eccetto le poltrone dei membri dell'equipaggio di volo si richiede che:

- Devono essere testati almeno tre provini
- Se il cuscino è costruito con un materiale antifiamma, esso deve completamente ricoprire l'interno in schiuma del materiale
- Per almeno 2/3 del numero totale dei provini testati, la zona danneggiata non deve raggiungere il lato del cuscino opposto al bruciatore
- La parte danneggiata non deve superare 43 cm
- La percentuale media della perdita in peso non deve superare il 10%
- Per almeno 2/3 dei provini testati la perdita in peso non deve superare il 10%

1.4.2 Rilascio del calore

Per pannelli del soffitto, pannelli delle pareti, partizioni, gallery, pareti di cabine larghe, pannelli dado, scompartimenti per il deposito, divisori di classi, unità di service per passeggeri si richiede che:

- Il calore totale positivo rilasciato nei primi due minuti non deve superare i 65 KW min/m²
- La massima velocità di rilascio di calore durante 5 minuti di test non deve superare i 65 KW/m²

1.4.3 Resistenza al fuoco

Per i pannelli dei soffitti e delle pareti laterali degli scompartimenti dei carichi o dei bagagli di classe C e D si richiede che:

- Devono essere testati almeno tre provini, ciascuno dei quali deve simulare i pannelli dei soffitti o delle pareti laterali degli scompartimenti
- Per ogni provino non ci deve essere penetrazione di fiamma dopo 5 minuti dall'applicazione della sorgente di fiamma.
- Il massimo picco di temperatura misurato a 102 mm sopra la superficie superiore del campione testato orizzontalmente non deve superare i 204°C.

1.5 APPARECCHIATURE E PROCEDURE

1.5.1 Infiammabilità

I provini devono essere tenuti in condizioni ambiente fino all'applicazione della fiamma. I test orizzontali e verticali devono essere condotti in cabine senza correnti d'aria. I provini troppo grandi per le cabine utilizzate devono comunque essere testati in condizioni simili.

Test verticali

Si devono testare almeno 3 provini e i risultati vengono mediati. Ogni provino deve essere supportato verticalmente e deve essere esposto ad un bruciatore Bunsen o Tirril con un tubo di diametro interno nominale di 9,5 mm che sia tale da dare una fiamma alta 38mm. La temperatura minima, misurata con un pirometro, nel centro della fiamma deve essere di 843°C . Il bordo più basso del provino deve stare 19 mm al di sopra del bordo superiore del bruciatore. La fiamma deve essere applicata sulla linea centrale del bordo più basso del provino. Il tempo di fiamma, la burn length (cioè la parte danneggiata), il tempo di incandescenza delle gocce devono essere registrati per ciascun provino.

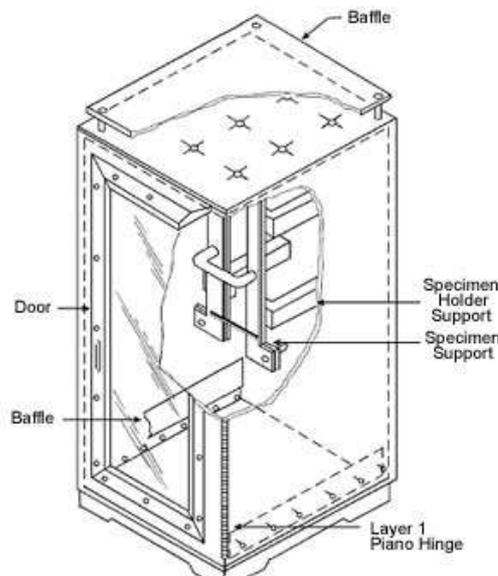


Figura 4 Vertical Bunsen Burner test set-up

Test orizzontali

Si devono testare almeno 3 provini e i risultati vengono mediati. Ogni provino deve essere supportato orizzontalmente. Il provino deve essere esposto ad un bruciatore Bunsen o Tirril con un tubo di diametro interno nominale di 9,5 mm che sia tale da dare una fiamma alta 38mm. La temperatura minima della fiamma misurata con un pirometro nel centro della fiamma deve essere di 843°C .

Il provino deve esser posizionato in modo tale che il bordo che viene testato è centrato a 19mm sopra il top del bruciatore. La fiamma deve essere applicata per 15 s e poi rimossa. Il tempo di fiamma, di incandescenza e se la fiamma penetra il provino devono essere registrati per ciascun provino.

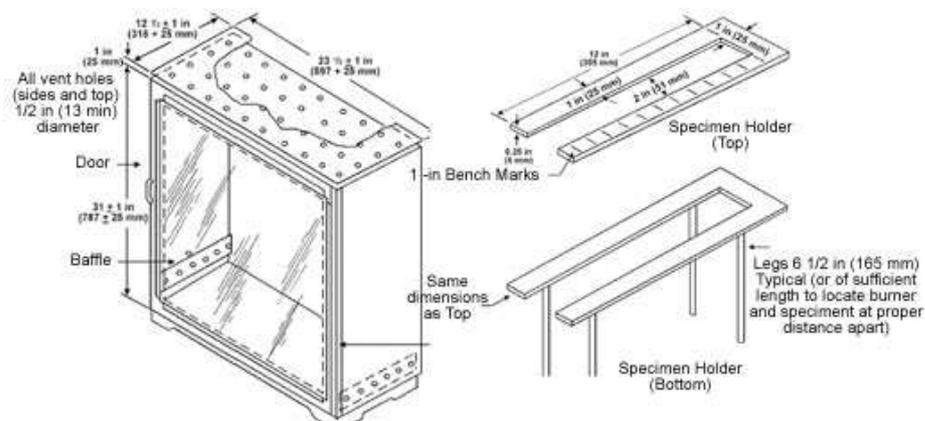


Figura 5 Horizontal Bunsen Burner test set-up

Test a 45°

Si devono testare almeno 3 provini e i risultati vengono mediati. I provini devono essere supportati ad un angolo di 45° rispetto ad una superficie orizzontale. Il provino deve essere esposto ad un bruciatore Bunsen o Tirril con un tubo di diametro interno nominale di 9,5 mm che sia tale da dare una fiamma alta 38mm. La temperatura minima della fiamma misurata con un pirometro nel centro della fiamma deve essere di 843°C. Si devono prendere

delle precauzioni per evitare correnti. La fiamma deve essere applicata per 30 s e poi rimossa.

Test a 60°

Si devono testare almeno 3 provini per ogni tipo di cavo elettrico (tipo e dimensioni). I provini rappresentativi dei cavi, compresi quelli isolanti devono stare ad un angolo di 60° con l'orizzontale con la porta della cabina aperta durante il test oppure devono essere messi in una camera di circa 60 cm di lunghezza x 31 cm x 31 cm aperta in alto, in un lato verticale e che contiene un flusso sufficiente di aria per la combustione completa, ma tale che non ci siano correnti. Il provino deve essere parallelo e a circa 15 cm dalla parte anteriore della camera. L'estremità inferiore del provino deve essere fissata rigidamente con un morsetto. L'estremità superiore del provino deve passare su una carrucola o una biella e deve stare attaccato ad un appropriato peso. La fiamma viene applicata per 30 s.

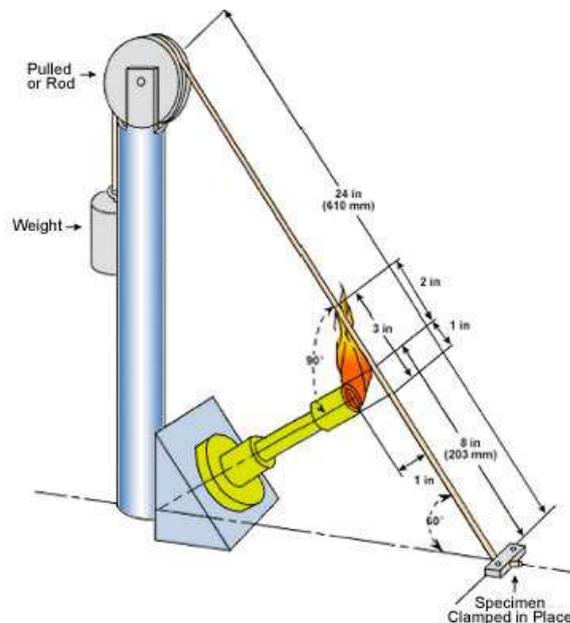


Figura 6 60 degree bunsen burner test set up

Il bruciatore deve avere un diametro nominale di 9,5 mm e deve essere tale da fornire una fiamma alta 76 mm in un cono di profondità di circa 1/3 dell'altezza della fiamma. La temperatura minima della parte più calda della fiamma deve essere non inferiore a 954°C. Il tempo di fiamma, la burn length, il tempo di incandescenza delle gocce devono essere registrati per ciascun provino. La rottura del provino non è considerato un fallimento.

Test di autoestinguenza dei cuscini delle poltrone

L'allestimento dell'apparato di test include: un bruciatore al kerosene tipo pistola, un calorimetro, 7 termocoppie, un registratore di dati, una bilancia. Il provino viene esposto alla fiamma per 2 minuti e poi si spegne il bruciatore. Il test viene terminato sette minuti dopo l'inizio dell'esposizione alla fiamma usando agenti estinguenti gassosi (ad esempio CO₂). Si passa poi alla misura e alla registrazione del peso del provino rimanente.

1.5.2 Rilascio del calore

Il test del calore rilasciato è basato su calorimetro OSU. Un campione verticale è esposto a 35 kW/m² (attraverso un opportuno calorimetro calibrato) per 5 minuti all'interno di una camera climatica attraverso cui passa un flusso d'aria costante. La combustione del provino viene ottenuta con una fiamma pilota. I prodotti della combustione che lasciano la camera vengono monitorati in modo tale da calcolare la velocità di rilascio del calore. Questo test (una versione modificata dell'ASTM E906) è quasi esclusivamente usato nell'industria aerospaziale; in altre aree è stato sostituito dal test con calorimetro conico (ISO 5660-1).



Figura 7 - Rate of Heat Release Apparatus/Camera tipo Ohio State University

1.5.3 Opacità dei fumi e tossicità

Consistono nell'espore il provino ad una fiamma standard, valutando la quantità di fumi generata in queste condizioni attraverso misure radiometriche, cioè verificando la quantità di radiazione luminosa che riesce a passare attraverso il fumo in condizioni standard.

Consistono nell'espore il provino ad una fiamma standard, valutando la quantità gas tossici (HCN, CO, SO₂/H₂S, HCl, NO/NO₂), generata in queste condizioni attraverso misure colorimetriche o cromatografiche.



Figura 8 - Camere per determinazione fumi e gas tossici tipo NBS

1.5.4 Resistenza al fuoco

L'allestimento delle apparecchiature di test include: un bruciatore al kerosene tipo pistola, un calorimetro, 7 termocoppie, un registratore di dati, una bilancia. Il provino viene esposto alla fiamma per 5 minuti e poi si spegne il bruciatore. Il test dovrebbe essere terminato prima che si osservi la penetrazione di fiamma. Nel report del test si deve includere: una completa descrizione del materiale testato (tipo, manifattura, spessore ed altri dati di questo genere); le osservazioni sul comportamento del provino durante l'esposizione alla fiamma (delaminazione, ignizione della resina, fumi, e relativi tempi); il tempo a cui avviene la penetrazione di fiamma per ciascuno dei tre provini testati; orientazione dei pannelli.

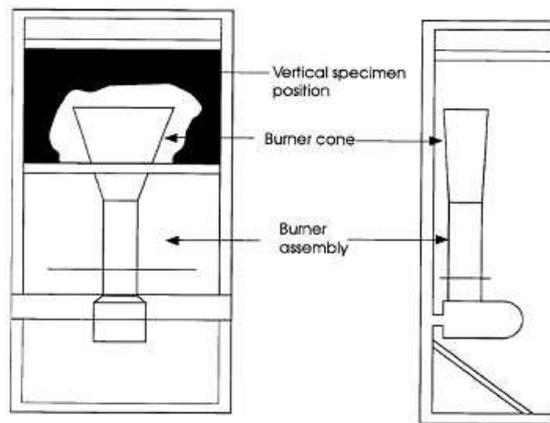


Figura 9 – Apparato per test verticali

1.5.5 Rilascio di calore mediante micro calorimetro

In figura 10 si riporta lo schema dell'apparecchiatura utilizzata nel presente lavoro di dottorato per definire le proprietà al fuoco dei campioni di resina additivata con materiali inorganici nelle diverse percentuali. Si osserva che il campione in tale apparato, viene riscaldato secondo una rampa di temperatura che viene impostata dall'operatore e mentre i prodotti volatili della decomposizione del campione passano attraverso un combustore che è impostato a 900°C. Dei materiali volatili viene misurata la velocità del calore rilasciato.

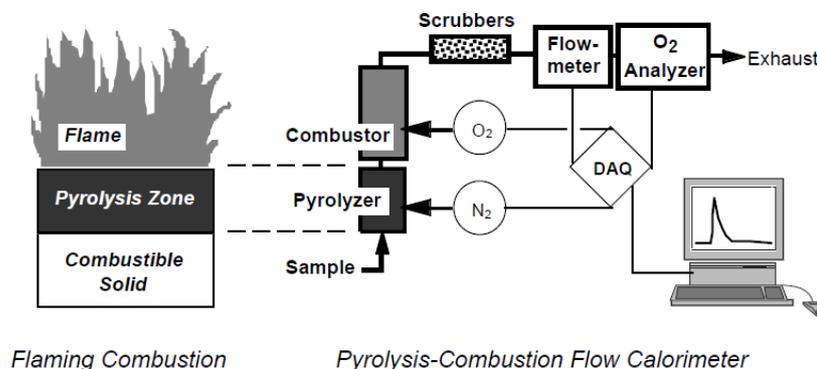


Figura 10 - Schema operativo del microcalorimetro

MATERIALI E METODI

2.1 I MATERIALI

Il lavoro di dottorato ha riguardato la preparazione e la caratterizzazione di materiali compositi con proprietà al fuoco migliorate dall'aggiunta di componenti inorganici.

La scelta della matrice è ricaduta su una resina epossidica monocomponente di utilizzo in campo aeronautico con elevate proprietà meccaniche denominata RTM6; tale resina è un sistema ad elevata temperatura di transizione vetrosa ed è stata scelta in quanto soddisfa le esigenze legate a diversi progetti di ricerca ai quali è stato fatto riferimento per il presente lavoro di ricerca. La resina scelta, come le resine epossidiche in generale, risulta avere scarse proprietà di resistenza alla fiamma e dunque si è proceduto a definire additivi di dimensioni micrometriche per migliorare tali proprietà.

Gli additivi sono stati scelti tenendo conto della facile reperibilità e della composizione chimica che rispetta le problematiche ambientali della categoria. Come detto nel capitolo introduttivo i ritardanti di fiamma inorganici interferiscono nel meccanismo di innesco e sviluppo attraverso diversi processi fisici con il processo di combustione:

1. rilasciano acqua o gas non infiammabili che diluiscono i gas prodotti dalla fiamma,
2. raffreddano la superficie del materiale,
3. producono uno strato resistente e non infiammabile sulla superficie.

Questi composti, per fornire dei risultati apprezzabili, sono utilizzati in elevate concentrazioni, o più comunemente, in combinazione con altri tipi di ritardanti di fiamma.

I materiali compositi prodotti con matrici polimeriche additivate con ritardanti di fiamma inorganici, presentano proprietà di resistenza al fuoco i cui meccanismi chimici, termici e fisici che controllano le reazioni e di proprietà quali tempo di ignizione, calore rilasciato, velocità di propagazione della

fiamma, produzione di fumo e tossicità dei fumi rilasciati variano molto a seconda delle percentuali di additivo aggiunte.

La conoscenza delle proprietà di resistenza al fuoco dei materiali compositi risulta piuttosto completa dal punto di vista bibliografico mentre sono meno note le proprietà di resistenza al fuoco quali resistenza alla propagazione del fuoco, stabilità dimensionale ed integrità strutturale specialmente in condizioni di carico. In queste condizioni, non essendo regolamentata da normative severe, la definizione dei parametri di resistenza al fuoco dei compositi, viene realizzata mediante sinergica applicazione di differenti tipologie di tests.

Tecniche sperimentali usate per misurare e valutare le proprietà al fuoco dei materiali compositi possono essere classificati in base alla dimensioni dei campioni testati; infatti, partendo da un apparato bench-top (apparati da banco) che analizza e testa campioni anche solo di pochi mg di peso, si arriva a apparati che testano intere strutture. I parametri impostati per eseguire materialmente un test dipendono dalle dimensioni dei campioni e si passa da flussi termici applicati di bassa intensità al di sotto di 20kW/m^2 fino ad arrivare a condizioni di sviluppo completo di fuoco con flusso termico di 150kW/m^2 . Gli apparati di test comunemente utilizzati sono il cono calorimetro, ed il calorimetro a consumo di ossigeno a cui spesso viene associata la sperimentazione in camera calorimetrica per dimensioni maggiori e per completare le indagini con test di fine vita che raramente possono essere effettuati con apparecchiature da banco. Tra i vari metodi il test al cono calorimetro fornisce una quantità di dati ed informazioni maggiori rispetto agli altri test ma ad ogni modo, per ottenere una conoscenza completa del comportamento alla fiamma di un materiale composito occorre utilizzare due o più tipologie di test insieme.

Tabella 2 Tipologie di test e parametri riconducibili a ciascun tipo di test

Test Method	Heat Release Rate	Ignition Time	Flame -Out Time	Heat of Combustion	Mass Loss Rate	Flame Spread	Smoke Density	Soot Yield	Gas Emissions
Cone calorimeter	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
OSU calorimeter	✓						✓		
Bomb calorimeter				✓					
LOI test		✓	✓						
Radiant panel flame spread		✓	✓			✓	✓		
NBS smoke chamber							✓		✓
NFPA 269 toxicity test									✓
Room calorimeter	✓	✓	✓			✓	✓		✓

2.1.1 Matrice termoindurente epossidica RTM6

HexFlow® RTM6 è una resina monocomponente già degasata, sviluppata specificamente per soddisfare le esigenze delle aziende aeronautiche ed aerospaziali nel processo avanzato RTM (resin transfer moulding).

È un sistema premiscelato di resina epossidica che può essere utilizzata nel range di temperature da -60°C a 180°C. A temperatura ambiente, si presenta come una colla translucida di colore marrone e la sua viscosità diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura

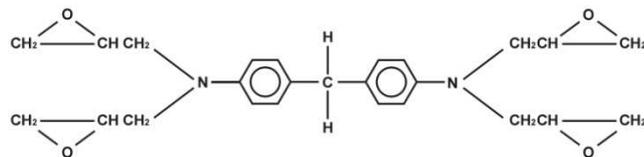
I principali vantaggi dell'RTM6 sono:

- ✓ Sistema monocomponente;
- ✓ Già degasata e pronta all'uso;
- ✓ Alta temperatura di transizione vetrosa;
- ✓ Facile da lavorare (bassa pressione di iniezione);
- ✓ Basso assorbimento di umidità;
- ✓ Brevi cicli di cura.

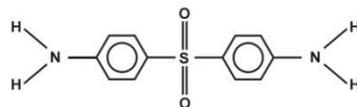
Tabella 3 Proprietà della resina epossidica monocomponente RTM6

RTM6	
Aspetto	Colla traslucida
Tg 0	-11°C
Tg ∞	206 °C
Densità (g/cm ³) resina non curata	1.11 a 25°C
Densità (g/cm ³) resina curata	1.14 a 25°C
Tenacità alla frattura (J/m ²)	168
Ciclo di cura	75 min a 160°C
Ciclo di post-cura	120 min a 180°C

Questa resina presenta una shelf life minima di 15 giorni alla temperatura di 23°C e dal momento dell'utilizzo le sue proprietà sono garantite per 9 mesi se conservata ad una temperatura di -18°C. Si riporta la formula di struttura della resina epossidica da cui deriva il sistema monocomponente RTM6; pertanto si fa riferimento alla molecola di tetra-glicidil diammino-difenil-metano (TGDDM) e alla molecola di diammino-difenil-sulfone (DDS), come agente reticolante.



TGDDM (Tetra Glicidil Diammino Difenil Metano)



DDS (Diammino Difenil Sulfone)

Figura 11 Formula del tetra-glicidil diammino difenil metano e del diammino difenil sulfone

Una caratterizzazione preliminare della resina ha consentito di definire i parametri di processo per le successive realizzazioni. Dalle misure dinamiche e quelle isoterme, i cui andamenti sono riportati nelle figure 12-13. L'analisi dei dati ha permesso di effettuare alcune considerazioni:

- ✓ Le misure dinamiche mostrano un picco di reticolazione con massimo alla temperatura di 241 °C ed una energia associata alla reazione di cura pari a 470 J/g.
- ✓ Dall'analisi dei dati delle misure isoterme, si evince che effettuando uno step di cura per 90 minuti a 160°C si ottiene una reticolazione dell'83%.
- ✓ Per ottenere una completa reticolazione occorre effettuare uno step di post-cura alla temperatura di 180°C che è inferiore alla Tg di 196°C.

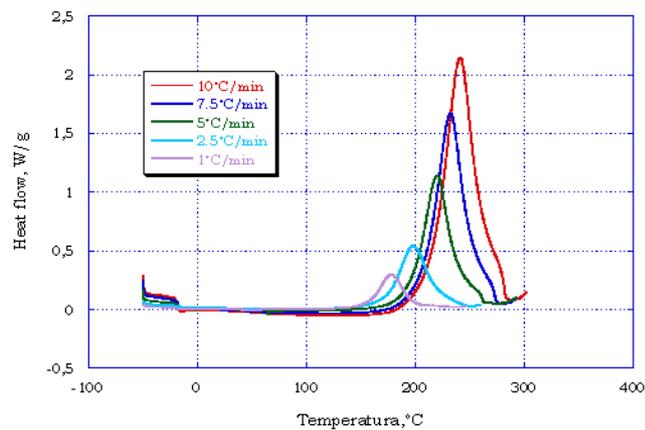


Figura 12 Misure dinamiche DSC effettuate su RTM6

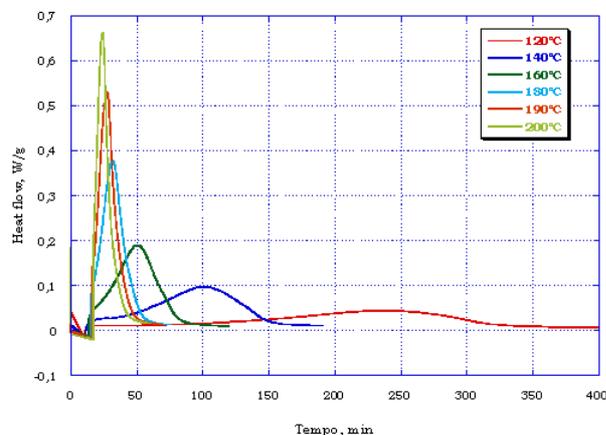


Figura 13 Misure isoterme DSC effettuate su RTM6

2.1.2 Lo Zinco Borato ZB 2335

Lo zinco borato è un ritardante di fiamma multifunzionale compatibile con diverse matrici e infatti può funzionare sia come ritardante di fiamma in sinergia con gli alogeni e sia come riduttore di fumi poiché promuove la formazione di uno strato carbonioso detto char che fornisce una barriera al trasferimento di calore.

Le sue caratteristiche principali sono riportate in tabella 4.

Tabella 4 Caratteristiche chimico fisiche dello zinco borato

Zinco Borato (ZB)		
Formula chimica	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O	
Aspetto	Polvere bianca	
Analisi chimica	ZnO	37%
	B ₂ O ₃	47%
Densità (g/cm ³)	0.35-0.6	
Dimensione media delle particelle (μM)	2-3	
Solubilità in acqua (@ 20°C)	<0.01%	
Indice di rifrazione (@20°C)	1.57	
Temperatura di decomposizione (°C)	> 250	

2.1.3 Lo Zinco stannato e idrossistannato

I composti dello zinco (zinco stannato ZS e zinco idrossistannato ZHS) sono stati scelti in quanto da un'attenta ricerca bibliografica, risulta che presentano delle buone proprietà di ritardo alla fiamma per resine termoindurenti quali poliesteri anche in sinergia con composti differenti quali triossido di antimonio. I composti dello zinco sono ritardanti di fiamma non tossici e soprattutto mostrano delle ottime caratteristiche di soppressori di fumi. Tali proprietà variano al variare della percentuale di additivo immessa nella matrice ma anche piccole quantità di additivo, agiscono in maniera combinata in fase vapore ed in

fase condensata. Tali ritardanti di fiamma possono, in particolari condizioni, essere fisicamente e chimicamente connesse alla matrice polimerica ma nel caso della resina epossidica, tale probabilità è da escludere.

In tabella 5 e 6 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche dei prodotti a base di stagno utilizzati nel presente lavoro:

Tabella 5 Caratteristiche chimico fisiche dello zinco idrossistannato

Zinco Idrossistannato (ZHS)		
Formula chimica	ZnSn(OH) ₆	
Aspetto	Polvere bianca	
Analisi chimica	Sn	41%
	Zn	23%
	Cl	< 0.1%
	Free H ₂ O	< 1%
Densità (g/cm ³)	Pressato	0.6
	Non pressato	0.5
Dimensione media delle particelle (µm)	2.3	
Solubilità in acqua (@ 20°C)	<0.01%	
Indice di rifrazione (@20°C)	1.9	
Temperatura di decomposizione (°C)	> 180	

Tabella 6 Caratteristiche chimico fisiche dello zinco stannato

Zinco Stannato (ZS)	
Formula chimica	ZnSnO ₃
Aspetto	Polvere bianca
Proprietà	
Stagno	53.00 To 56.00%
Zinco	26.0 To 27.5%
Cloro	800 ppm Max.
Umidità	0.5%
Perdita in peso dei volatili (@105°C)	1.00% Max.
Conducibilità (US)	800 Max.
Temperatura di decomposizione (°C)	>570°C

2.1.4 Alluminio triidrato

Oltre ai composti dello zinco, è stato analizzato il comportamento al fuoco di campioni di resina epossidica additivati con alluminio triidrato (ATH) che lavora anche in sinergia in particolare con lo zinco borato. L'ATH è il ritardante di fiamma maggiormente impiegato nelle resine termoindurenti quali poliesteri. È un minerale inerte, polvere cristallina non tossica, bianca ed è incluso nella categoria dei ritardanti di fiamma inorganici. Esso agisce con tre differenti meccanismi illustrati in figura 4. Intorno ai 300°C l'ATH si decompone in ossido di alluminio e acqua e l'ossido di alluminio molto resistente, forma uno strato non infiammabile sulla superficie del materiale (figura 14).

La reazione di decomposizione dell'ATH è endotermica quindi assorbe calore e raffredda il materiale rallentando l'innesco e diluendo in fase vapore il processo di combustione

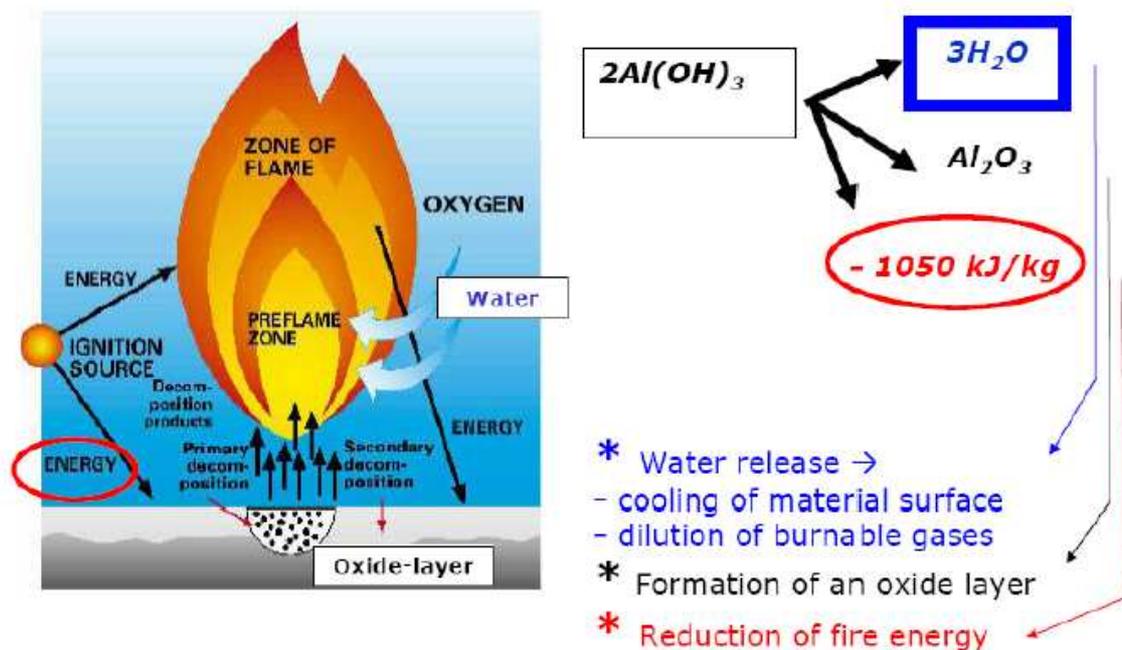


Figura 14 Meccanismo di azione dell'ATH

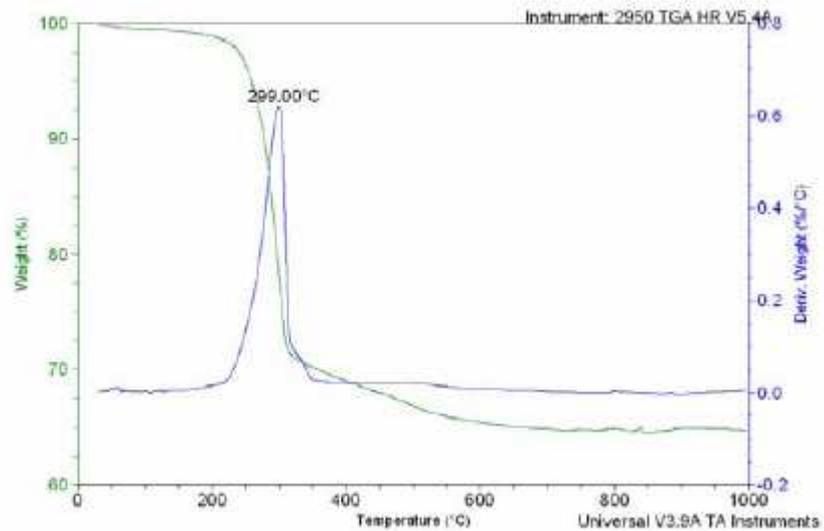


Figura 15 misura termo gravimetrica effettuata in azoto sulla polvere di ATH

L'ATH agisce anche come soppressore di fumi in quanto dissipando il calore, contribuiscono a formare char favorendo le reazioni di crosslink per la formazione di fuliggine. Il char formato fornisce una barriera all'ossigeno che è il carburante del processo di combustione. L'alluminio triidrato utilizzato nel presente lavoro, è stato fornito dalla Joseph Storey company e le proprietà fisiche e chimiche del materiale sono riportate in tabella

Tabella 7 Caratteristiche chimico fisiche dell'alluminio triidrato

Alluminio Triidrato (ATH)	
Formula chimica	Al(OH) ₃
Aspetto	Polvere bianca
Proprietà	
L.O.I.(110°C-110°C) %	34.6
Densità specifica (g/cm ³)	2.4
Denstà del Bulk (Kg/m ³)	500-700
Dimensione media dei grani (µm)	4.0-7.5
Temperatura di decomposizione (°C)	300°C
Densità a 20°C	2.42

2.1.5 La colofonia

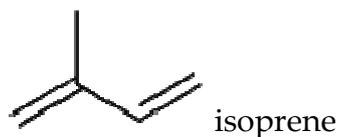
Nell'attività di ricerca effettuata si è proceduto alla scelta e alla caratterizzazione di una resina di origine naturale per studiarne la possibilità reale di utilizzo nell'ambito della produzione dei materiali compositi ed inoltre si è proceduto ad effettuare appropriate modifiche per rendere tale resina naturale un ritardante di fiamma per la resina epossidica.

Questa tipologia di resina deriva dalla lavorazione della corteccia degli alberi di pino ed è denominata *colofonia*; essa presenta molteplici aspetti positivi e potenziali applicazioni ne hanno dato ampia dimostrazione.

La colofonia è utilizzata come ingrediente all'interno delle formulazioni di inchiostri, vernici, adesivi, sapone, e ceralacca.

Dal punto di vista chimico, la colofonia è composta del 90% di acidi diterpenici e dal 10% di componenti neutre consistenti in miscele di specie volatili e non volatili che sono difficili da separare.

Gli acidi diterpenici sono composti da quattro unità di isoprene



ed hanno formula molecolare $C_{20}H_{32}$.

I diterpeni costituiscono la base di composti biologicamente importanti come il retinolo e fitolo e sono noti per avere un buon comportamento antimicrobico e antiinfiammatorio. Gli acidi diterpenici consistono in una serie di strutture isomeriche che possono essere classificate come acidi coniugati (abietico, neoabietico e levopimarico) e acidi non coniugati (pimarico e isopimarico). Nelle figure che seguono sono riportate le strutture chimiche degli acidi indicati.

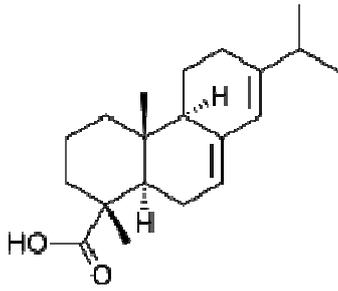


Figura 16 Struttura chimica dell'acido abietico

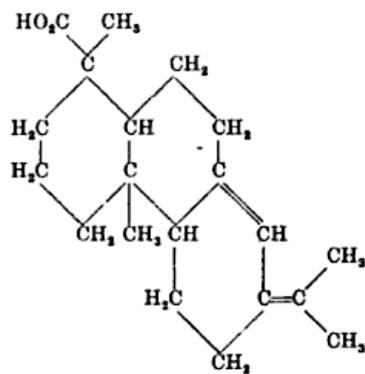


Figura 17 Struttura chimica dell'acido neoabietico

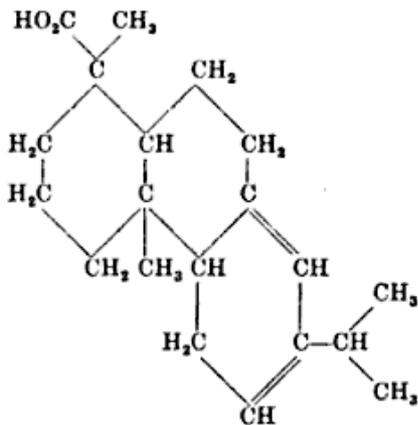


Figura 18 Struttura chimica dell'acido levopimarico

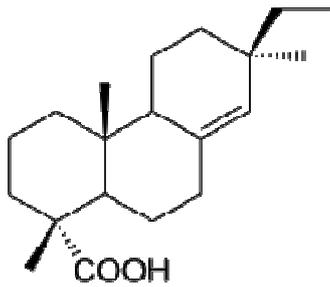
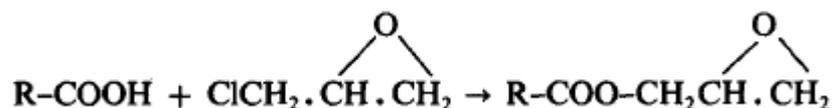


Figura 19 Struttura chimica dell'acido pimarico

Dunque dal punto di vista chimico la colofonia risulta una materia prima altamente versatile per la produzione di diversi intermedi di reazione e di composti chimici in quanto presenta uno scheletro idrofobico e gruppi carbossilici -COOH con carattere idrofilico e ciò contribuisce ad una ottima solubilità e compatibilità elevata con una grande varietà di resine sintetiche.

Modifiche chimiche della colofonia possono avvenire mediante reazioni di disproporzione, isomerizzazione e idrogenazione producendo in questo modo materiali nuovi che hanno proprietà compatibili con le resine tecnologiche tradizionali unendo d'altra parte caratteristiche di maggiore biocompatibilità.

Nella struttura molecolare della colofonia esistono due siti preferenziali di attacco chimico per la modificazione: la residua insaturazione dell'anello dell'idrofenantrene e i gruppi isopropilici che possono essere ossilizzati. Il processo chimico che coinvolge la colofonia e che mostra delle ottime prospettive in merito alla produzione di materiali compositi è la reazione con l'epicloridrina che porta alla formazione di un complesso di molecole ad alto peso molecolare che presentano gruppi epossidici nella struttura chimica.



La reazione deve avvenire in presenza di un catalizzatore in quanto tra i componenti della colofonia è presente l'anidride maleica che viene ampiamente utilizzata come agente di cura delle resine epossidiche.

Riscaldando la colofonia con glicol polipropilene fino alla temperatura di 300°C si ottiene un copolimero di anidride maleica e diammina che viene utilizzato come agente di reticolazione per la resina epossidica.

A causa dell'effetto sterico degli elementi chimici presenti nel bulk della colofonia, è piuttosto difficile riuscire a preparare dei polimeri ad alto peso molecolare a partire dalla colofonia e quelli che vengono prodotti sono amorfi o scarsamente cristallini. Inoltre il processo di reticolazione a temperature al di sotto di 250°C non avviene a causa della presenza di doppi legami residui. Invece in presenza di un perossido a 250°C per circa due ore il polimero risulta completamente reticolato.

2.2 METODI DI PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Le matrici epossidiche additivate mediante i ritardanti di fiamma scelti sono state realizzate con differenti percentuali in peso degli additivi mediante agitazione meccanica usando un apparato della Heidolph (fig. 20).



Figura 20 Heidolph agitatore meccanico

Lo strumento è stato utilizzato a 400rpm per evitare la dispersione degli additivi sulle pareti del contenitore. In seguito la agitazione è stata continuata a 1050 rpm per 10 minuti e successivamente a 2000 rpm per ulteriori 10 minuti.

La miscela così preparata è stata degasata per 30 minuti a 90°C sotto vuoto per eliminare aria e umidità intrappolata ed infine versata in uno stampo e curata secondo la scheda di cura definita per la resina RTM6. La qualità della dispersione delle particelle è stata valutata mediante analisi al microscopio elettronico a scansione. In figura 21 si riporta l'immagine della polvere di zinco borato e della stessa polvere immessa nel sistema epossidico al 20% in peso. Si osserva che la dispersione è uniforme e lo stesso comportamento è stato riscontrato per gli altri additivi inorganici scelti. Per quanto concerne la colofonia, la procedura di ricerca ha seguito un percorso differente che verrà chiarito nei prossimi capitoli.

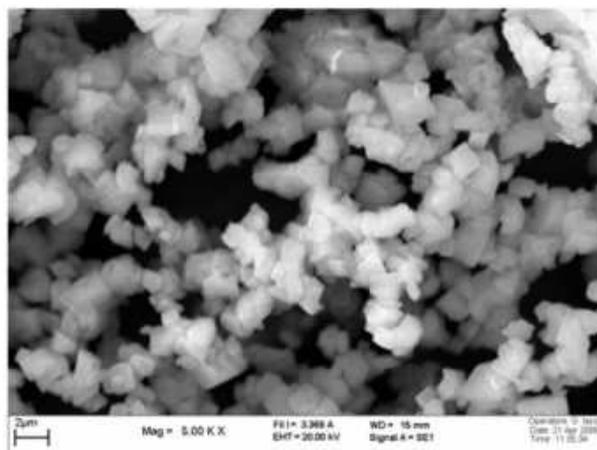


Figura 21 ImmagineSEM della polvere di ZB

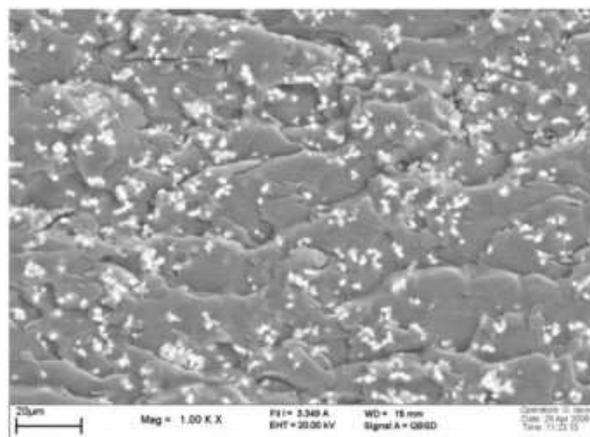


Figura 22 Immagine SEM della matrice RTM Con 20% ZB

La produzione di materiali compositi è stata realizzata mediante Vacuum Infusion Process che procede con vari step che sono di seguito elencati. I provini realizzati in composito con la resina RTM6 additivata sono stati ottenuti a partire da una preforma costituita di 8 plies di fibre di carbonio sovrapposte (tutte nella stessa direzione per effettuare uno screening preliminare), accuratamente tagliati e disposti prima dell'esecuzione di ciascuna prova. Le operazioni per la preparazione del sistema sono:

- Pulizia dello stampo;
- Applicazione di 4 strati di distaccante a base di prodotti siliconici o fluorurati veicolati tramite solvente per ridurre la rugosità e l'energia superficiale dello stampo, rendendolo idrofobico;
- 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. Se, per esempio, il pezzo deve essere incollato con altri componenti, bisogna garantire una adeguata rugosità che permetta l'adesione, e nello stesso tempo, si deve fare attenzione che il pezzo non si sporchi per non dover fare successivamente ulteriori operazioni di pulizia.
- Applicazione del "breather" (respirante), strato che ha la funzione di garantire la distribuzione del vuoto sull'intero pezzo;
- 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 ed il breather fa sì che il vuoto si estenda su tutto il pezzo.

Di seguito si elencano i materiali adoperati per la realizzazione dei pannelli:

- ❖ 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 distacchi multipli di una resina a base di polimeri. Frewax® fornisce buona consistenza e meno striature e necessità di manutenzione dello stampo. Aderisce alla superficie dello stampo creando una barriera di distacco semi-permanente tra il composto o lo strumento in metallo e le parti stampate. Viene passato ed asciugato manualmente sulla piastra per 4 volte;
- ❖ 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 secche ed ha dimensioni che superano di poco quelle della preforma in larghezza mentre in lunghezza, poiché si è osservato una sua influenza positiva nel mantenimento del vuoto, ricopre la piastra a partire dal fondo del laminato fino ad oltrepassare il tubo di aspirazione.
- ❖ L'AIRWEAVE® Super, un tessuto in fibre di vetro che funziona da breather e da bleeder prodotto anch'esso dalla Airtech. Tale prodotto

viene posizionato dopo il laminato fino al tubo di aspirazione al fine di assorbire l'eccesso di resina e di garantire la distribuzione del vuoto.

- ❖ 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. Viene posta a diretto contatto con la piastra, dal tubo di iniezione fino a ricoprire l'intero laminato;
- ❖ Il nastro sigillante GS AT200Y, una gomma sintetica, che rammollisce alle temperature di processo di 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 sono in teflon con la caratteristica di essere a spirale di modo che il primo consenta una rapida ed efficiente fuoriuscita delle resina, mentre il secondo garantisca un sufficiente tenore di aspirazione per il perdurare del vuoto durante l'esecuzione della prova. Dall'interno all'esterno del sacco i tubi cambiano e vengono utilizzati per tali collegamenti classici tubi benzina; il sacco in NYLON accuratamente disposto al fine che sia ben disteso al di sopra del sigillante e senza grinze ma che al tempo stesso non sia teso al punto tale da provocarne la foratura in seguito all'applicazione del vuoto. Le sue dimensioni sono scelte in base alla dimensione della piastra ed al perimetro del nastro sigillante.

Le differenti fasi della preparazione del sacco sono visualizzate nelle foto che seguono:

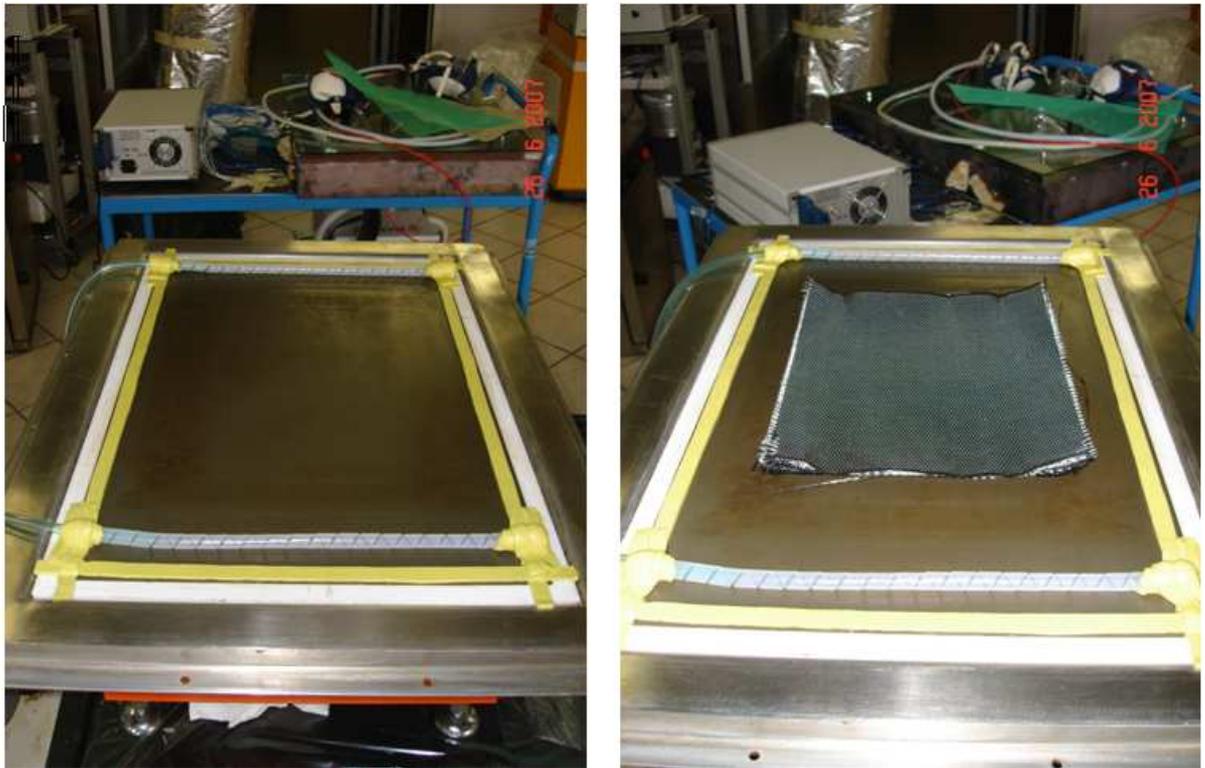


Figura 23: Preparazione dello stampo e posizionamento delle fibre secche

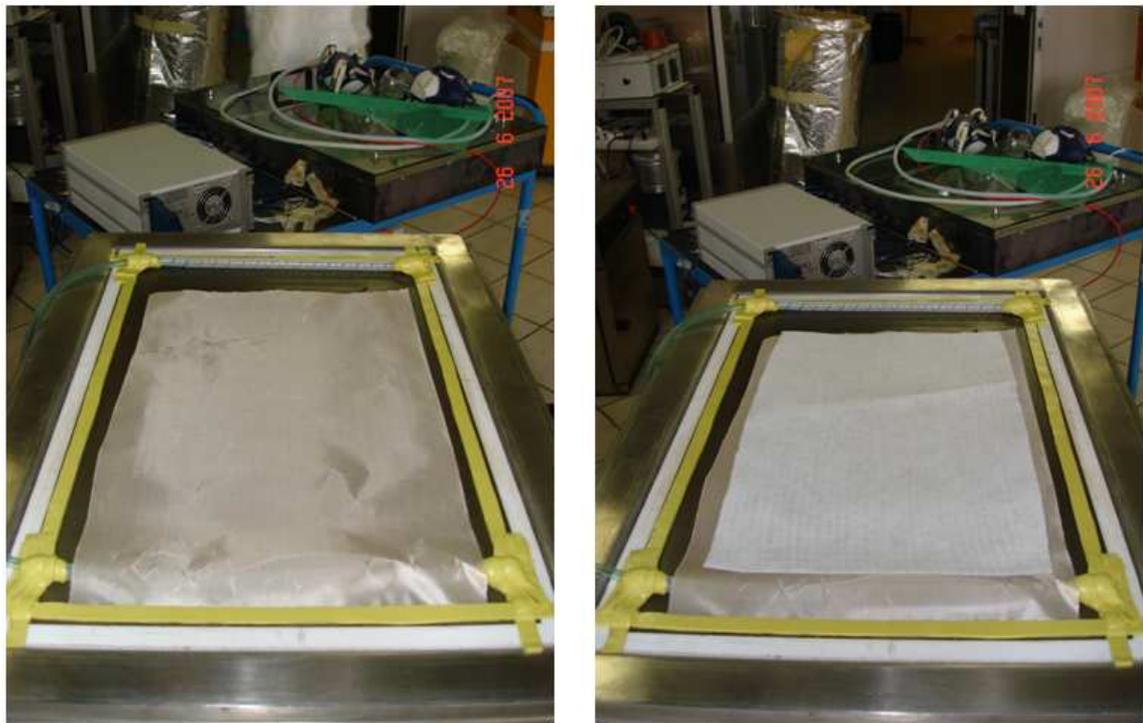


Figura 24: Layout dei materiali ancillari

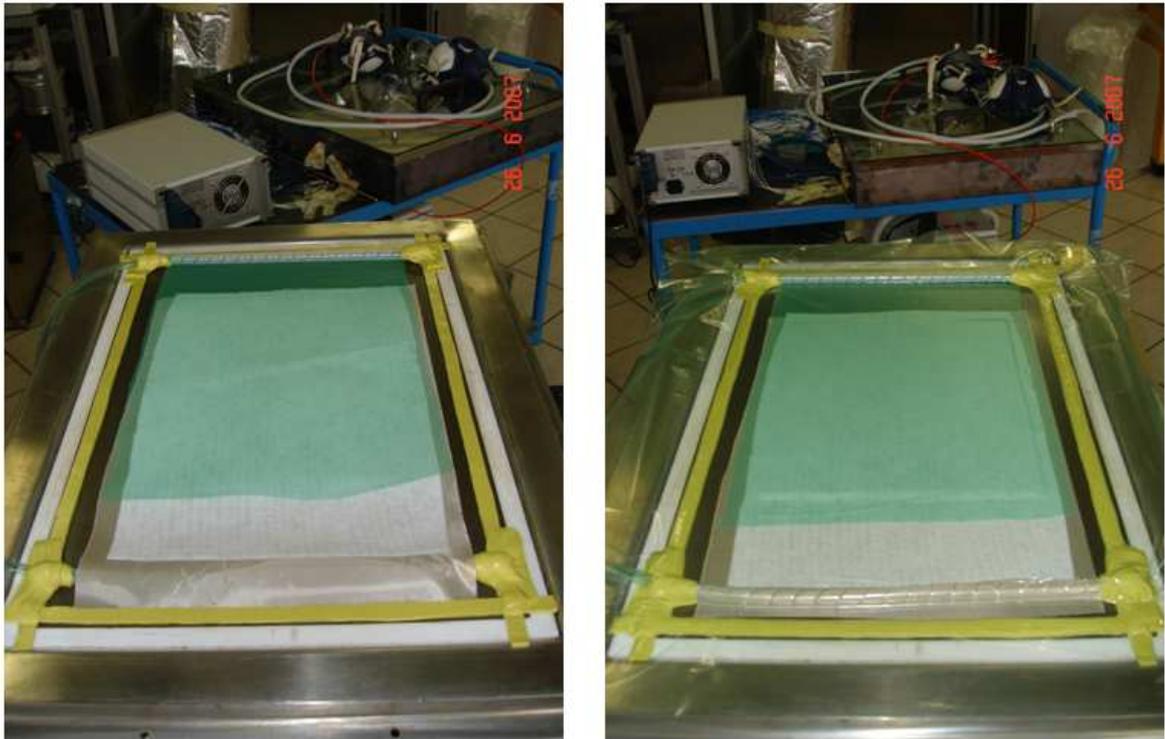


Figura 25: Iniezione della resina

Il procedimento descritto è stato effettuato con la resina RTM6 pura e additivata con le micro cariche inorganiche fino alla percentuale di 30% in peso in quanto spingendosi con percentuali maggiori, ci si ritrovava in condizioni di difficile iniezione per la elevata viscosità raggiunta dalla miscela.

A valle della preparazione delle matrici si è proceduto ad effettuarne la caratterizzazione mediante termo gravimetria, calorimetria al cono, e micro calorimetria, ed in alcuni particolari casi, sono state effettuate indagini al microscopio elettronico a scansione dei campioni prima e dopo le misure.

2.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

La termogravimetria è lo studio della relazione tra la variazione di massa di un campione al variare della temperatura. Le misure sono state effettuate in ambiente inerte ed ambiente ossidante mediante la strumentazione TGA 2950

della TA Instruments. In entrambi gli ambienti di test sono state effettuate misure su dimensioni dei campioni approssimativamente di circa 10 mg. Le misure sono state condotte a diverse velocità di riscaldamento così come richiesto dal metodo di Kissinger che è stato utilizzato per definire l'energia di attivazione del processo di degradazione termica che viene utilizzata in molti lavori scientifici come termine di paragone per valutare la resistenza a condizioni svantaggiose dei materiali compositi.

E' possibile utilizzare questa tecnica per lo studio di fenomeni fisici quali l'evaporazione o processi chimici quale appunto la degradazione termica ai quali è connessa una perdita in peso di gas volatili dal materiale. I polimeri hanno differente stabilità termica ed attraverso la TGA è possibile ricavarne una impronta digitale, in termini di campo di temperatura, estensione e cinetica di decomposizione, realizzando un metodo semplice e rapido per distinguere un polimero da un altro utilizzando pochi milligrammi di materiale. Le prove sono generalmente condotte in condizioni in cui l'incremento di temperatura è lineare anche se gli strumenti consentono di effettuare profili complessi. I processi che non coinvolgono variazioni di massa non sono identificabili attraverso la TGA

.

2.4 CONO CALORIMETRO

Le prove al calorimetro a cono 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 (pkHRR)**: 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 dalla 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/CO₂ nel calcolo del tasso di rilascio di calore sono utilizzate le concentrazioni di O₂, CO e CO₂. 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 del processo di combustione. Il campione di materiale polimerico viene esposto ad un flusso di calore generalmente compreso tra 35÷75 kW/m². L'innescò 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 .

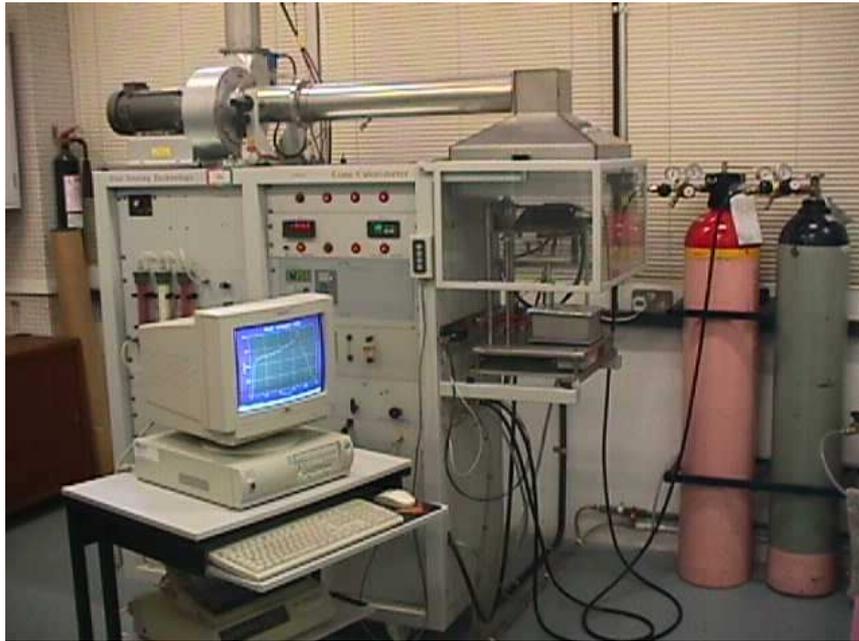


Figura 26: Cone Calorimeter prodotto dalla Fire Testing Technology Ltd.

2.4.2 Procedura di prova del cono

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 CO₂. 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'innescio della fiamma; nello stesso istante inizia la misura. Lo

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

2.5 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Il principio di funzionamento del SEM (Microscopio Elettronico a Scansione) (Figura 27) consiste nella costruzione dell'immagine punto per punto, attraverso un fascio elettronico che viene focalizzato sul campione e ne effettua una scansione sotto forma di una successione di linee parallele [22]. Questa particolare tipo di microscopia è la più conosciuta e la più ampiamente usata delle tecniche analitiche di superficie. Le analisi SEM essendo relativamente rapide, poco costose e non distruttive sono considerate l'approccio più immediato per lo studio delle superfici dei materiali.

Un fascio di elettroni (primario) (0.5 – 30 kV) viene prodotto da un filamento sotto lo stesso vuoto di tutto il sistema e focalizzato da lenti "magnetiche". Gli elettroni vengono generati da una sorgente che emette particelle cariche per effetto termoionico e che, in generale, è costituita da un filamento di Tungsteno o esaboruro di Lantanio e vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0.3 e 30KV . Quindi un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. La scansione della superficie è resa possibile dal fatto che gli elettroni passano in un sistema di scansione dove sono deflessi da appositi campi magnetici. Una importante caratteristica del SEM è la sua notevole profondità di campo, ovvero la profondità delle zone del campione che appaiono contemporaneamente a fuoco. Per l'osservazione di un campione al SEM, è necessario creare il vuoto ($p = 10^{-4}/10^{-5}$ mbar) all'interno del microscopio (colonna e camera), in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas.

Quindi la prima richiesta è che il campione sia stabile quando è portato alla bassa pressione presente all' interno del microscopio. Per questo sostanze contenenti fasi volatili devono essere preventivamente essiccate o degasate.

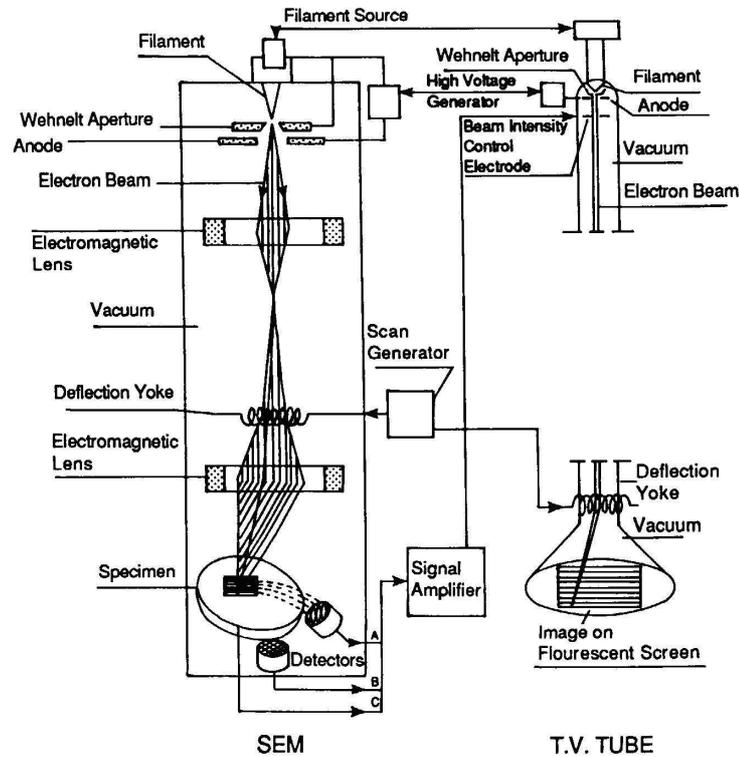


Figura 27: Microscopio a scansione elettronica SEM

Il secondo e più importante requisito è la conducibilità elettrica del campione: se il materiale di per sé non lo è già, occorre effettuare una metallizzazione sulla superficie nel modo più uniforme possibile. I materiali usati per questa deposizione sono l'oro e il carbonio. Lo strumento utilizzato è un modello 1450VP prodotto dalla LEO.

2.6 MICROCALORIMETRO

Il micro calorimetro è stato sviluppato in cooperazione con la Federal Aviation Administration (FAA). Questa apparecchiatura consente di determinare i fondamentali dati termo-chimici in funzione del tempo e consente di predire le proprietà al fuoco dei materiali. La tecnica permette di ricavare in maniera

semplice e con piccolissime quantità di materiale (1-50 mg), parametri quali velocità di rilascio di calore specifica (W/g), calore di combustione (J/g) e temperatura di ignizione (°C). E' una tecnica a basso costo ed è accurata con una ripetibilità assicurata di $\pm 5\%$. I dati ricavati da una misura al calorimetro possono essere ben correlati con i dati ricavati dalle altre tipologie di test al fuoco. Il micro calorimetro utilizza la stessa tecnica del consumo di ossigeno impiegata nei calorimetro da banco. Il campione è prima riscaldato con una velocità di riscaldamento fissata (1°C/s) in un pirolizzatore ed i prodotti di degradazione sono purificati attraverso un flusso di gas inerte (azoto). Il flusso di gas inerte è miscelato con un flusso di ossigeno ed entrano in un combustore a 900°C dove i prodotti di decomposizione sono completamente ossidati. La concentrazione di ossigeno ed i flussi relativi dei gas di combustione sono utilizzati per determinare il consumo di ossigeno che interviene nel processo di combustione e di conseguenza è possibile definire la velocità di rilascio del calore da queste misure. In tabella 8 si riporta lo schema dei principali parametri connessi all'utilizzo del micro calorimetro:

Tabella 8 Parametri di utilizzo del microcalorimetro

Microcombustion calorimeter	
Range di temperatura di utilizzo del combustore	$25^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$
Velocità di riscaldamento	da 0.4 a 4°C/s
Dimensioni dei campioni	da 1 a 5 mg
Ripetibilità	$\pm 5\%$.
Sistema di eliminazione di umidità	Drierite

Le misure effettuate mediante microcalorimetro possono essere confrontate in termini di processi degradativi con misure TGA ad elevate velocità di riscaldamento.

RISULTATI SPERIMENTALI:

cariche inorganiche

3.1 PREMESSA

Nei paragrafi che seguono saranno esposti i risultati dell'indagine effettuata sui campioni di resina epossidica neat ed additivata con le diverse percentuali di additivi inorganici composti dello zinco e alluminio triidrato. Si riporteranno i risultati dell'indagine al cono calorimetro effettuata per i campioni di resina epossidica additivata con i composti inorganici nelle diverse percentuali, delle analisi del processo di degradazione condotta su una parte dei campioni prodotti e della indagine effettuata al micro calorimetro per i campioni ottenuti con tutti gli additivi definiti.

3.2 PROVE AL CONO CALORIMETRO

Le prove di combustione realizzate al cono calorimetrico sono state eseguite per ottenere informazioni in merito al valore del calore e dei fumi rilasciati durante la combustione. Per osservare lo svolgimento delle prove al cono sono state scattate le immagini riportate di seguito. In figura 28 si può osservare come viene posizionato il campione all'interno del cono.

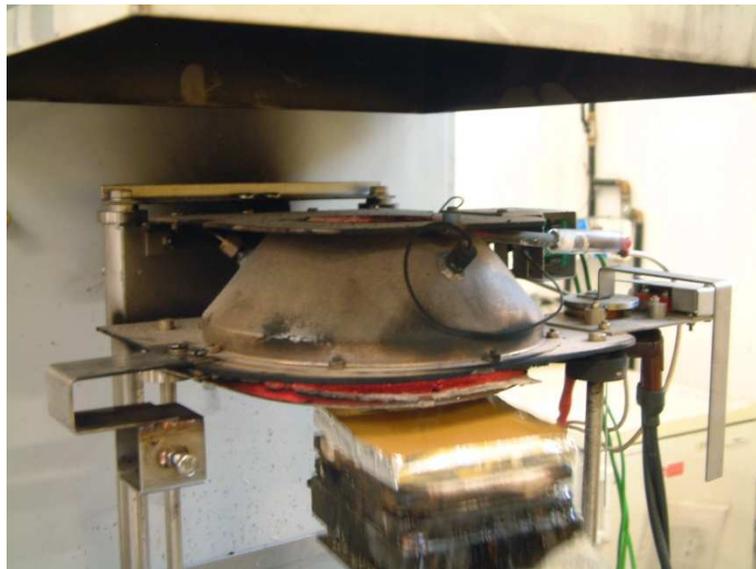


Figura 28 Posizionamento campione

Dopo aver posizionato il campione da bruciare viene innescata la scintilla ed il materiale in esame prende fuoco sviluppando fumi che vengono raccolti nei filtri di cui è composto il cono .



Figura 29: Campione che brucia nel cono calorimetrico

Il materiale brucia fino a quando non si spegne la fiamma lasciando il residuo che è stato successivamente analizzato al microscopio elettronico a scansione.



Figura 30 Campione che ha subito il processo di combustione

Di seguito sono riportate le foto dei residui dei campioni al 20% che sono stati analizzati con le tecniche descritte sopra per poter osservare la struttura del campione subito dopo esser stato sottoposto al processo di combustione.



Figura 31: Residuo della resina RTM6



Figura 32: Residuo del campione di RTM+ZB



Figura 33: Residuo del campione di RTM+ATH



Figura 34: Residuo del campione di RTM+ATH+ZB

Le prove di combustione al cono calorimetrico sono state effettuate su campioni di dimensioni pari a 100x100 mm con uno spessore compreso tra 7-9 mm ad un irraggiamento corrispondente a reali condizioni di incendio pari a 50 KW/m² come previsto dalla norma ASTM E 1354-04A. Per ciascuna tipologia di miscela sono stati preparati due campioni in modo da poter avere un confronto tra le curve ottenute al cono calorimetrico. A titolo esemplificativo solo per la resina RTM6 sono state riportate le curve di entrambi i campioni e la loro media, invece, per tutti gli altri il confronto tra le miscele è stato fatto riportando nel grafico solo la curva relativa alla media .

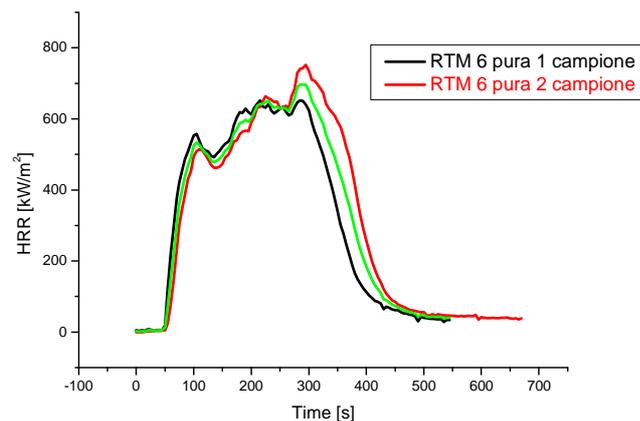


Figura 35 Misure al cono calorimetro per due campioni di resina epossidica RTM6

Dalle misure al cono calorimetrico risulta che il tempo di innesco della fiamma per il campione di resina epossidica è dell'ordine dei 40 secondi mentre il fenomeno della combustione si esaurisce in un tempo pari a 600 secondi. Il picco massimo di calore

rilasciato per il sistema epossidico si verifica ad un tempo di 300 secondi dopo l'innesco con un valore di HRR pari a 740 kW/m².

3.3 PROVE AL CONO CALORIMETRO: SISTEMI ADDITIVATI

Analogamente a quanto fatto per il sistema epossidico di partenza, sono state effettuate le misure al cono calorimetro per tutti i campioni additivati applicando anche in questo caso la norma di riferimento. Per maggiore efficacia di visualizzazione si riportano gli andamenti delle curve HRR in funzione della temperatura già mediate sulle tre prove previste.

In figura 36 si riporta l'andamento delle curve al cono calorimetro ricavate per i campioni di resina RTM6 additivata con percentuali differenti di zinco borato confrontate con la curva media della resina pura.

Si osserva che all'aumentare della percentuale di additivo nella matrice, il tempo di innesco non si modifica in maniera significativa se non in corrispondenza della percentuale di additivo pari al 40% ma si registra una diminuzione di circa il 50% nei valori di Heat Release Rate (HRR) e di peak Heat Release Rate (pHRR) come si può veder dalla tabella 1. Nonostante le buone performances della percentuale del 40%, questa va esclusa in quanto risulta proibitiva per la realizzazione del materiale composito mediante vacuum infusion process.

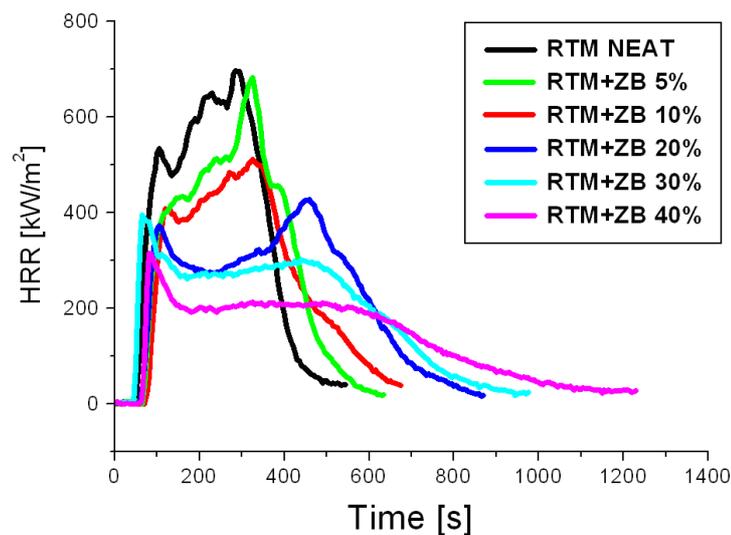


Figura 36 Misure al cono calorimetro per il sistema RTM6/ZB

Samples	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR average (kW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
RTM6 neat	43	702	382	290	189	9260
RTM6+ZB 5wt%	48	523	265	297	176	8282
RTM6+ZB 10wt%	44	682	354	325	184.2	8442
RTM6+ZB 20wt%	49	428	251	455	188	9275
RTM6+ZB 30wt%	47	396	193	65	186	10296
RTM6+ZB 40wt%	63	315	148	82	161	7474

Tabella 9 Parametri relativi alle misure al cono calorimetro per i campioni di RTM6/ZB

Analogamente a quanto fatto per lo zinco borato, si riportano in figura 37 le misure di HRR in funzione della temperatura per il campione additivato con percentuali crescenti di ZHS ed in tabella 10 sono riportati i parametri connessi a tali misure.

Si osserva che all'aumentare della percentuale di additivo aggiunto alla matrice, l'effetto di ritardo alla fiamma aumenta in termini di tempo di innesco che cresce e di HRR che diminuisce. Analogamente a quanto detto per lo ZB, la considerazione sulla percentuale del 40% di additivo nella matrice vale anche nel caso dello ZHS. Si osserva inoltre che l'intervallo di tempo necessario perché il fenomeno della combustione si esaurisca completamente in questo caso è dell'ordine dei 900 secondi.

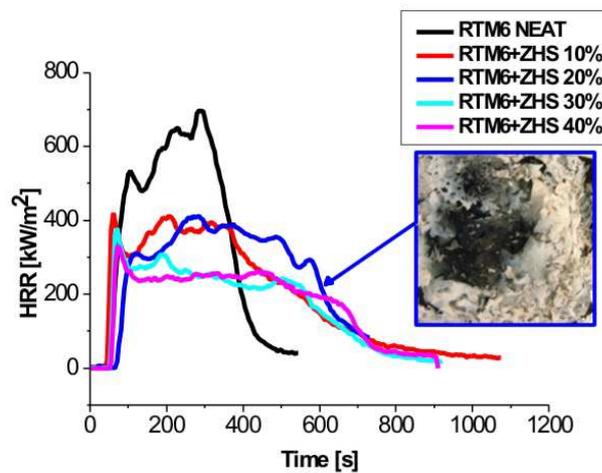


Figura 37 Misure al cono calorimetro per il sistema RTM6/ZHS

Samples	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR average (kW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
RTM6 neat	43	702	382	290	189	9260
RTM6+ZHS 10%	44	469	203	255	202	9070
RTM6+ZHS 20%	43	465	286	417	194	7092
RTM6+ZHS 30%	52	379	192	70	153	6726
RTM6+ZHS 40%	51	329	214	75	153	72

Tabella 10 Parametri relativi alle misure al cono calorimetro per i campioni di RTM6/ZHS

In figura 38 si riportano gli andamenti delle misure al cono calorimetro effettuate su campioni di resina epossidica caricata con particelle di ZS alle diverse percentuali in peso.

Si osserva una maggiore instabilità localizzata rispetto agli altri additivi utilizzati e un non lineare effettori ritardo alla fiamma con l'aumento delle percentuali in peso di additivo immesso nella matrice.

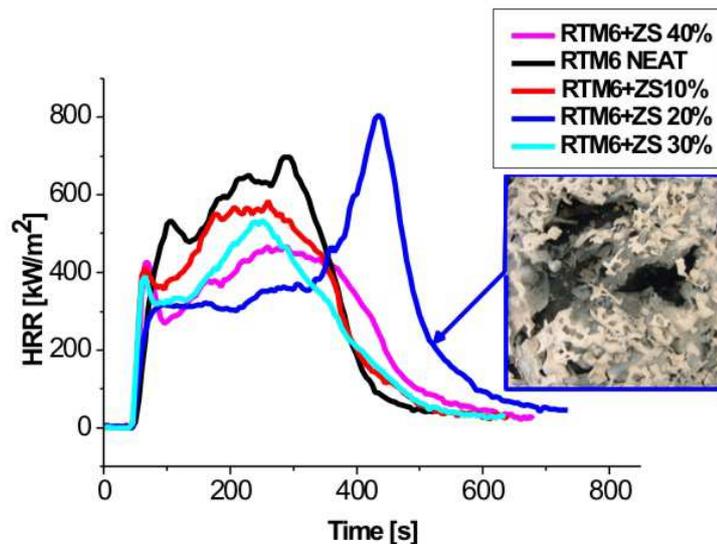


Figura 38 Misure al cono calorimetro per il sistema RTM6/ZS

Samples	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR average (kW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
RTM6 neat	43	702	382	290	189	9260
RTM6+ZS 10%	45	583	313	260	176	7505
RTM6+ZS 20%	46	803	336	475	200	6747
RTM6+ZS 30%	43	551	274	262	152	6509
RTM6+ZS 40%	45	470	293	282	163	7096

Tabella 11 Parametri relativi alle misure al cono calorimetro per i campioni di RTM6/ZS

In figura 39 si riportano gli andamenti delle curve al cono per i campioni di resina epossidica caricata con ATH. Questo tipo di additivo in letteratura viene riportato come un ritardante di fiamma di ottime prestazioni perché coniuga ritardo alla fiamma e proprietà di soppressione di fumi con una composizione chimica ceramica che genera in fase di combustione un char compatto e con buone proprietà barriera al trasferimento di calore.

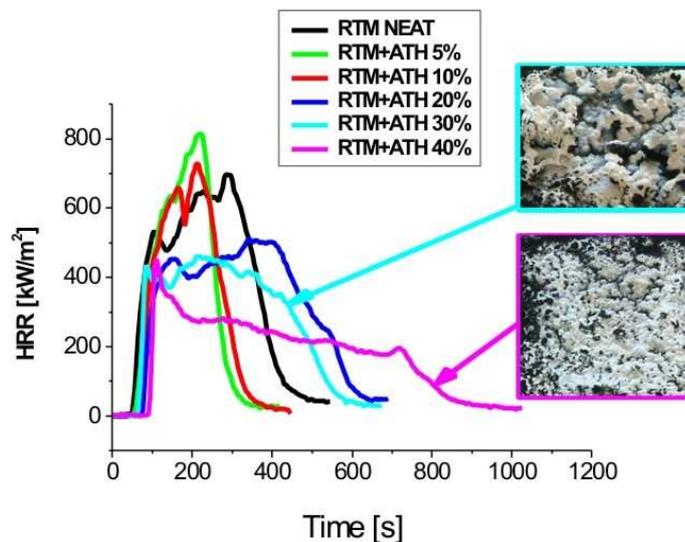


Figura 39 Misure al cono calorimetro per il sistema RTM6/ATH a differenti percentuali di additivo

Samples	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR average (kW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
RTM6 neat	43	702	382	290	189	9260
RTM6+ATH 5%	33	815	413	220	126	5099
RTM6+ATH 10%	51	728	383	210	126	5246
RTM6+ATH 20%	52	510	368	340	199	9109
RTM6+ATH 30%	64	468	324	232	174	7648
RTM6+ATH 40%	93	453	193	110	172	8238

Tabella 12 Parametri relativi alle misure al cono calorimetro per i campioni di RTM6/ATH

Si osserva che all'aumentare della percentuale di additivo la diminuzione nel valore di HRR è di circa il 50% mentre la diminuzione del picco del calore rilasciato è di circa il 35%.

A questa diminuzione corrisponde un aumento del tempo di innesco rispetto alla resina di partenza di circa del 54%.

In figura 40 si riportano gli andamenti delle misure al cono calorimetro effettuate su RTM6 con miscele di ZB e ATH che svolgono una azione sinergica in termini di ritardo alla fiamma e di riduzione di fumi. Il concetto è che nella loro decomposizione i due additivi insieme creano sulla superficie del materiale uno strato di char compatto ceramico che funge da barriera allo successivo sviluppo della combustione. In tabella 5 si riportano i parametri ricavati dalle misure e si osserva un significativo aumento del tempo di ignizione ed una notevole riduzione del picco di HRR e del valore medio del calore rilasciato a conferma di quanto detto.

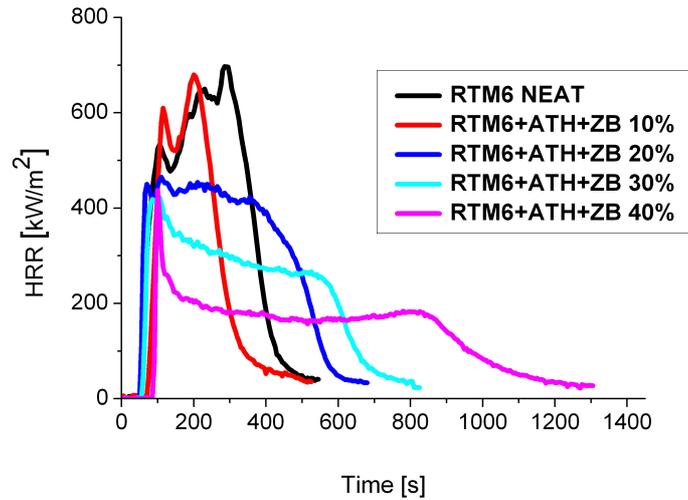


Figura 40 Misure al cono calorimetro per il sistema RTM6/ZB/ATH

Sample	TTI	Δ TTI	PHRR	HRR Average
RTM6 neat	43	-	702	382
RTM6+ZB+ATH 10%	52	9	679	337
RTM6+ZB+ATH 20%	52	9	468	285
RTM6+ZB+ATH 30%	55	12	431	249
RTM6+ZB+ATH 40%	87	44	437	74

Tabella 13 Parametri relativi alle misure al cono calorimetro per i campioni di RTM6/ZB/ATH

Le misure al cono sono state effettuate anche su campioni di materiale composito ottenuto mediante Vacuum infusion process con le matrici epossidiche additivate. La percentuale di additivo scelta per ottenere dei pannelli in materiale composito è del 30% in quanto per percentuali maggiori la viscosità è troppo elevata per infondere tutte le fibre e percentuali inferiori non forniscono miglioramenti per le proprietà al fuoco dei materiali.

In figura 41 si riportano gli andamenti delle misure al cono calorimetro effettuate sui pannelli realizzati con le miscele testate ed in tabella 6 sono riportati i parametri da esse ricavati.

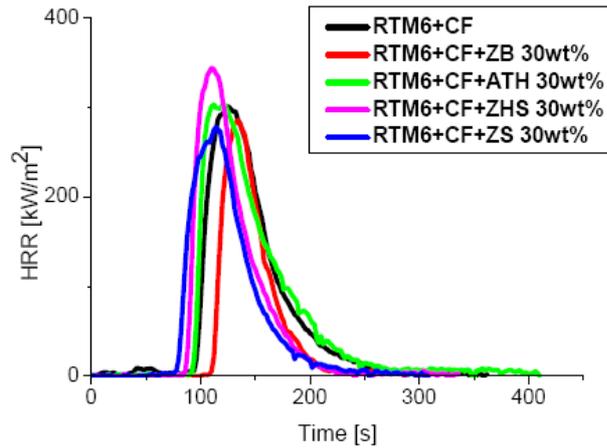


Figura 41 Misure al cono calorimetro su pannelli di RTM6 e con il 30% degli additivi

Samples	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR average (kW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
RTM6+CF	91	301	119	124	20	1009
RTM6+CF+ZB 30%	106	284	132	134	12	612
RTM6+CF+ATH 30%	90	303	121	122	21	969
RTM6+CF+ZHS 30%	81	344	139	110	18	876
RTM6+CF+ZS 30%	73	278	114	114	16	766

Tabella 14 Parametri relativi alle curve cono calorimetriche dei pannelli

Si osserva che la presenza delle fibre di carbonio condiziona pesantemente l'andamento delle misure di combustione dei campioni riducendo in particolare il tempo di estinzione del fenomeno; ad ogni modo si può evincere che, in termini di

innesco alla fiamma, l'unico additivo che mostra anche in configurazione pannello un ritardo significativo risulta lo zinco borato.

Per quanto riguarda gli altri additivi, non è riscontrabile alcun miglioramento del comportamento alla combustione nella configurazione di pannello in materiale composito.

3.4 ANALISI SEM

Le analisi al microscopio a scansione elettronica sono state effettuate per osservare la morfologia del materiale sia prima che dopo il processo di combustione avvenuto al cono calorimetrico. Le analisi sono state realizzate sia in modalità SE1 ossia con ioni secondari sia in modalità QBSD con ioni scatterati. Sono state utilizzate entrambe le modalità per poter osservare la morfologia del materiale (SE1) e la differenza di fase (QBSD), inoltre è stata effettuata anche l'analisi EDS per poter visionare la composizione chimica dei composti contenuti all'interno del campione esaminato e sulla superficie del residuo di prova. In figura 42 è riportata l'immagine SEM della polvere di zinco borato dove si può osservare la struttura cristallina della polvere.

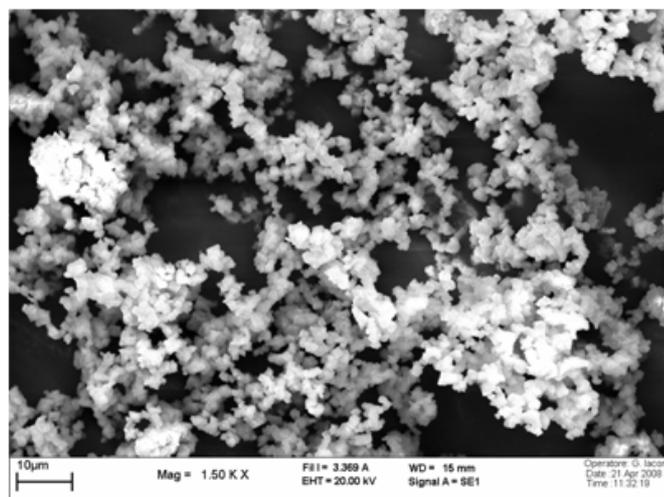


Figura 42: Immagine SEM della polvere di zinco borato

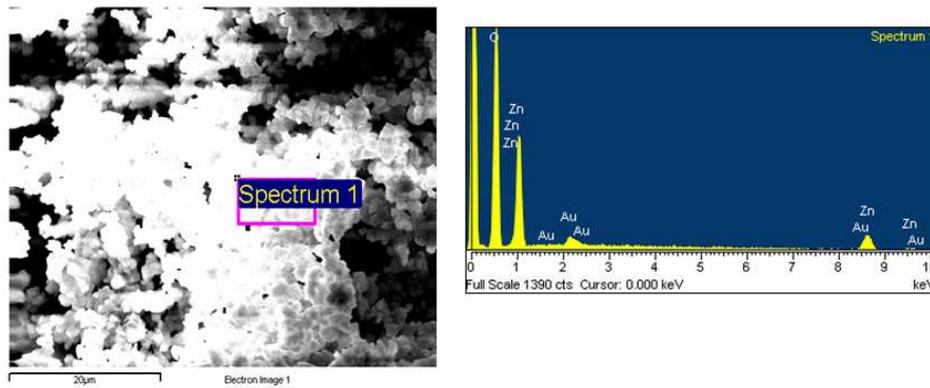


Figura 43: EDS della polvere di zinco borato

In figura 44 si riporta l'immagine SEM della miscela RTM6+ zinco borato e si può notare come la superficie del campione sia poco regolare con depositi localizzati di zinco.

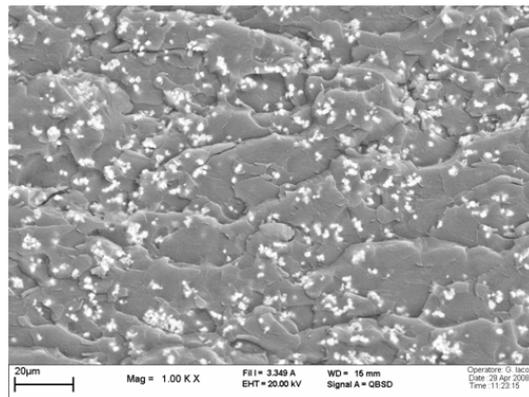


Figura 44: Immagine SEM della miscela RTM+ZB

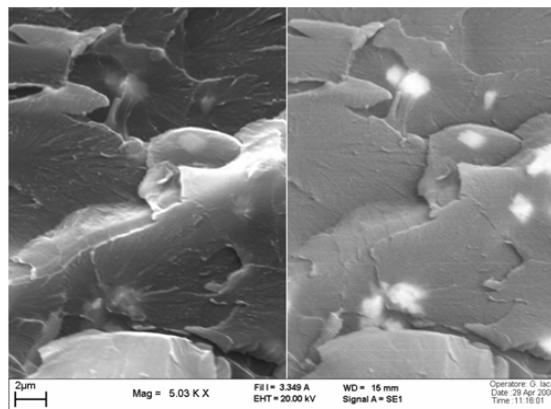


Figura 45: Immagine SEM in duplice modalità della miscela di RTM+ZB

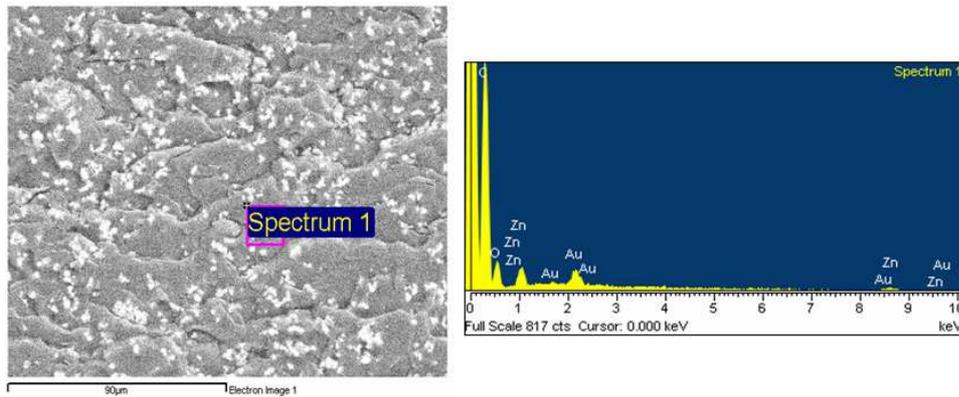


Figura 46: EDS della miscela di RTM+ZB

Per osservare l'effetto dello zinco borato sulle proprietà al fuoco della resina epossidica, si riportano le immagini SEM del campione a valle della misura al cono calorimetro. E' possibile osservare le immagini sia ottenuta con ioni secondari per definire la morfologia e sia l'immagine ottenuta con gli ioni scatterati per apprezzare la differenza tra le fasi.

Nelle figure 47-49 sono riportate le immagini SEM del residuo di misura al cono del campione RTM/ZB mentre in figura 50 si riporta l'analisi EDS della superficie superiore del campione. Il residuo della miscela di resina e zinco borato è stato prelevato in due differenti zone (parte superiore ed inferiore) per poter osservare le eventuali differenze tra le diverse parti della superficie.

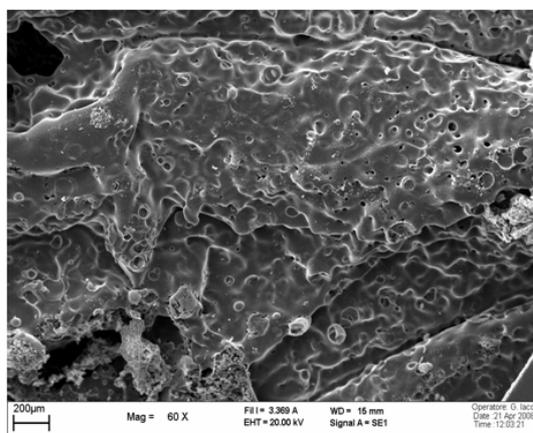


Figura 47: Immagine SEM del residuo della parte superiore di RTM+ZB

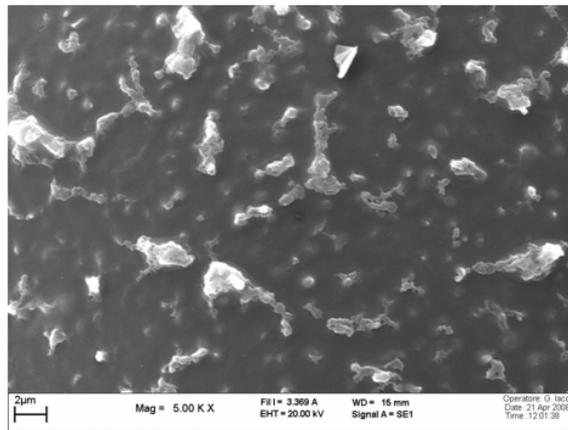


Figura 48: Immagine SEM del residuo della parte superiore di RTM+ZB

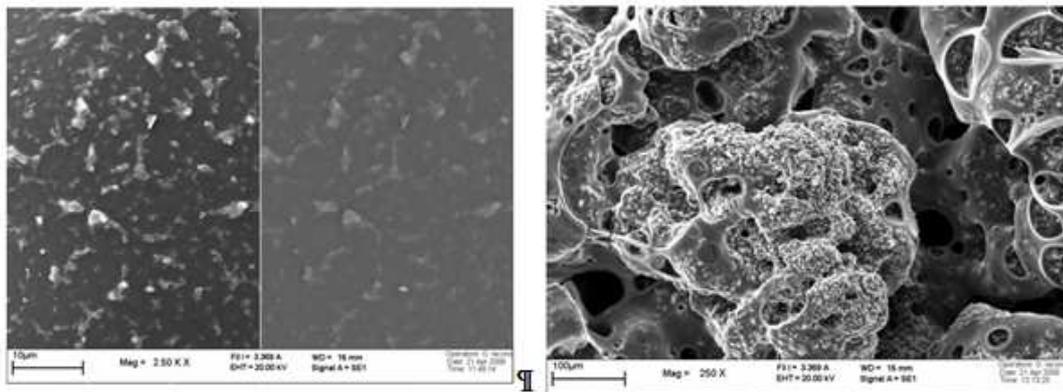


Figura 49: Immagine SEM in duplice modalità del residuo della parte superiore di RTM+ZB

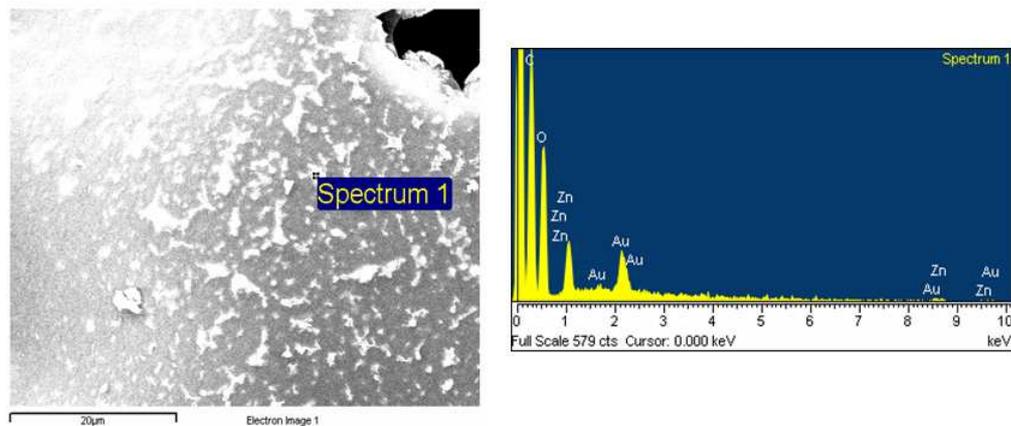


Figura 50: Immagine EDS del residuo della parte superiore di RTM+ZB

In figura 51 si riportano le immagini del residuo del campione a valle della prova al cono prelevata dalla parte inferiore mentre anche in questo caso in figura 52 si riporta l'analisi EDS sul campione inferiore del residuo.

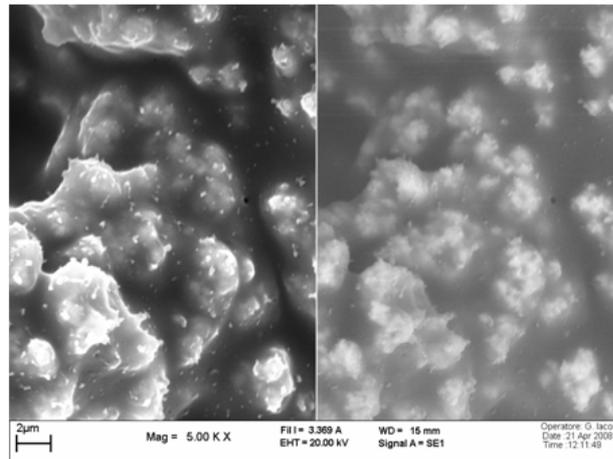


Figura 51 Immagine SEM del residuo della parte inferiore di RTM+ZB

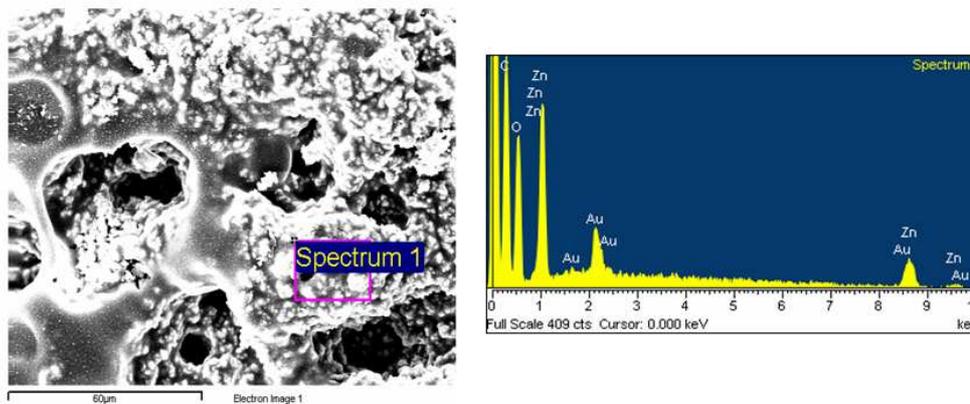


Figura 52: Immagine EDS del residuo della parte inferiore di RTM+ZB 20%

Dalle osservazioni microscopiche e dalle misure al cono effettuate, si può affermare che lo zinco borato contribuisce efficacemente a ritardare la fiamma per un sistema quale quello epossidico che non ha buone proprietà al fuoco.

Nello studio morfologico dei residui delle prove al cono, si è posta l'attenzione in particolare sull'aspetto sinergico degli additivi scelti in particolare dello zinco borato e dell'ATH. Nelle figure 53-54 si riportano le immagini dei residui delle prove al cono per il campione di resina additivata con ATH. Si osserva la morfologia molto differente

rispetto allo zinco borato in quanto in questo caso il char appare frastagliato e formato da tante piccole scaglie. L'analisi EDS riportata in figura 55 conferma la presenza dell'alluminio sulla superficie del residuo.

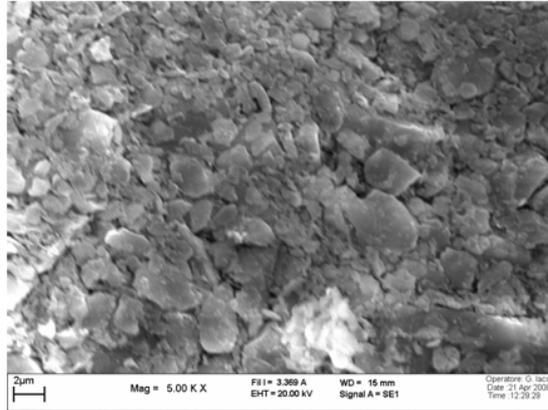


Figura 53: Immagine SEM del residuo della parte superiore di RTM+ATH

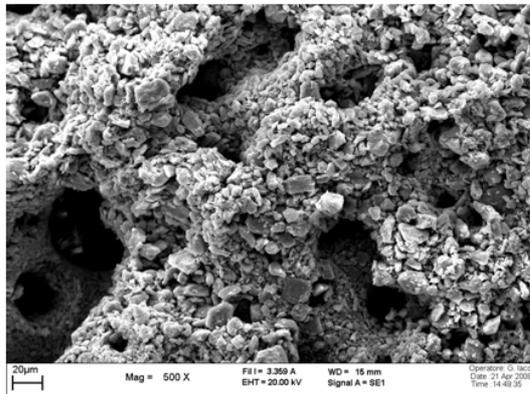


Figura 54: Immagine SEM del residuo della parte inferiore di RTM+ATH

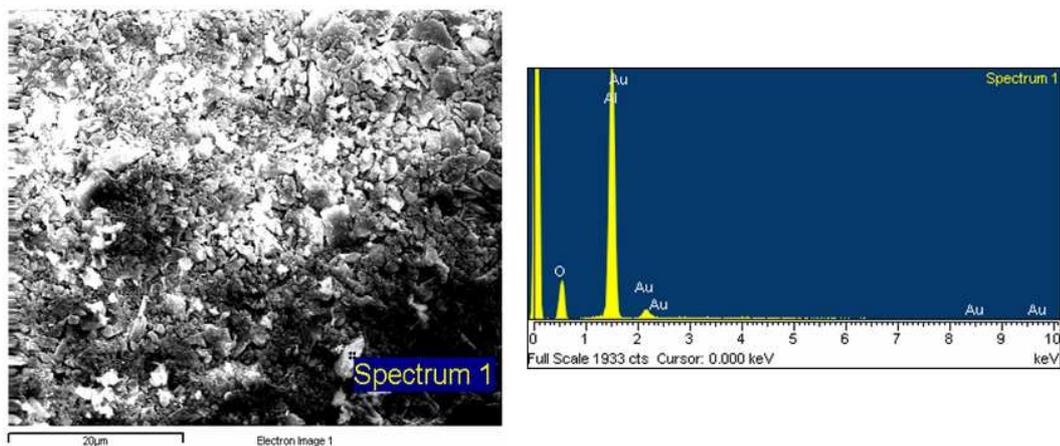


Figura 55: Immagine EDS del residuo della parte superiore di RTM+ATH

La sinergia descritta nelle misure al cono calorimetro, viene confermata anche in termini di morfologia. In figura 56 si riporta una foto del residuo del campione a valle della prova al cono e si osserva la presenza anche cromatica di due componenti diversi del char. L'immagine al SEM (figure 57) mostra una porosità nel char probabilmente dovuta alla liberazione delle molecole di acqua come decomposizione dell'ATH che nella loro fuoriuscita lasciano vuoti che, nel processo di vetrificazione contemporaneo dello zinco borato e dell'allumina, non vengono riempiti. L'indagine EDS sul residuo mostra una predominanza nella composizione del char dello zinco rispetto all'alluminio.



Figura 56 Foto del residuo a valle della prova al cono (RTM6+ZB/ATH)

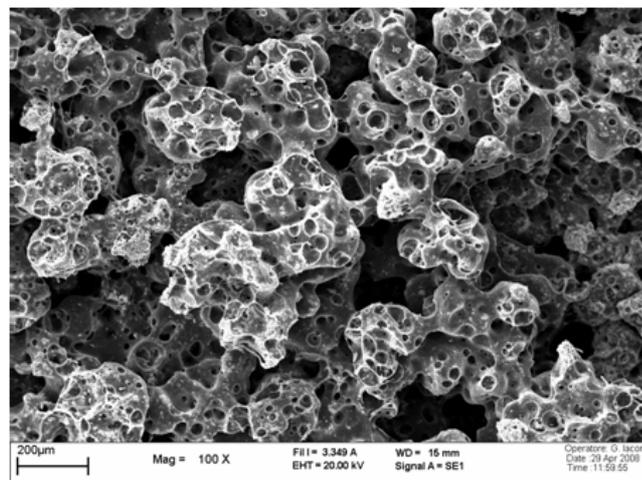


Figura 57: Immagine SEM del residuo di RTM+ ZB/ATH

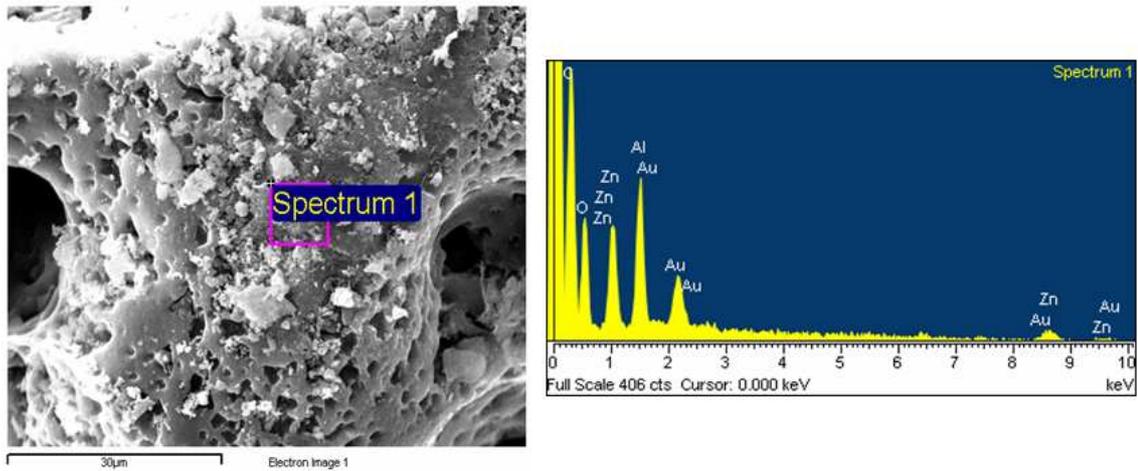


Figura 58: Analisi EDS del residuo di RTM+ ZB/ATH

Infine come indagine supplementare per definire eventualmente una interazione chimica dei due additivi si riporta nelle figure 59-60, la mappatura EDS dei due componenti principali (zinco e alluminio) effettuata rispettivamente sulla parte superiore e inferiore del residuo della misura al cono. Si osserva una maggiore presenza di zinco nella parte superiore del residuo mentre nella parte inferiore si ha il contrario ossia una maggiore presenza di idrato di alluminio.

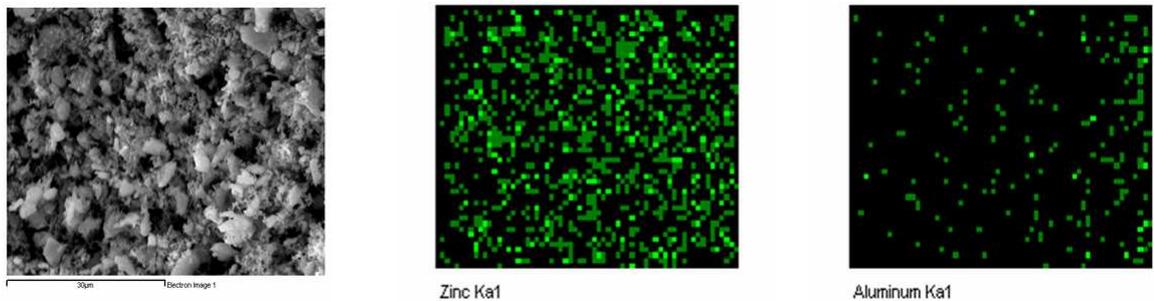


Figura 59: Mappatura del residuo della parte superiore di RTM+ ZB/ATH

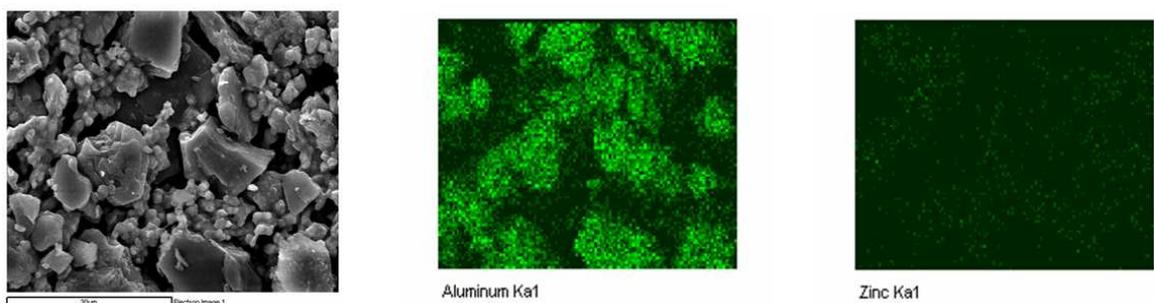


Figura 60: Mappatura del residuo della parte inferiore di RTM+ ZB/ATH

3.5–TERMOGRAVIMETRIA. ANALISI DELLA DEGRADAZIONE

Nell'ambito della caratterizzazione dei materiali scelti si è proceduto ad effettuare uno studio sul processo di degradazione della resina RTM6 neat ed additivata. Si procederà a descrivere in maniera particolareggiata la metodologia utilizzata per la additivazione del ritardante di fiamma e le misure effettuate per definire i parametri cinetici della degradazione. degradazione di campioni di RTM6 additivati con ritardanti di fiamma quali zinco borato, zinco stannato e zinco idrossistannato.

I campioni sono stati preparati secondo la seguente procedura:

- ✓ miscelazione meccanica della resina monocomponente con l'additivo in differenti percentuali;
- ✓ controllando la temperatura mediante un bagno termostatico, l'omogeneizzazione è stata realizzata con un agitatore meccanico a pale partendo da una velocità di 300-500 rpm per arrivare a 2000 rpm per 10 minuti ed infine, per limitare la formazione di bolle di aria, la velocità è stata diminuita fino a 1050 rpm;
- ✓ la fase successiva ha previsto un degasaggio in stufa da vuoto della durata di mezz'ora alla temperatura di 90°C ed alla pressione di 200 mbar;
- ✓ il processo di cura è stato effettuato in stufa alla temperatura di 160°C per 75 minuti e la post-cura è stata realizzata con uno step di 120 minuti alla temperatura di 180°C.

L'analisi del processo di degradazione è stato realizzato mediante prove termogravimetriche effettuate a differenti velocità di riscaldamento in un range di temperatura da 30°C a 800°C in ambiente ossidante e in ambiente inerte. In termini preliminari sono state effettuate delle scansioni termogravimetriche sugli additivi che sono stati ritenuti utili ai fini della ricerca. Di seguito si riportano i grafici delle misure effettuate in flusso di azoto per i differenti additivi:

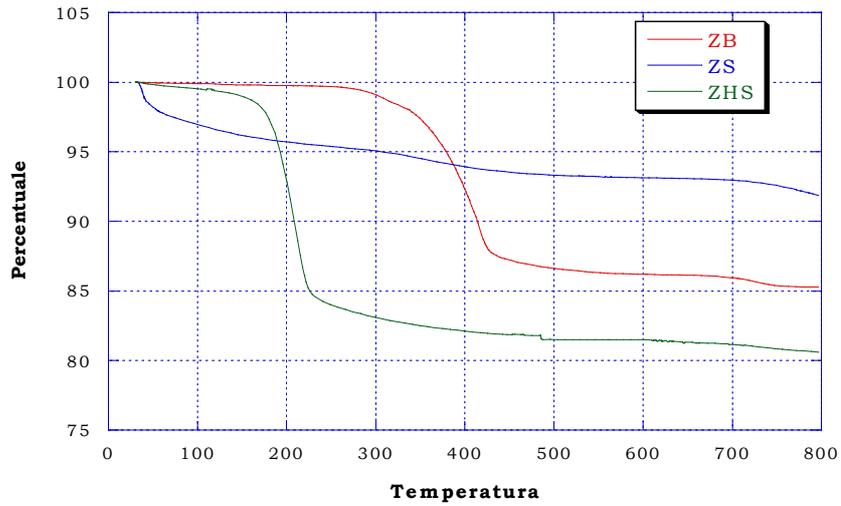


Figura 61 Termogravimetria effettuata sugli additivi

Dall'analisi degli andamenti delle misure termogravimetriche effettuate in flusso di azoto, è stato possibile definire l'intervallo di degradazione dei differenti additivi come riportato nella tabella 15 :

Tabella 15 Caratteristiche degli additivi

Materiale	Intervallo di degradazione (°C)	Residuo (g/100g campione)
ZS	/	91,81
ZHS	120-370	80,32
ZB	268-560	85,24

Dai dati rilevati si osserva che:

- ❖ lo zinco stannato mostra una perdita in peso con la temperatura senza la possibilità di identificare precisi step degradativi;

- ❖ zinco borato presenta una perdita percentuale in peso con due differenti step degradativi: il primo intorno ai 300°C mentre il secondo a temperature più elevate intorno ai 700°C;
- ❖ lo zinco idrossistannato ha un andamento della perdita in peso percentuale con un unico step degradativo intorno ai 200°C

Per quanto riguarda l'ATH si riporta l'andamento della misura TGA effettuata in flusso di azoto; si osserva la presenza di uno step di degradazione intorno ai 300°C corrispondente alla decomposizione dell'ATH in allumina (Al_2O_3) e acqua.

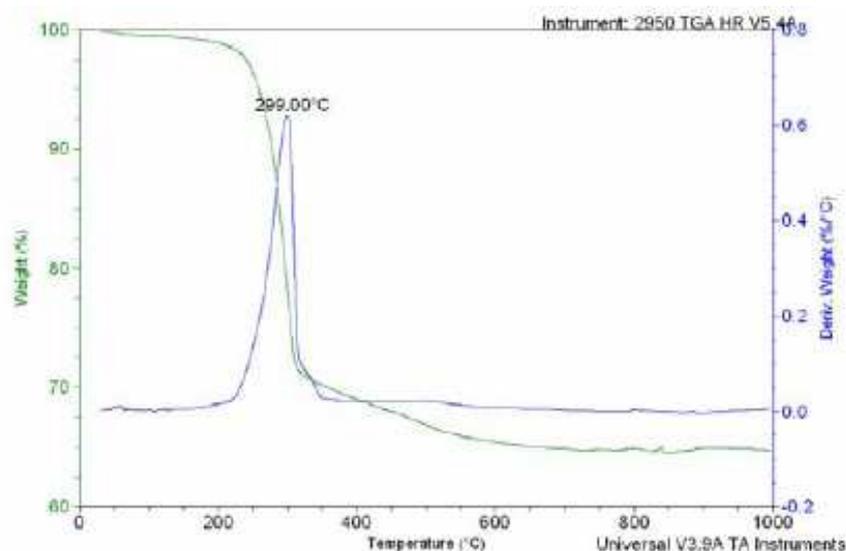


Figura 62 Misura TGA su ATH

Di seguito si riportano i grafici delle misure termogravimetriche effettuate in flusso di azoto per i campioni di RTM6 curato senza additivi e successivamente le misure effettuate sui campioni curati con gli additivi.

In figura 63 sono riportate le misure TGA per i campioni di RTM6 effettuate a diverse velocità di scansione; si osserva che la degradazione, indipendentemente dalla velocità di riscaldamento, avviene in un unico step intorno ai 300°C.

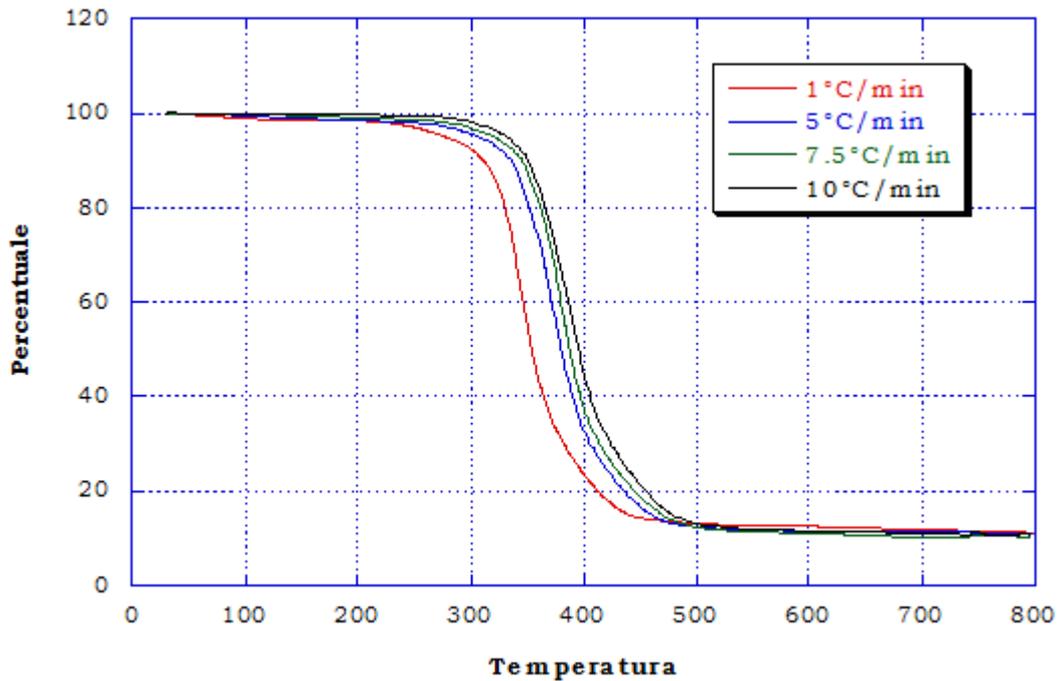


Figura 63 Misure termogravimetriche in azoto per il campione di RTM6 curato

In tabella 16 si riportano i valori delle temperature di inizio degradazione e della temperatura di massima velocità di degradazione per le differenti velocità di riscaldamento utilizzate:

T ramp(°C/min)	T Onset °C	T max, °C	Velocità di degradazione (%/min)
1	298.70	341.02	1.54
5	324.75	372.16	6.53
7.5	336.78	381.27	10.64
10	341.52	387.89	10.73

Tabella 16 Temperature di inizio degradazione per RTM6

In figura 64 si riporta il grafico delle misure termogravimetriche effettuate sui campioni di RTM6 additivati con zinco stannato. Anche in questo caso come nel precedente la degradazione avviene in un unico step ad una temperatura di circa 350°C.

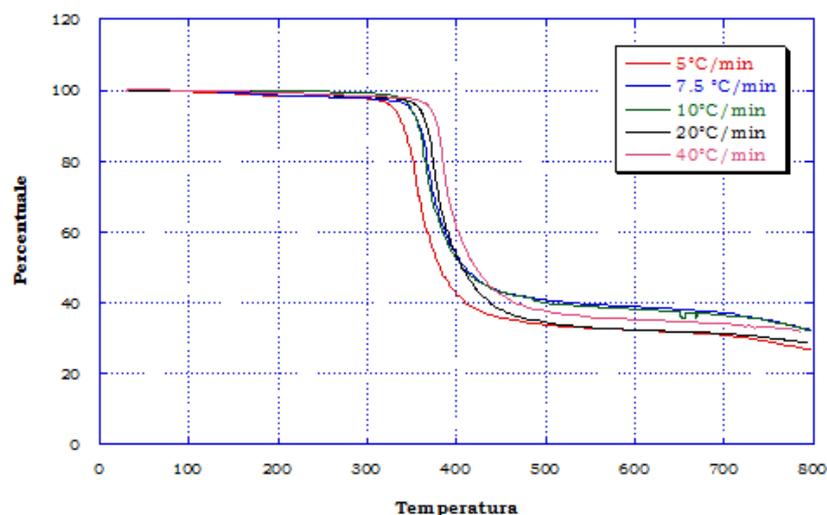


Figura 64 Termogravimetria in azoto per il campione di RTM6 /ZS

In tabella 17 si riportano le temperature di inizio degradazione e della temperatura di massima degradazione per le differenti velocità di riscaldamento indagate:

T ramp(°C/min)	T Onset °C	T max °C	Velocità di degradazione (%/min)
5	341.50	354.44	8.41
7.5	337.59	368.93	12.18
10	355.54	367.34	16.66
20	365.11	374.76	37.45

Tabella 17 Temperature di inizio degradazione per RTM6 + zinco stannato

In figura 65 si riporta l'andamento delle misure termogravimetriche effettuate in flusso di azoto per il campione di RTM6 additivato con zinco idrossistannato. In questo caso il processo di degradazione del campione con la temperatura avviene secondo due step differenti: il primo si osserva intorno alle temperature di 250°C mentre il secondo intorno alla temperatura di 350°C. Al primo step degradativo è associata una perdita in peso di circa il 5% del peso iniziale del campione.

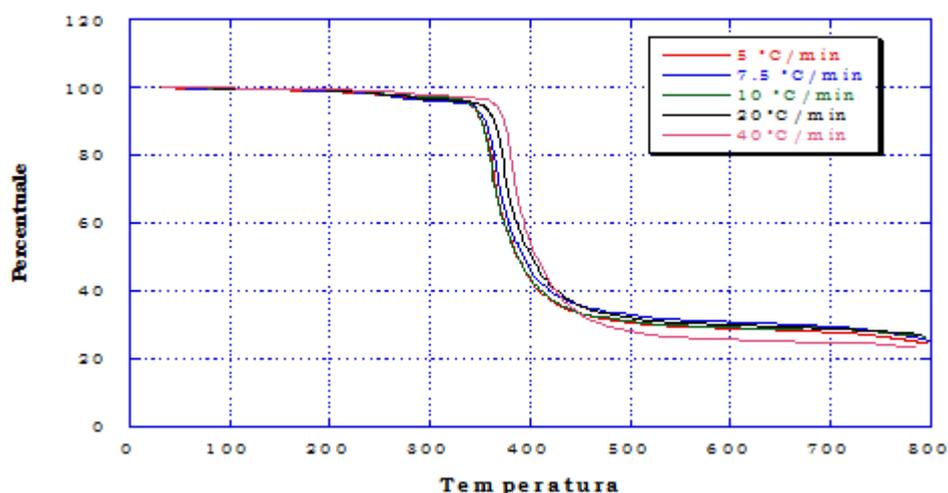


Figura 65 Termogravimetria in azoto per il campione di RTM6 /ZHS

Nelle tabelle 18 e 19 si riportano i valori delle temperature di inizio degradazione per i due differenti step identificati.

T ramp (°C/min)	T Onset °C	Tmax °C	Velocità di degradazione (%/min)
5	239.79	267.67	0.19
7.5	229.70	269.91	0.36
10	251.91	250.68	0.41
20	233.02	259.04	0.72

Tabella 18 Temperature di onset inizio degradazione primo step per RTM6 +ZHS

T ramp (°C/min)	T Onset °C	T max°C	Velocità di degradazione (%/min)
5	349.50	363.54	8.093
7.5	350.18	366.48	14.24
10	344.61	362.03	19.02
20	362.98	373.68	39.15

Tabella 19 Temperature di onset inizio degradazione secondo step per RTM6 ZHS

In figura 66 si riporta il grafico dell'andamento delle misure termogravimetriche effettuate sul campione di RTM additivato con zinco borato. Il processo di degradazione avviene in questo caso con un unico step di degradazione intorno alla temperatura di 350°C.

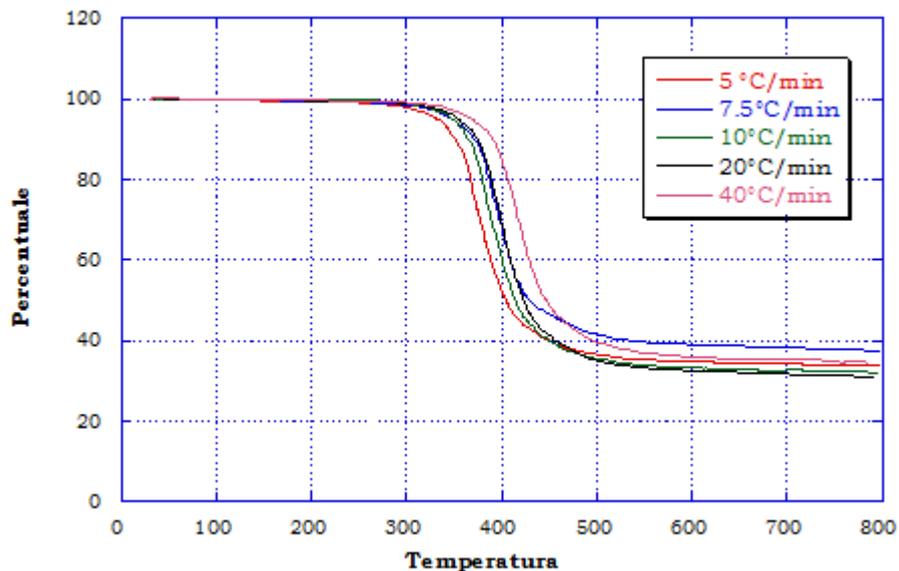


Figura 66 - Termogravimetria in azoto per il campione di RTM6 additivato con ZB

Analogamente a quanto fatto per i due precedenti campioni si riportano in tabella 20 i valori delle temperature di inizio degradazione del campione RTM6 additivato con zinco borato.

T ramp (°C/min)	T Onset °C	T max°C	Velocità di degradazione (%/min)
5	328.29	369.12	6.03
7.5	360.85	387.40	7.81
10	359.97	381.08	11.16
20	359.41	400.35	18.68

Tabella 20 Temperature di onset inizio degradazione secondo step per RTM6/ZB

I campioni in esame sono stati sottoposti al test di resistenza all'ignizione dettato dalla norma UNI ISO 1182 che prevede delle misure isoterme alla temperatura di 750°C per 30 minuti in ambiente ossidante con verifica successiva del residuo dei differenti campioni. In Figura 67 **Prove di non combustibilità** si riportano i diagrammi delle isoterme effettuate sui campioni di RTM6 e di RTM6 additivato.

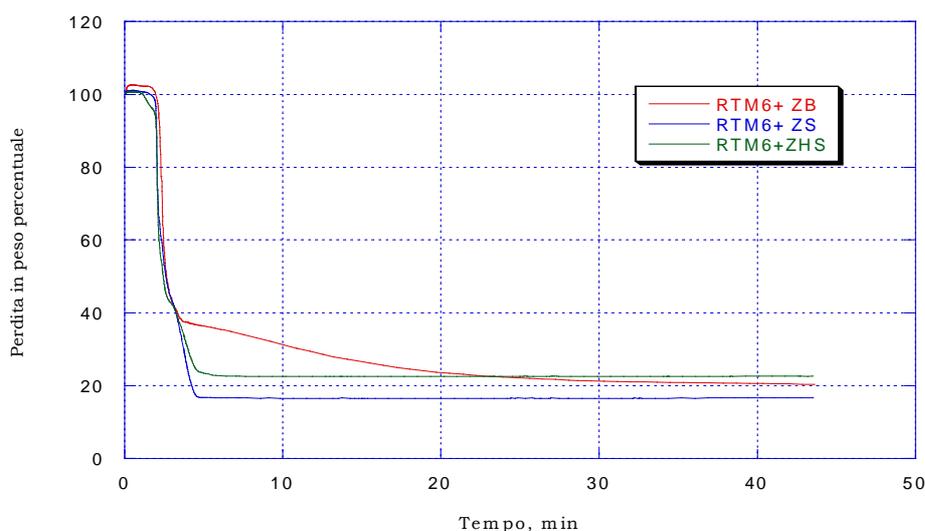


Figura 67 Prove di non combustibilità

Si osserva come i campioni risultano non molto differenti dalle indagini effettuate in scansione dinamica per le prove in aria. Il maggiore residuo dei differenti campioni è stato rilevato per il campione di zinco idrossistannato.

In figura 68 si riporta l'andamento delle misure TGA effettuate sul campione di RTM additivato con ATH alle diverse velocità di riscaldamento scelte.

In tabella 21 si riportano i valori delle temperature di riferimento per le misure effettuate. Si osserva che in presenza dell'additivo idrato, è presente un primo processo degradativo legato al solo additivo che avviene con una perdita in peso dell'ordine del 10% alla temperatura di decomposizione dell'ATH.

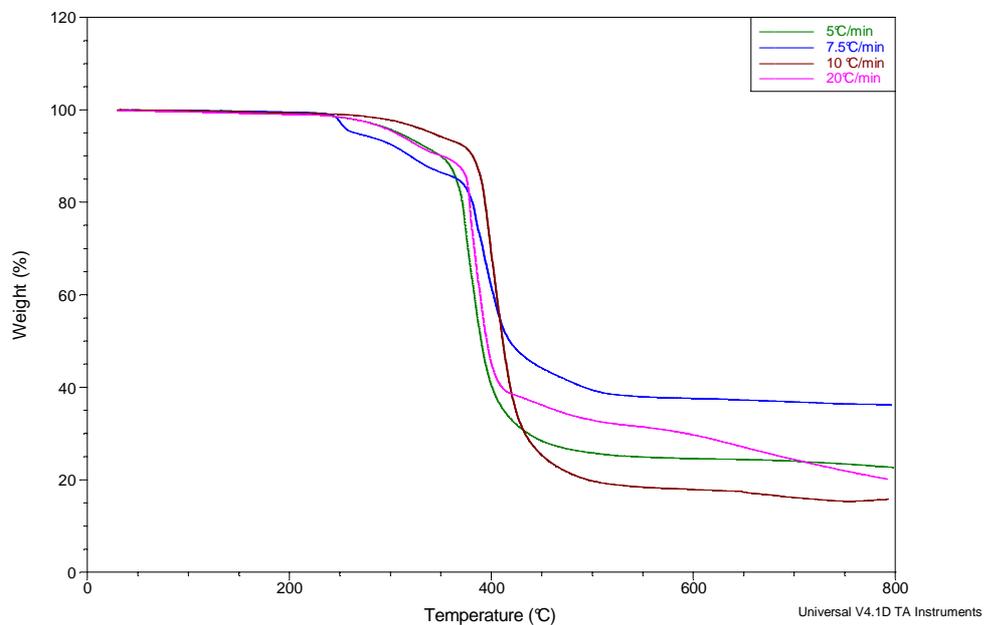


Figura 68 Misure TGA per il campione di RTM6/ATH

T ramp (°C/min)	T Onset °C	T max°C	Velocità di degradazione (%/min)
5	364.09	375.50	7.26
7.5	372.85	383.26	11.41
10	377.91	388.52	17.35
20	387.08	392.56	35.69

Tabella 21 Temperature di riferimento delle misure TGA del campione RTM6/ATH

Le diverse misure TGA riportate sono state ripetute in condizioni di misura differenti. Nel paragrafo che segue si riportano gli andamenti delle misure effettuate in aria per tutti i campioni di resina additivati con i composti inorganici.

3.5.1 Prove in aria

In figura 69 si riporta l'andamento delle misure termogravimetriche effettuate per il campione di RTM non additivato in aria.

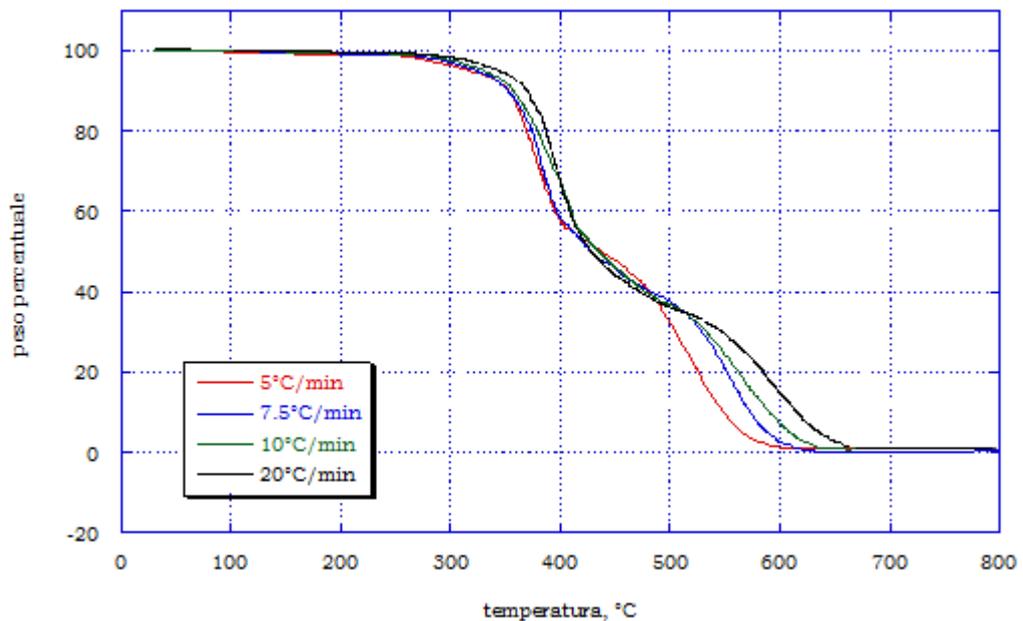


Figura 69 TGA per RTM 6 in aria

Nelle figure 70-73 sono riportati gli andamenti termogravimetrici per i campioni di RTM6 additivati.

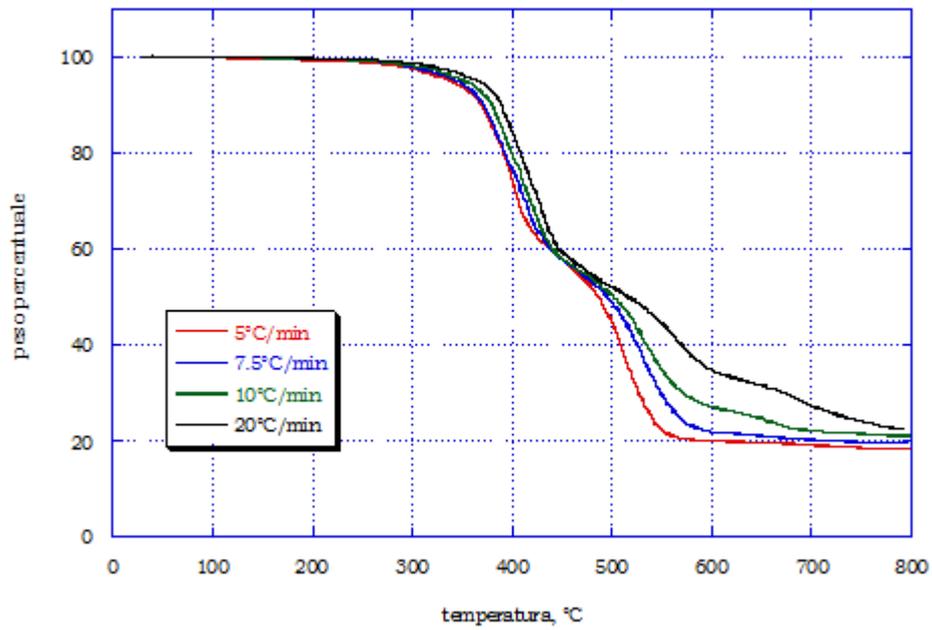


Figura 70 - Termogravimetrie effettuate in aria per il campione di RTM / ZB

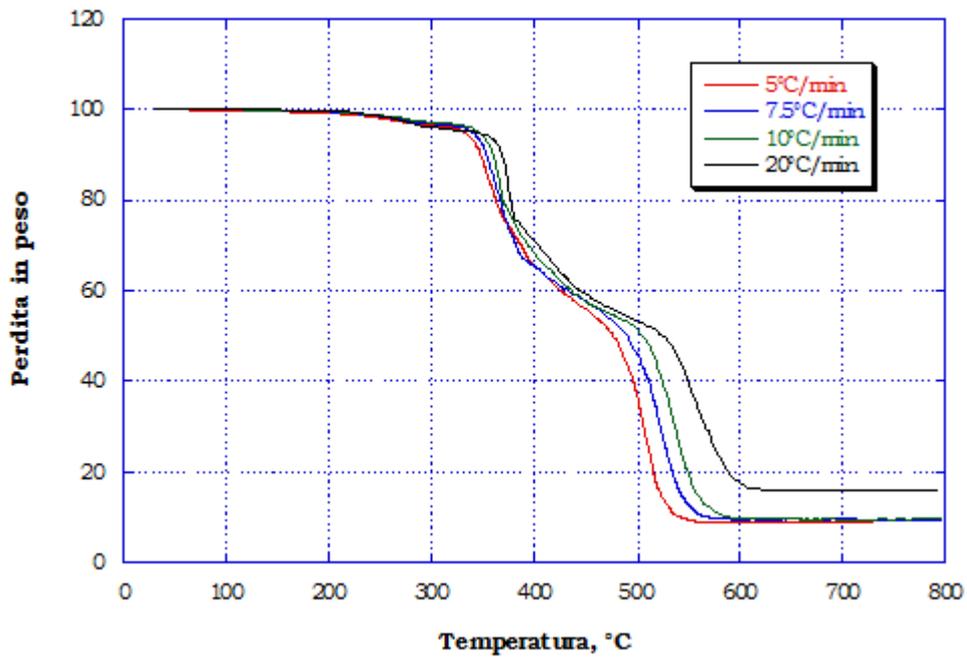


Figura 71 - Termogravimetrie effettuate in aria per il campione di RTM / ZHS

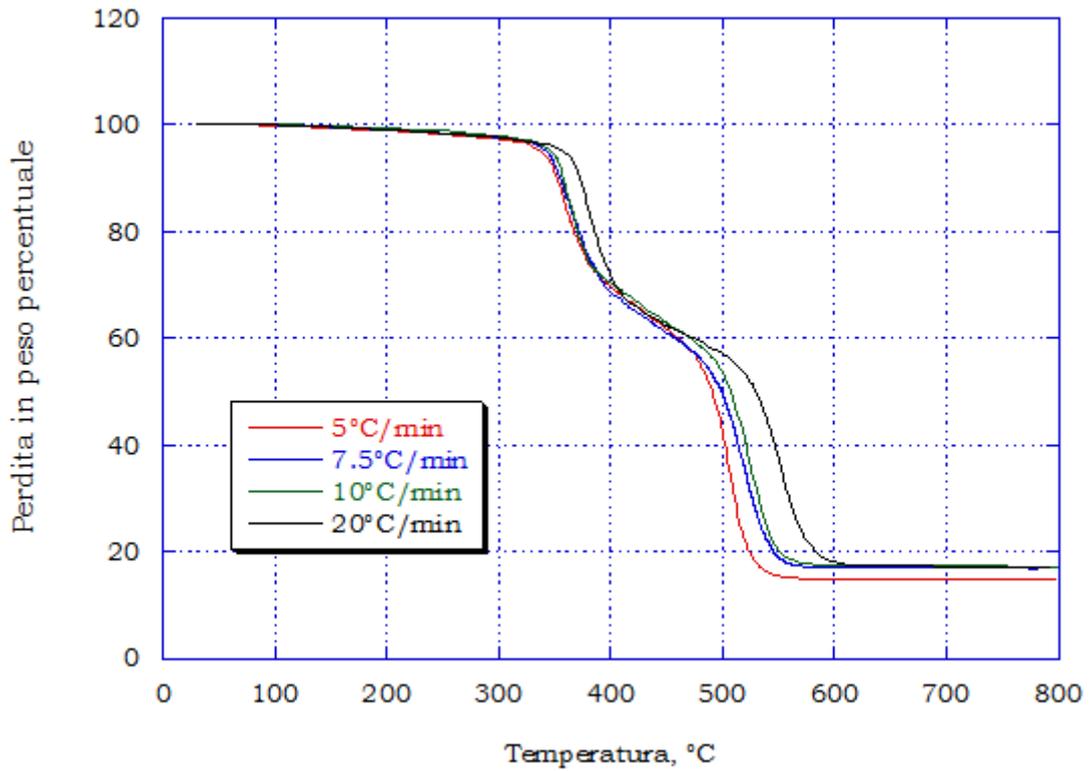


Figura 72 - Termogravimetrie effettuate in aria per il campione di RTM / ZS

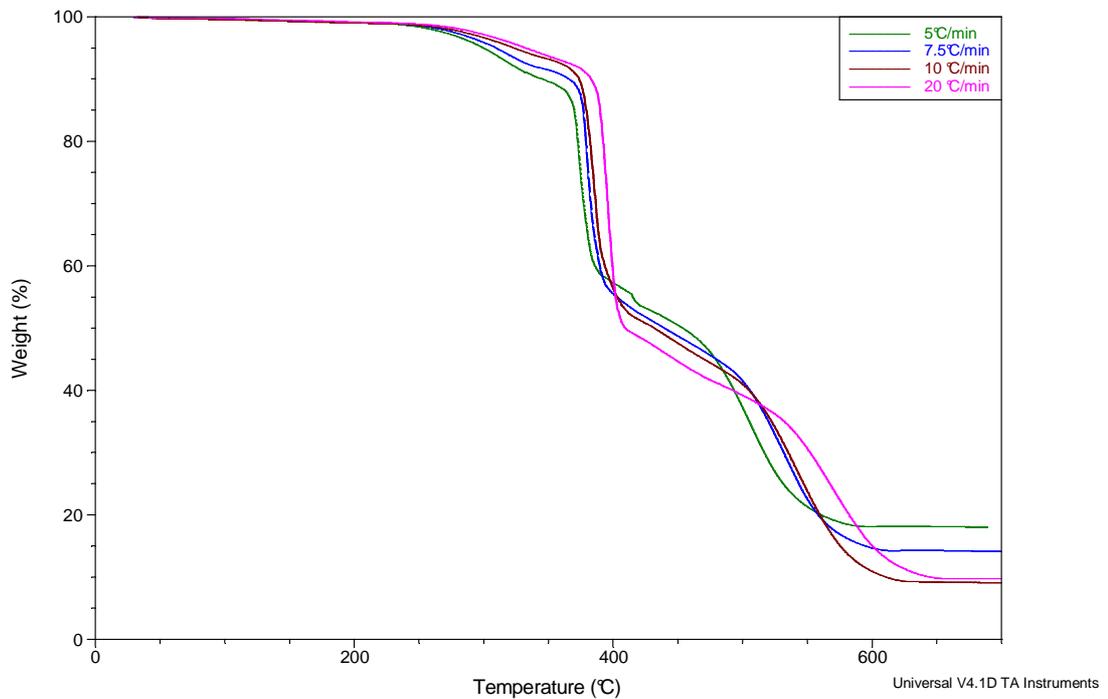


Figura 73 termogravimetria effettuata sul campione RTM6/ATH

Le misure effettuate mostrano che agli step identificati in ambiente inerte, si aggiunge uno step a temperature molto più elevate che corrisponde alla fase di formazione del char carbonioso.

Le misure effettuate in ambiente inerte ed ossidante sono state elaborate ed analizzate mediante i metodi di Kissinger ed Ozawa-Flynn-Wall per definire parametri quali energia di attivazione del processo di degradazione per ciascuno dei sistemi prodotti e per ogni step identificato nei due ambienti di test. Nel paragrafo che segue si riporta il risultato di tale indagine.

3.5.2 Metodo di Kissinger

L'analisi dei cambiamenti nei dati delle misure termogravimetriche causati dalla variazione nella velocità di riscaldamento, è la base della maggior parte dei più noti metodi per la determinazione dei parametri cinetici. Il metodo di Kissinger riporta la temperatura massima della derivata prima della curva della perdita di peso a differenti velocità di riscaldamento. L'energia di attivazione può essere determinata, mediante il metodo di Kissinger e senza una precisa conoscenza del meccanismo di reazione usando la seguente relazione:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln\frac{AR}{E} + \ln\left[n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}\right] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}}$$

dove T_{\max} è la temperatura corrispondente al punto di inflessione della curva termodegradativa che corrisponde alla massima velocità di reazione, α_{\max} è la conversione alla T_{\max} , e n è l'ordine di reazione. Considerando l'approssimazione di Kissinger per la quale

$$f'(\alpha_{\max}) = n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \cong \text{cost.}$$

L'energia di attivazione può essere determinata dall'approssimazione lineare del diagramma di $\ln(\beta/T_{max}^2)$ in funzione di $1/T_{max}$.

In base alla teoria esposta si riportano di seguito i diagrammi mediante i quali è stato possibile definire l'energia di attivazione del processo degradativo dei campioni analizzati. In figura 74 si riporta il risultato della applicazione del metodo di Kissinger al campione di RTM neat in ambiente inerte mentre in figura 75 si riportano i dati di Kissinger ottenuti in ambiente ossidante.

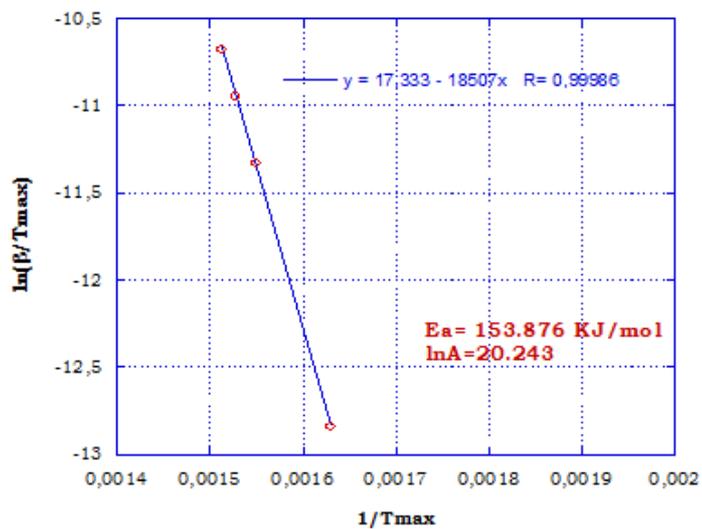


Figura 74 Metodo di Kissinger per RTM6 in azoto

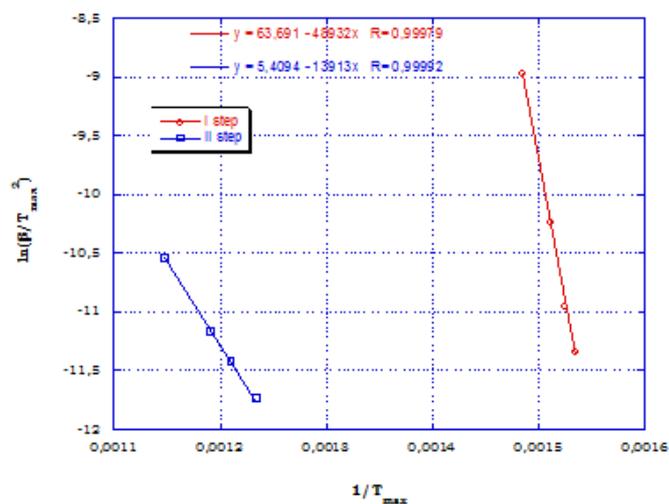


Figura 75 Metodo di Kissinger per RTM6 in aria

I valori di energia di attivazione ricavati dall'analisi di tali dati sono riportati in tabella 22.

	E_a azoto	E_a aria I step	E_a aria II step
	(KJ/mol)	(KJ/mol)	(KJ/mol)
RTM6 pura	164.52	81.16	115.7

Tabella 22 valori di energia di attivazione per il campione di RTM6 puro (Kissinger)

Si osserva che come visto dalle misure TGA, in ambiente ossidante il processo degradativo si completa con due differenti step ai quali sono associati valori di energia di attivazione di ordini di grandezza differenti. La spiegazione del comportamento della resina epossidica al variare della temperatura viene fornita considerando il modello di decomposizione fornito da Rose et al. Secondo il quale la resina epossidica passa da composto a temperatura ambiente per arrivare alla temperatura di circa 300°C ad essere un composto deidrogenato eliminando anche l'acqua legata e altri volatili a basso peso molecolare (perdita in peso 1.1%) che producono uno strato di char stabile. Tale strato di char subisce successiva ossidazione ad una temperatura che è indipendente dalla velocità di riscaldamento che applichiamo.

3.5.3 Metodo di Flynn-Wall-Ozawa

Il metodo di Flynn-Wall-Ozawa, prevede una approssimazione di tipo integrale dell'equazione che esprime il grado di conversione di una reazione in funzione della temperatura. Mediante tale approssimazione è possibile legare con una relazione lineare la velocità di riscaldamento, e quindi il flusso termico, alla temperatura, fissando il grado di conversione della reazione che nel caso di curve termogravimetriche è espressa con la perdita percentuale in peso. Il risultato dell'approssimazione si può esprimere con la seguente relazione:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

La rappresentazione lineare di $\log \beta$ in funzione dell'inverso della temperatura permette di ricavare l'energia di attivazione del processo di degradazione al variare del grado di conversione in quanto la pendenza della retta lineare è pari a:

$$p = -0.4567 \frac{E}{R}$$

In figura 76 si riportano le rette di isoconversione utilizzate in ambiente inerte per definire l'andamento della energia di attivazione in funzione del grado di conversione ed in figura 77 si mostra il confronto degli andamenti trovati in ambiente inerte ed ossidante per il campione di RTM6 puro.

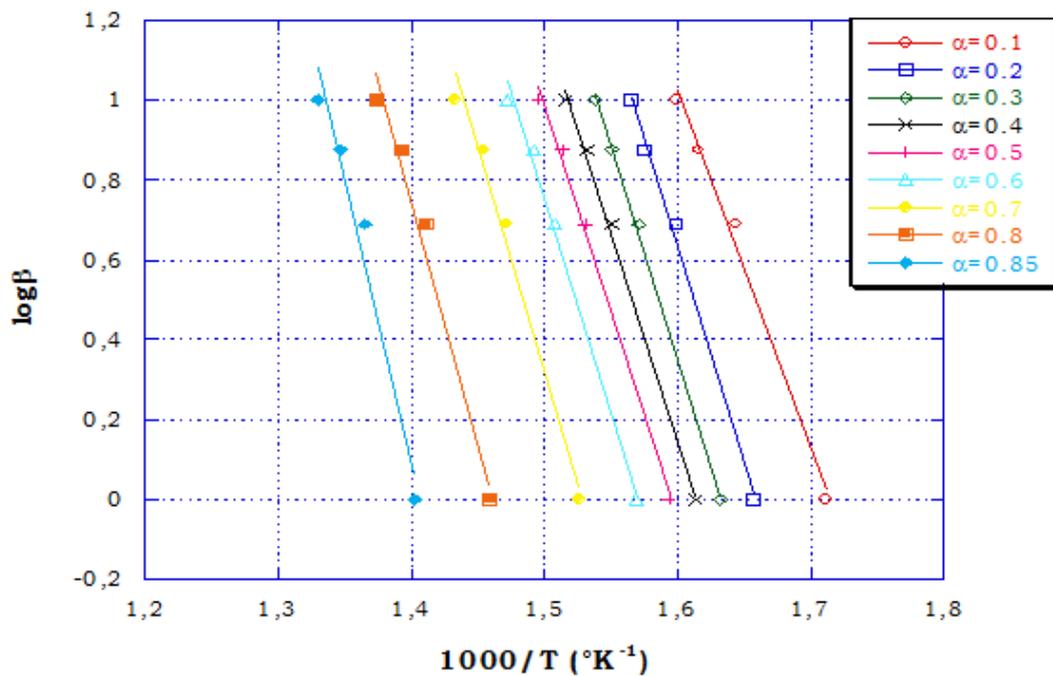


Figura 76 Metodo di Ozawa per RTM

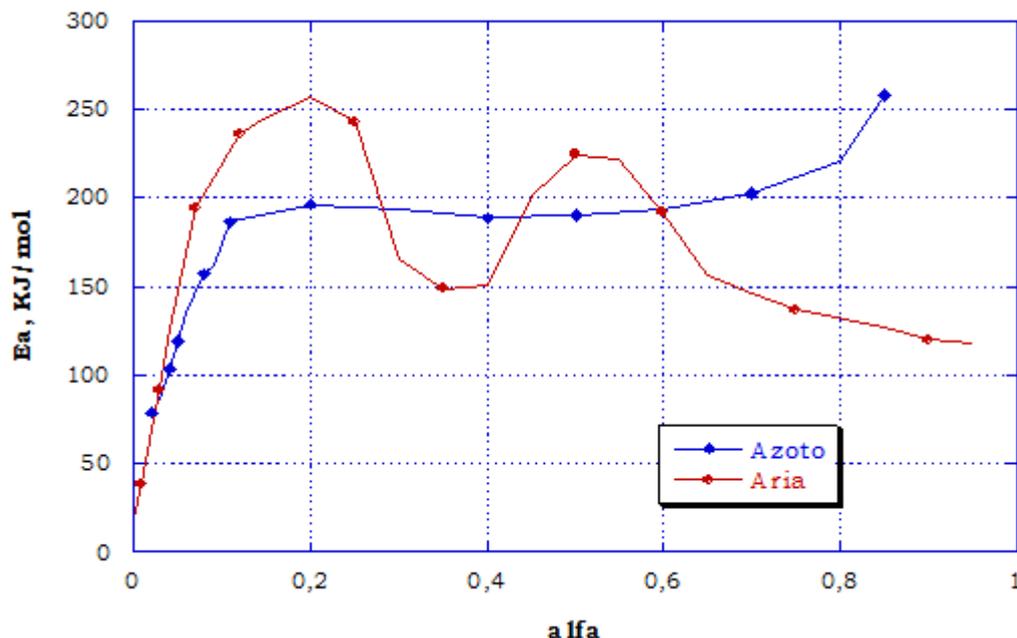


Figura 77 Confronto metodo di Ozawa per RTM6

Si osserva la presenza dei due step differenti di degradazione identificati in aria mentre il profilo dell'energia di attivazione in funzione del grado di conversione risulta crescente fino a quando la reazione di degradazione ha raggiunto il 10% di completamento per poi stabilizzarsi al valore di 200 KJ/mol fino a raggiungere alfa pari a 0.8. Per valori maggiori di alfa non è possibile definire in maniera univoca il comportamento della resina epossidica. Per quanto riguarda i campioni di resina additivata, in seguito le indagini con il metodo di Ozawa saranno effettuate solo per le misure in ambiente inerte in quanto essendo tal metodo adatto maggiormente per i processi single step si rischia di commettere un errore non trascurabile approssimando il processo degradativo in aria come a singolo step essendo questo processo decisamente più complesso.

In figura 78 si riportano gli andamenti delle curve termogravimetriche derivate (DTG) effettuate per il campione di RTM6 con ZB al 30%w/w rispettivamente in azoto (a) e in aria (b).

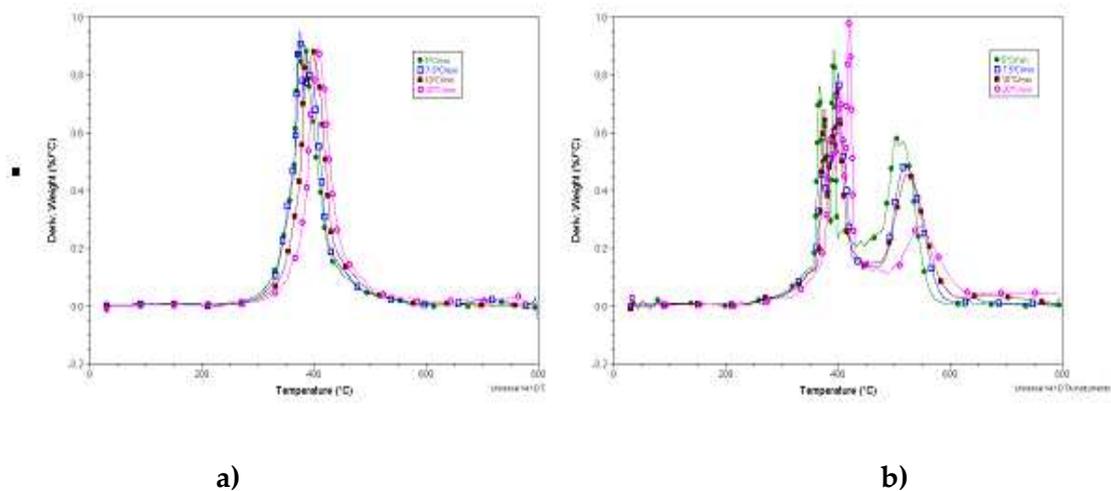


Figura 78 Curve DTG del campione RTM6+ZB30%w/w in azoto (a) e aria (b)

Si osserva che in ambiente inerte la degradazione avviene in un singolo step mentre in ambiente ossidante si possono distinguere due step di degradazione. Ciò significa che in ambiente inerte il processo degradativo dipende solo dalla rottura delle catene polimeriche per effetto della temperatura con conseguente eliminazione di composti volatili a basso peso molecolare mentre in ambiente ossidante il processo degradativo ha luogo mediante due fasi in serie. La prima fase del processo a temperature più basse rappresenta la deidrogenazione della resina di base mentre la rottura delle catene polimeriche, con liberazione di sostanze volatili a basso peso molecolare, ha luogo a temperature più alte con conseguente formazione di char. All'aumentare della temperatura il char subisce una ulteriore degradazione che ne determina la sua ossidazione. La struttura del char può essere o meno compatta a seconda di quanto sia esteso il range di temperatura di inizio formazione e rottura del char stesso.

Per quanto concerne l'energia di attivazione dei diversi step di degradazione, il metodo di Kissinger i cui grafici per i due ambienti di studio sono riportati nelle figure 79 e 80, ha permesso di ricavare che, in ambiente inerte, il valore di E_a del campione con ZB al 30%w/w risulta pari a 154 KJ/mol ed è inferiore a quello ritrovato per la resina pura; invece, in ambiente ossidante i due step separati presentano entrambi valori di E_a superiori a quelli della resina di partenza. (tab. 23) Ciò significa che per completare il

processo di degradazione della resina additivata è necessario impiegare una quantità di energia maggiore rispetto alla resina di partenza. In questo caso i risultati delle prove al cono calorimetro trovano conferma nell'analisi modellistica che definisce un miglioramento delle performance al fuoco della resina additivata.

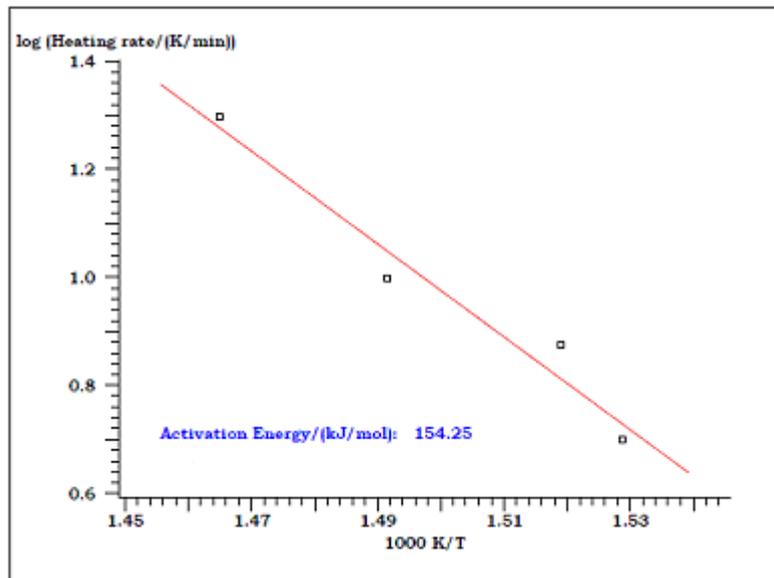


Figura 79 Analisi di Kissinger per il sistema RTM6/ZB 30%w/w in azoto

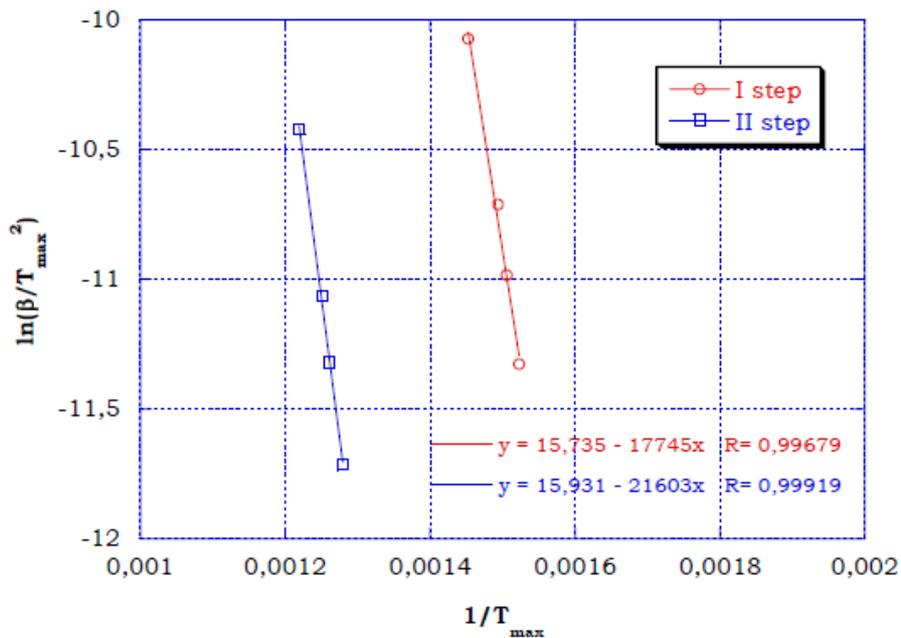


Figura 80 Analisi di Kissinger per il sistema RTM6/ZB 30% w/w in aria

	E_aAzoto	E_a aria I step	E_a aria II step
	(KJ/mol)	(KJ/mol)	(KJ/mol)
RTM6 +ZB30%	154.25	147.54	179.62

Tabella 23 Valori di energia di attivazione del campione additivato con ZB30

Il secondo metodo di analisi dei dati TGA, Flynn-Ozawa-Wall, prevede di ricavare l'andamento dell'energia di attivazione in funzione del grado di conversione inteso come variazione di peso. In figura 81 si riporta il grafico di isoconversione per il campione RTM6/ZB

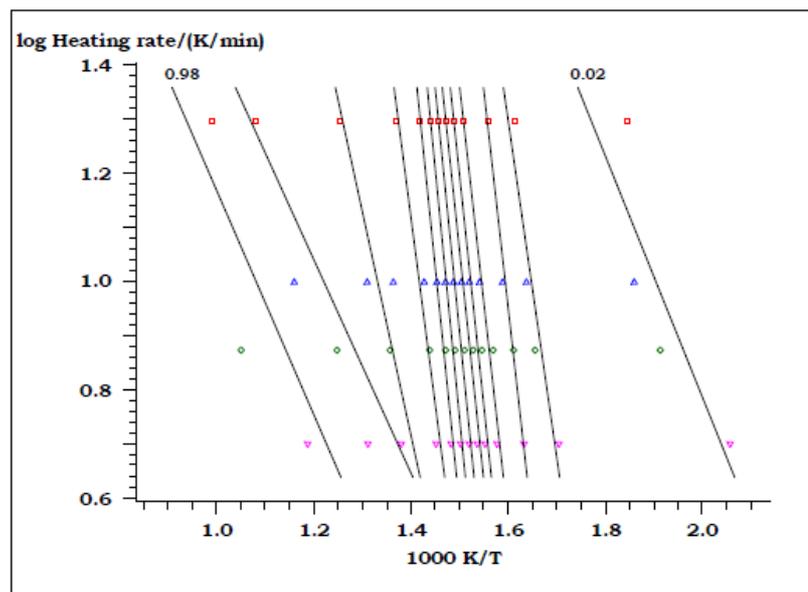


Figura 81 Rette di isoconversione per il campione di RTM6/ZB 30% w/w in azoto

In figura 82 si riporta l'andamento della curva di E_a in funzione del grado di conversione per il campione di RTM6/ZB30%w/w. Si osserva che in flusso di azoto l'energia di attivazione ha un suo massimo in corrispondenza di un grado di degradazione pari al 70%. Tale valore risulta leggermente più basso del valore

massimo della energia di attivazione calcolata con il metodo di Ozawa per la resina pura.

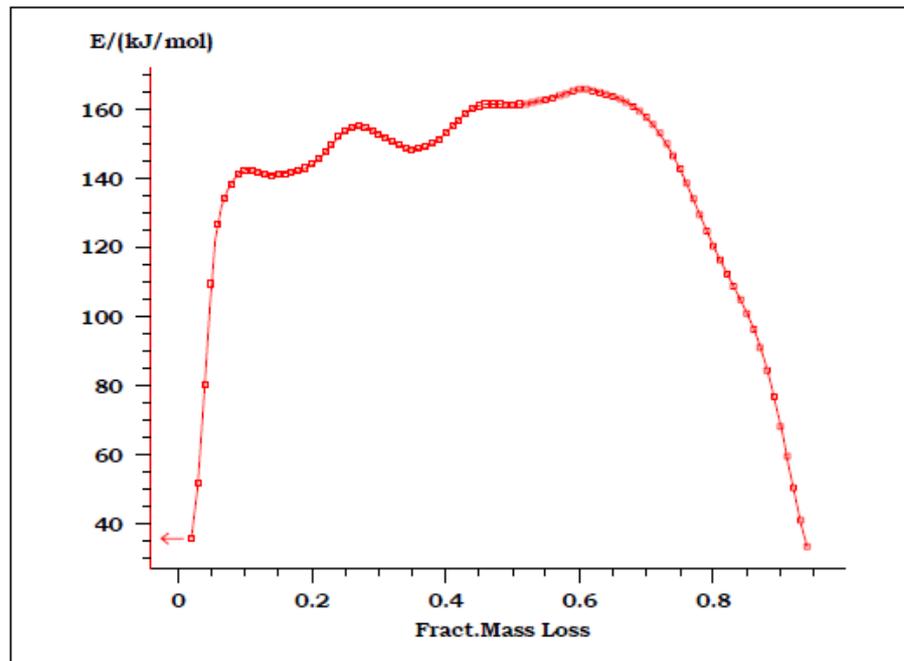


Figura 82 Andamento di E_a in funzione di α per il campione di RTM6/ZB30%

Per quanto concerne il campione di resina additivata con ATH al 30% in figura 83 sono riportati gli andamenti delle curve DTG in ambiente inerte (a) ed ossidante (b).

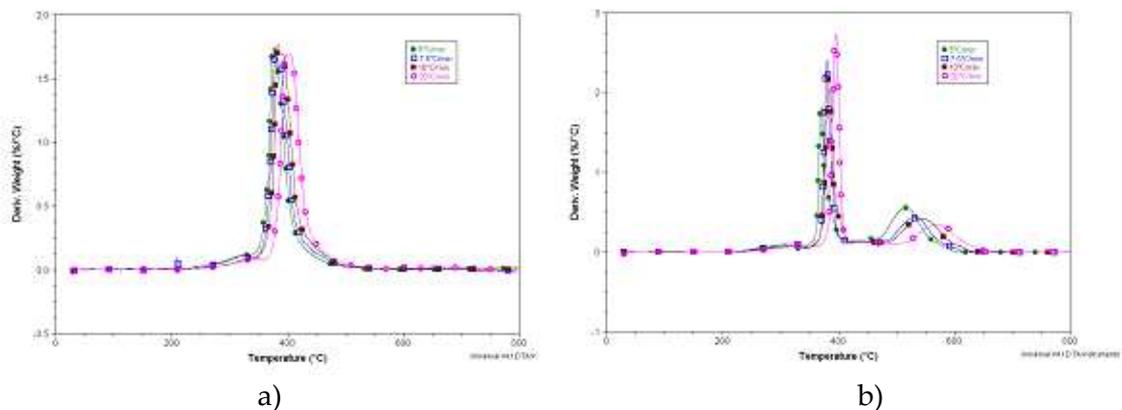


Figura 83 Curve DTG per il campione RTM6/ATH30% w/w in azoto (a) e aria (b)

Il metodo di Kissinger adoperato per il campione additivato con ATH al 30%w/w, ha portato i risultati mostrati in figura 84 e 85 rispettivamente per le prove effettuate in azoto ed in aria, ed i valori di energia di attivazione in entrambi gli ambienti di misura sono riassunti in tabella 24.

Con l'additivo ATH, a differenza dello ZB, si evidenzia in flusso di azoto, uno step preliminare a temperature intorno ai 200°C.

Tale fase riguarda la perdita di acqua di cristallizzazione dell'additivo idrato che precede la degradazione con rottura delle catene polimeriche della resina che avviene anche in questo caso intorno ai 400°C. Analogamente in ambiente ossidante, si osserva la presenza di una fase aggiuntiva che avviene a temperature basse.

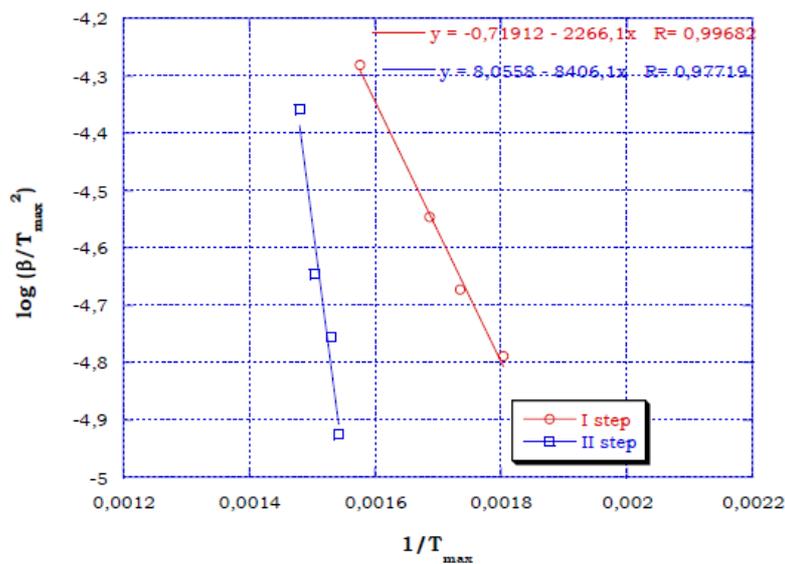


Figura 84 Kissinger per il campione RTM6/ATH30% w/w in azoto

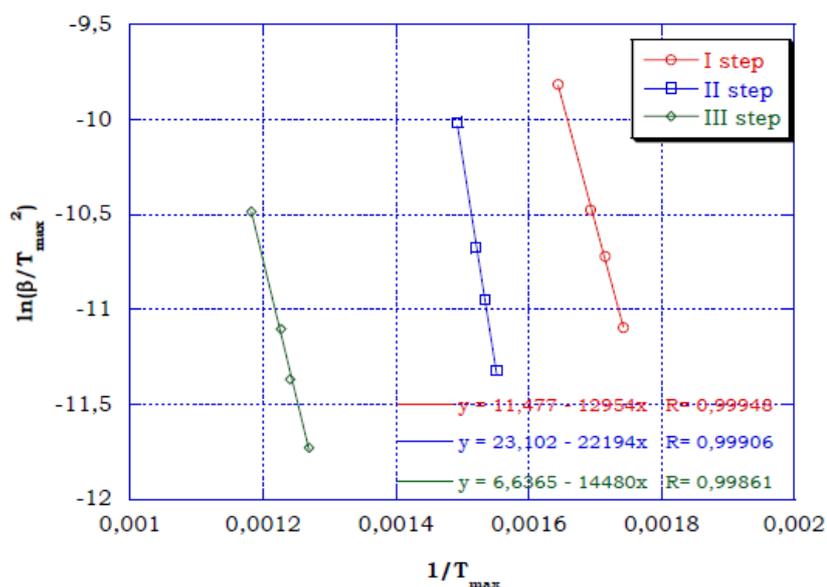


Figura 85 Kissinger per il campione RTM6/ATH30% in aria

I valori delle energie di attivazione associate a ciascuna fase di degradazione, che avviene nei due ambienti di misura, sono riportati in tabella 16 e si osserva che il primo step relativo alla perdita di acqua di cristallizzazione necessita di bassi valori di energia comparati con l'energia necessaria alla rottura delle catene polimeriche e alla successiva ossidazione ad alte temperature. Invece rispetto alla resina di partenza in particolare per l'ambiente ossidante, si può affermare che l'additivo ATH nella matrice epossidica produce un buon effetto di ritardo alla fiamma e di rallentamento nella degradazione.

Tabella 24 E_a ricavata con il metodo di Kissinger per il campione di RTM6+ATH30%

	E _a Azoto I step	E _a azoto II step	E _a aria I step	E _a aria II step	E _a aria III step
RTM6/ATH30%	18.84	69.	107.7	184.5	120.5

Per quanto riguarda l'analisi di Ozawa effettuata per il campione di RTM6 additivato con il 30% w/w di ATH, si riporta il grafico delle rette di isoconversione in figura 62 e l'andamento della energia di attivazione in funzione del grado di conversione in figura 86.

Si osserva che a bassi valori di grado di conversione $\alpha=0.1$ è presente un primo step degradativo con bassi valori di plateau di energia di attivazione pari a circa 70KJ/mol ed un secondo step con plateau di E_a pari a 170 KJ/mol.

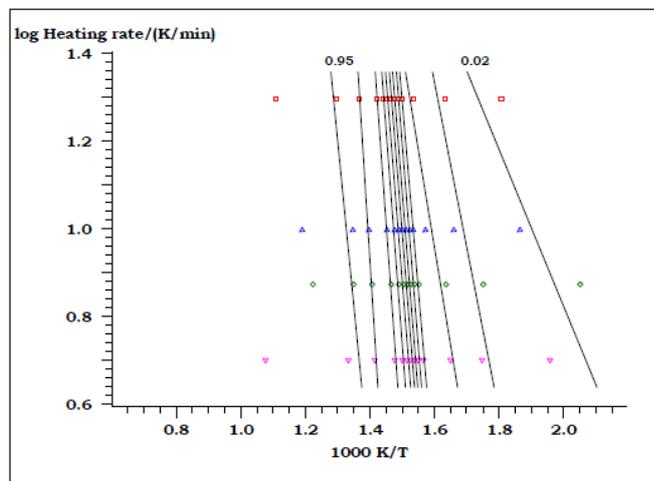


Figura 86 Rettes di isoconversione per il campione di RTM6/ATH30%

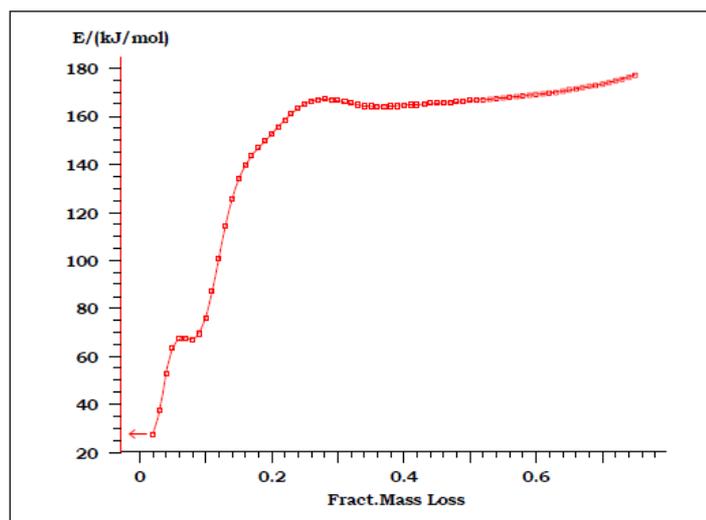


Figura 87 Energia di attivazione in funzione di α per il campione di RTM6/ATH30%

Per meglio comprendere l'effetto sinergico dei campioni realizzati mediante l'utilizzo di due additivi insieme si riportano in figura 88 gli andamenti delle curve DTG nei due ambienti di misura per il campione ottenuto con l'aggiunta, nella matrice epossidica, di ZB e di ATH nella percentuale del 30%w/w. Si osserva che in questo caso non è presente nelle misure effettuate in azoto lo step di perdita di acqua di cristallizzazione ritrovato per il solo additivo ATH in quanto in corrispondenza delle temperature alle quali tale fenomeno avviene, si ha la formazione di composti intermedi tra i due additivi che non prevedono l'eliminazione di volatili a basso peso molecolare.

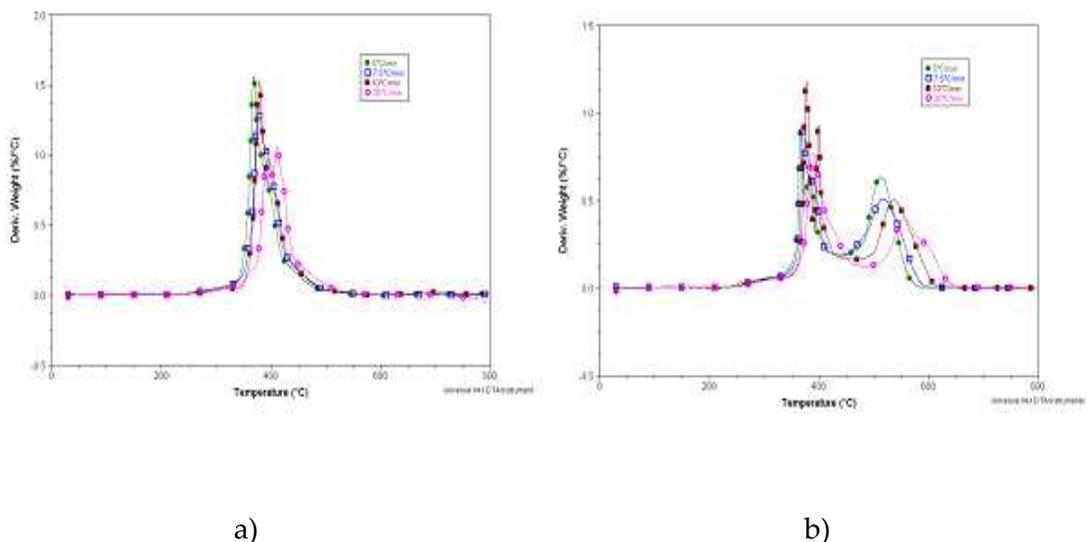


Figura 88 Misure DTG per il campione RTM6 con ATH/ZB 30% in azoto (a) e in aria (b)

Per quanto concerne l'analisi di Kissinger in figura 89 e 90 si riportano gli andamenti delle rette mediante le quali è possibile definire i valori di energia di attivazione nei due ambienti di test. Tali valori sono riassunti in tabella 25 e si osserva la presenza di un unico step in azoto e di tre step in aria. I valori trovati mostrano che, rispetto alla resina di partenza, in aria il processo degradativo necessita di una quantità di energia superiore per essere completato.

Tabella 25 E_a ricavata con il metodo di Kissinger per il campione di RTM6 con ZB+ATH30%

	E_a azoto I step	E_a aria I step	E_a aria II step	E_a aria III step
RTM6/ZB/ATH30%	122.76	207.7	207.4	150.9

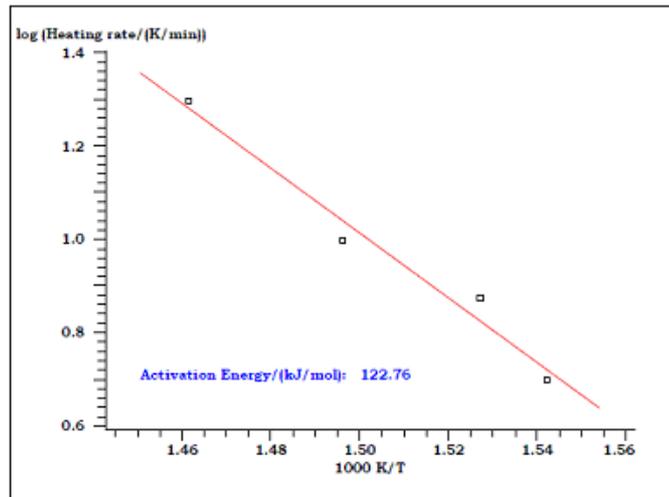


Figura 89 Analisi di Kissinger per il campione RTM6 con ATH/ZB30%w/w in azoto

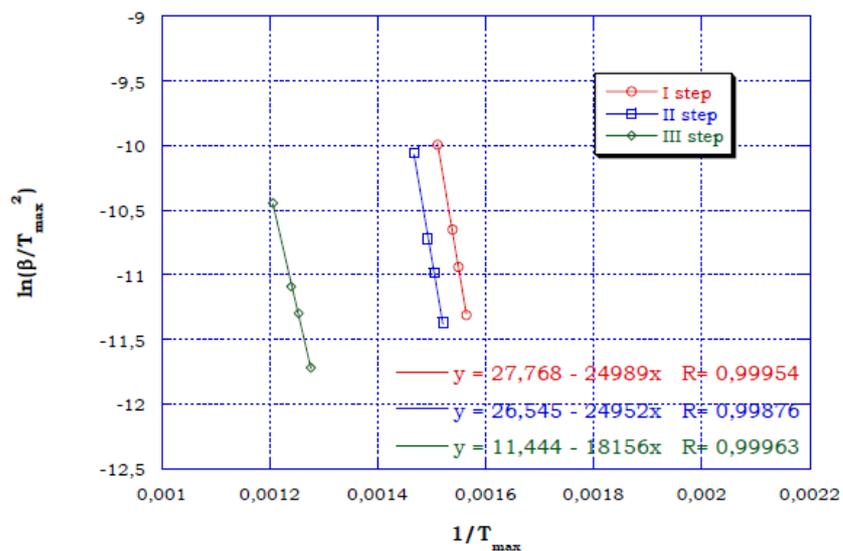


Figura 90 Analisi di Kissinger per il campione di RTM6 con ATH/ZB 30%w/w in aria

Per quanto riguarda le analisi dei dati effettuate con il metodo di Ozawa, si osserva, in figura 91, che il campione ottenuto miscelando i due additivi, dopo un preliminare incremento a bassi gradi di conversione, presenta una maggiore stabilità rispetto ai campioni precedentemente discussi con un plateau di energia di attivazione del valore di circa 200KJ/mol (figura 92).

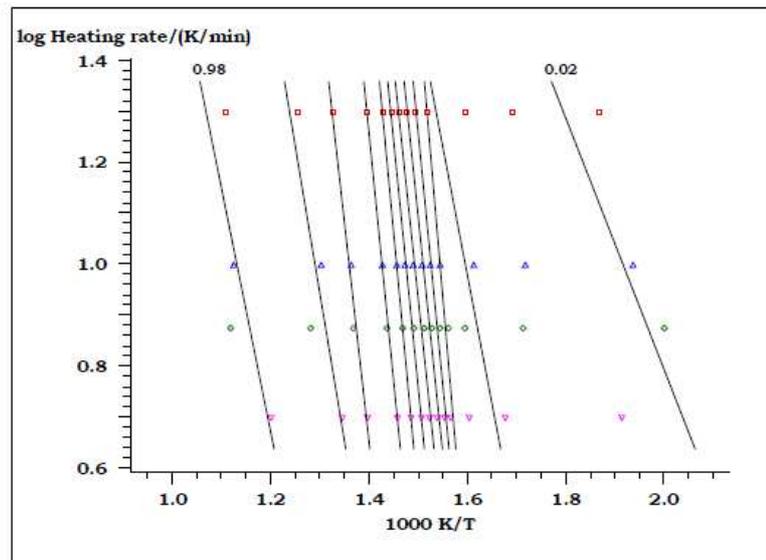


Figura 91 Rette di isoconversione per il campione di RTM6 con ATH/ZB 30%w/w

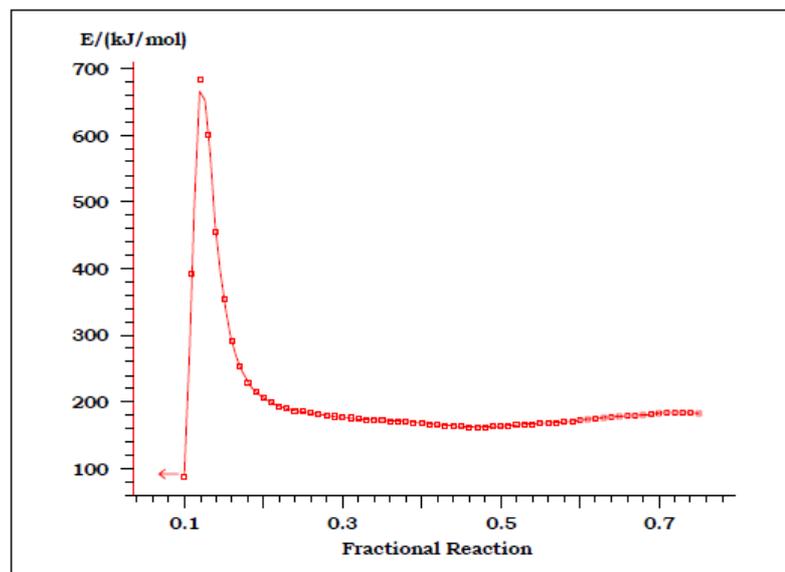


Figura 92 Energia di attivazione in funzione di α per il campione RTM6 con ATH/ZB30%

In figura 93 si riportano gli andamenti delle curve DTG ricavate per il campione di RTM6 additivato con ZS al 30%. Si osserva che in ambiente inerte la degradazione avviene con un unico step mentre in ambiente ossidante gli step di decomposizione sono in numero maggiore. In particolare, a basse temperature è presente uno step di degradazione relativo alla decomposizione dello ZS.

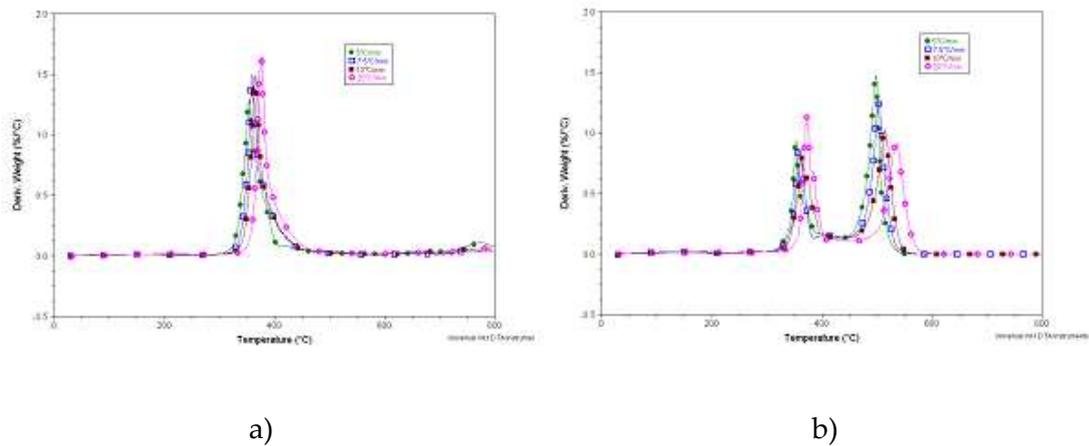


Figura 93 Curve DTG per il campione di RTM6/ZS30% w/w in azoto (a) e in aria (b)

Il modello di Kissinger ha permesso di ricavare i valori di energia di attivazione riassunti in tabella 26. Si osserva che in ambiente inerte i valori ricavati sono dello stesso ordine di grandezza di quelli trovati per la resina di base mentre per quanto riguarda l'ambiente ossidante, oltre allo step aggiuntivo si osserva che i valori di energia di attivazione sono di gran lunga superiori a quelli trovati per la resina pura. Si può quindi affermare che anche lo zinco stannato ha un effetto ben definito rispetto alla matrice epossidica in quanto la spesa energetica necessaria a decomporre il campione risulta maggiore di una quantità superiore al 30%.

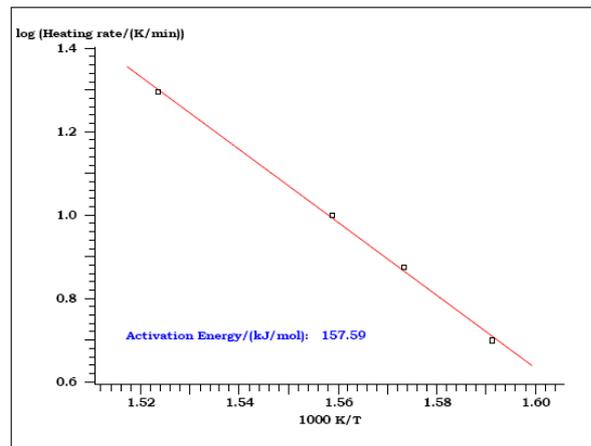


Figura 94 Analisi di Kissinger per il campione RTM6 con ZS30% w/w in azoto

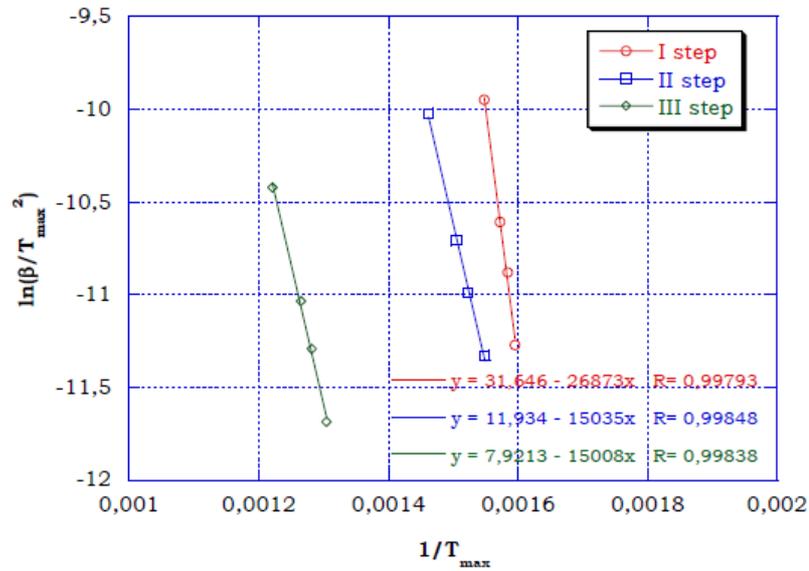


Figura 95 Analisi di Kissinger per il campione RTM6 con ZS30% w/w in aria

Tabella 26 E_a per il campione di RTM6 con ZS30% ricavata con il metodo di Kissinger

	E_a azoto I step	E_a aria <u>I</u> step	E_a aria <u>II</u> step	E_a aria <u>III</u> step
RTM6+ZS30% w/w	157.6	223.4	125	124.8

Per quanto concerne l'analisi di Ozawa in figura 96 si riportano gli andamenti delle rette di isoconversione ed in figura 97 si riporta l'andamento della curva di energia di attivazione in funzione del grado di conversione. In questo caso si osserva che l'energia di attivazione non ha un andamento preciso ed in nessun range di grado di conversione viene raggiunto un valore costante.

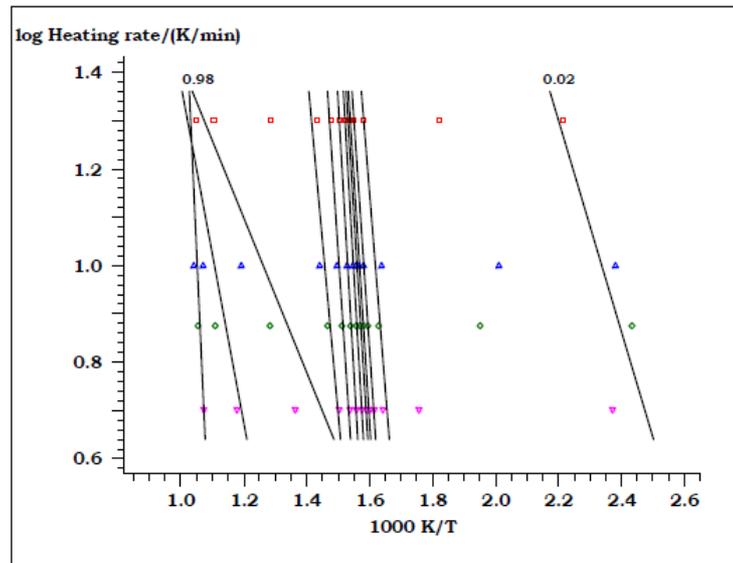


Figura 96 Rette di isoconversione per il campione di RTM6 con ZS30%

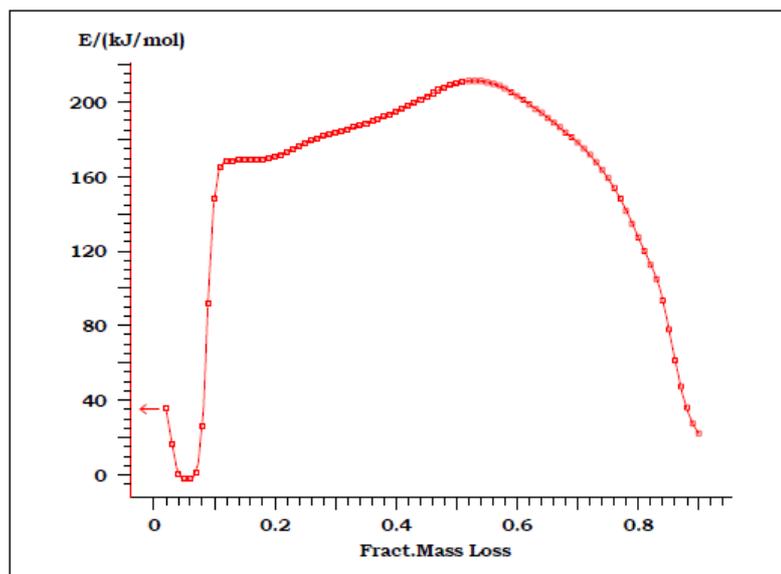


Figura 97 Energia di attivazione in funzione del grado di conversione per RTM6/ ZS30%

In figura 98 si riportano gli andamenti delle curve DTG per il campione di RTM6 additivato con ZHS. Le curve ottenute in flusso di azoto mostrano la presenza di uno step di degradazione alla temperatura di circa 200°C relativo alla perdita di acqua di cristallizzazione dell'additivo. Le misure effettuate in ambiente ossidante mostrano che la degradazione avviene con quattro step consecutivi. In tabella 27 si riportano i valori di Ea ricavati dalle rette nelle figure 99-100.

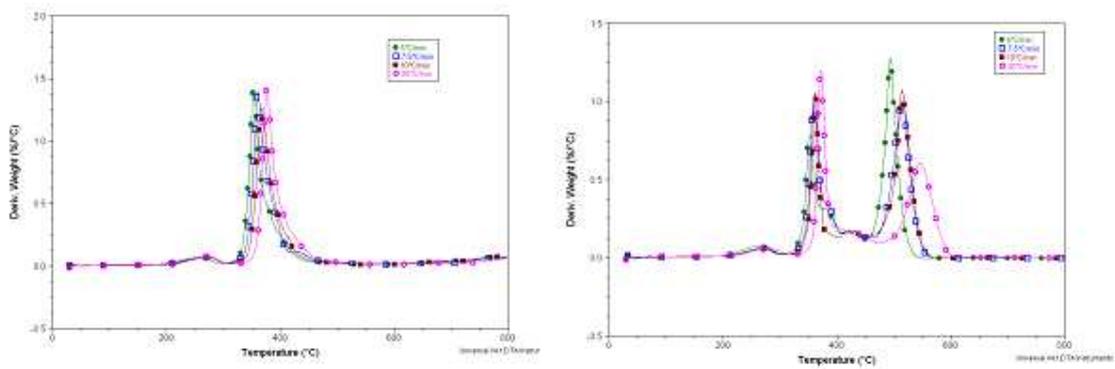


Figura 98 Curve DTG per il campione di RTM6/ZHS30%w/w in azoto (sx) e ossidante (dx)

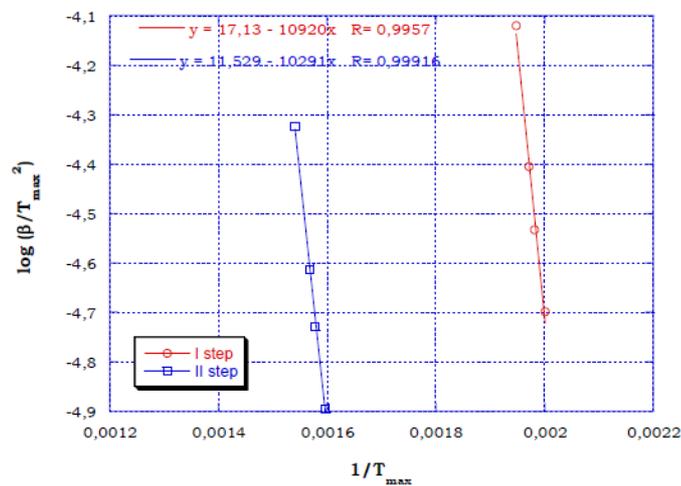


Figura 99 Metodo di Kissinger per il campione di RTM6/ZHS30%w/w in ambiente inerte

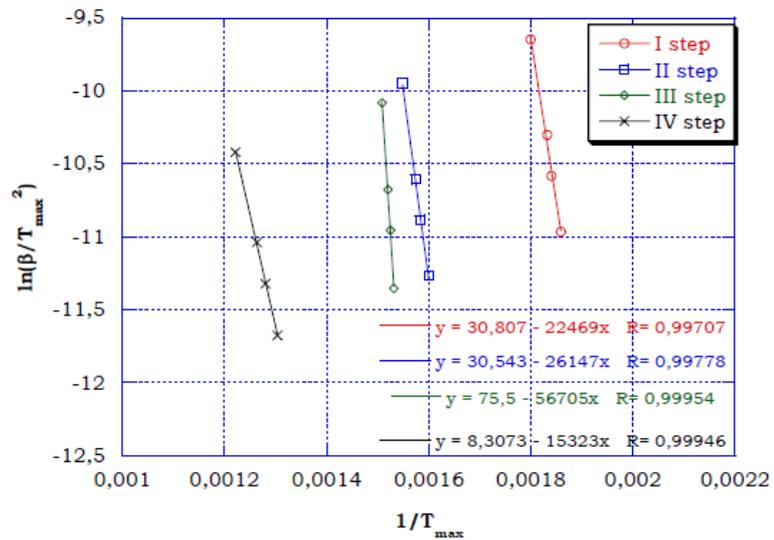


Figura 100 Metodo di Kissinger per il campione di RTM6/ZHS30% in ambiente ossidante

Tabella 27 Ea per il campione di RTM6 con ZHS30% ricavata con il metodo di Kissinger

	Ea azoto I step	Ea azoto II step	Ea aria I step	Ea aria II step	Ea aria III step	Ea aria IV step
RTM6+ZHS30%	80.7	95.5	186.8	217.4	471.5	127.4

Dai valori ricavati si può dedurre che per completare il processo degradativo del campione additivato zinco idrossistannato è necessario fornire un contributo energetico superiore a quello necessario per gli altri campioni analizzati.

Per l'analisi di Ozawa, le rette di isoconversione relative al campione di RTM6 con ZHS30%w/w sono riportate in figura 101 mentre l'andamento dell'energia di attivazione in funzione del grado di conversione è riportata in figura 102. Si osserva che, come detto per i valori ricavati dall'analisi di Kissinger, non è presente un range di grado di conversione con energia di attivazione costante ma in corrispondenza di $\alpha=0.6$, Ea ha un andamento crescente con il grado di conversione.

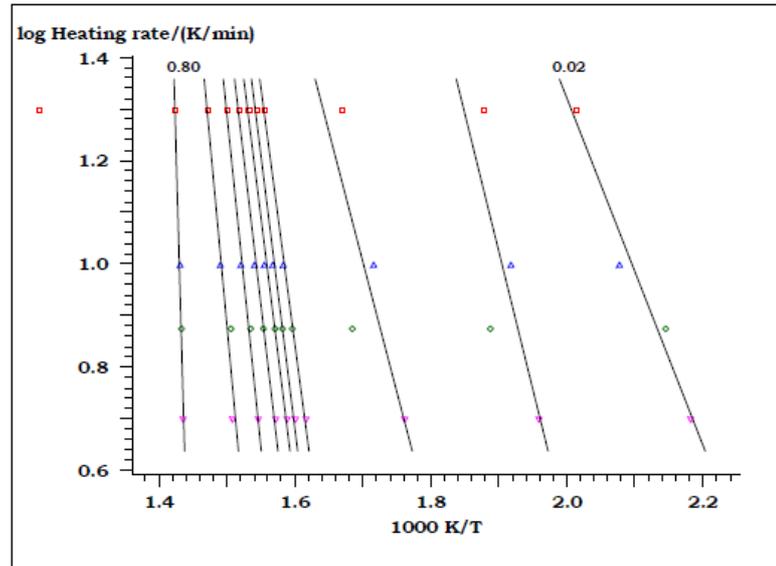


Figura 101 Rette di isoconversione relative al campione di RTM6 con ZHS30%

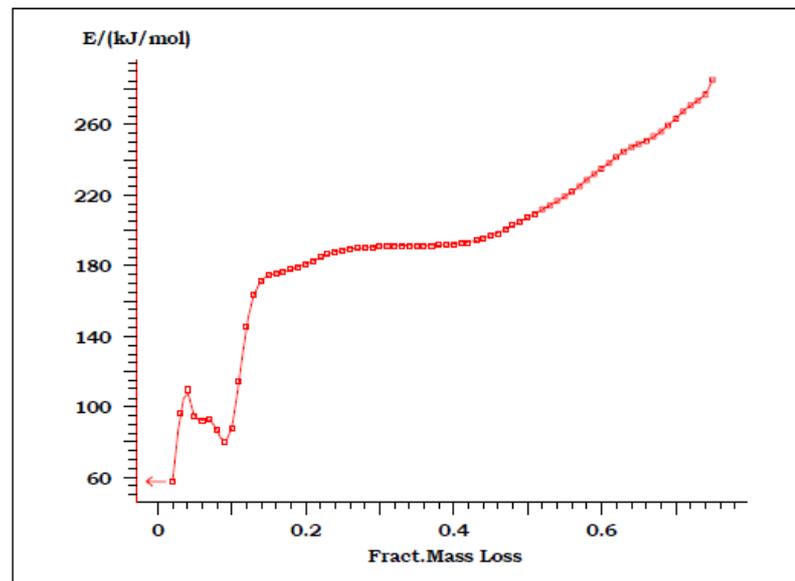


Figura 102 Energia di attivazione in funzione di α per il campione RTM6+ZHS30%

In tabella 28 si riportano i valori ricavati dall'applicazione del metodo di Kissinger per tutti i campioni analizzati. In seguito saranno espone le conclusioni tratte dall'analisi di questi dati.

Gas test	Sample	Activation Energy			
		Ea (KJ/mol)			
		I step	II step	III step	IV step
Azoto	RTM6	154	-	-	-
	RTM6+ZS	158	-	-	-
	RTM6+ZHS	91	86	-	-
	RTM6+ZB	153	-	-	-
Aria	RTM6	82	116	-	-
	RTM6+ZS	223	115	135	-
	RTM6+ZHS	187	217	472	127
	RTM6+ZB	147	180	-	-

Tabella 28 Valori delle energia di attivazione ricavate con il metodo di Kissinger per i campioni neat e additivati

Le indagini sulla degradazione dei campioni di RTM6 ed RTM6 additivati hanno fornito le seguenti conclusioni:

- ❖ tutti gli additivi considerati hanno modificato il processo di degradazione della resina di base;
- ❖ gli additivi contribuiscono ad aumentare il valore dell'energia di attivazione del processo di degradazione in modo da ritardarne gli effetti;
- ❖ l'additivo per il quale questo effetto è amplificato risulta essere lo Zinco borato

- ❖ si prevede di effettuare delle indagini maggiormente approfondite circa la chimica dei composti che si formano oppure si degradano al variare della temperatura;
- ❖ ipotesi di sviluppo riguarderanno la messa a punto di tecniche di modellazione del processo di degradazione che possano predire il comportamento ad alte temperature.

3.6 ANALISI AL MICROCALORIMETRO

Misure al microcalorimetro sono state effettuate sui sistemi epossidici puro e micro caricato per valutare il rilascio totale di calore e la capacità termica. Questa tecnica permette la misurazione e calcolo dei seguenti parametri.

- capacità di rilascio di calore (HRC; J /gK): descritto come la massima quantità di calore rilasciato (HRR) per unità di massa diviso per la velocità di riscaldamento nel test, espressa come

$$\text{HRC} = \frac{q_{\max}}{\beta} = \frac{(1 - \mu)h_c^2}{eRT_{\max}^2/E_a} = \frac{\text{HR}}{\Delta T_p}$$

dove β è la velocità di riscaldamento, μ il campo di char, E_a la energia di attivazione complessiva per il processo di pirolisi, T_{\max} è la temperatura corrispondente al valore massimo di HRR (q_{\max}) e ΔT_p è l'intervallo di temperatura della pirolisi.

- Calore totale rilasciato per unità di massa (TotalHR; kJ/g): definito come il valore massimo di HRR diviso per la velocità di riscaldamento costante.
- Picco di rilascio di calore massimo (pHRR; W/g): corrisponde alla massima quantità di calore liberato dal materiale durante il processo di combustione e ciò spesso accade in un periodo di tempo molto breve. Il pHRR è considerato una proprietà

critica che controlla la temperatura massima e velocità di propagazione della fiamma.

- Temperatura di picco massimo (T_{peak} , °C): rappresenta il valore della temperatura a cui si trova il valore massimo di HRR.

In figura 103 si riporta l'andamento del calore rilasciato in funzione della temperatura per il campione di RTM6 puro. In accordo con quanto richiesto dalla norma di riferimento, su ciascun campione sono state effettuate tre diverse prove successivamente mediate. Le misure riportano mostrano come sia alta la ripetibilità delle misure effettuate con una variabilità del 10%.

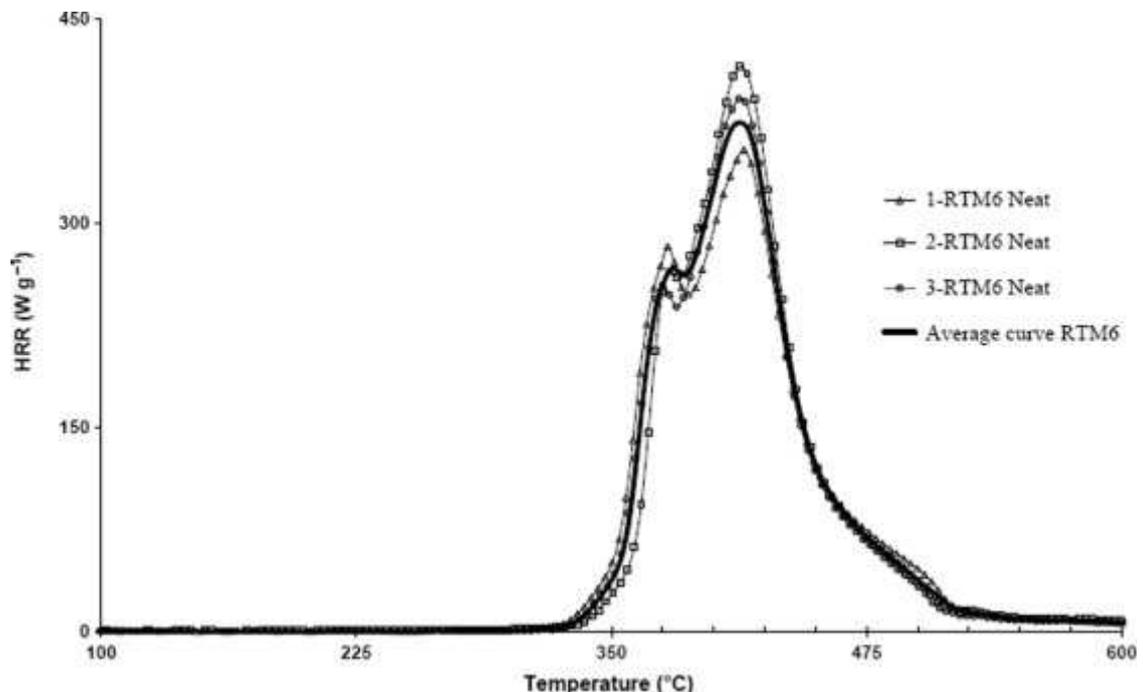


Figura 103 Misure al microcalorimetro per il campione di RTM6

In tabella 29 si riportano i parametri ricavati dalle misure al micro calorimetro per le tre prove differenti effettuate sul campione di RTM6. In particolare si osserva la presenza di due differenti picchi per l'andamento di HRR in funzione della temperatura.

Table 1. Flammability parameters of RTM6						
Sample	HRC (J g ⁻¹ K ⁻¹)	Total HR (kJ g ⁻¹)	pHRR (W g ⁻¹)		T _{peak} (°C)	
RTM6 neat, sample 1	542.3	28.5	282.1	351.8	377.3	413.3
RTM6 neat, sample 2	465.8	28.3	264.2	411.0	379.5	412.6
RTM6 neat, sample 3	542.3	27.8	247.3	389.3	374.6	413.1
Averaged value	516.8	28.2	264.5	384.0	377.1	413.0
Standard deviation	44.2	0.4	17.4	29.9	2.5	0.4
Coefficient of variation (%)	8.5	1.4	6.6	7.8	0.6	0.1

Tabella 29 Parametri di infiammabilità prelevati dalle misure al microcalorimetro per RTM6

L'analisi di degradazione effettuata sulla resina epossidica usando misure termogravimetriche ha mostrato che, in flusso d'aria, due differenti step di decomposizione avvengono a 370°C e a 570°C mentre la deidratazione degli alcoli secondari viene generalmente osservata intorno ai 250°C come prestage cui corrisponde una perdita in peso dell'1.1%.

Un comportamento molto simile è osservato durante il processo di combustione mediante misure al micro calorimetro. Il primo picco si verifica alla temperatura di 375°C mentre il secondo è osservato alla temperatura di 410°C. Le curve MCC mostrano una leggera spalla identificata anche con le misure TGA a elevata velocità di scansione che può essere associata al ritardo nel raggiungere condizioni di equilibrio a causa della rampa di temperatura che nelle misure al micro calorimetro è di 1°C/s. In figura 104 si riporta l'andamento dell'HRR in funzione della temperatura per i sistemi epossidici micro caricati con i composti dello zinco mentre la figura 105 mostra le curve DTG per gli stessi campioni ottenuti per una rampa di temperatura di 20°C/min ristrette all'intervallo di temperatura 300-500°C.

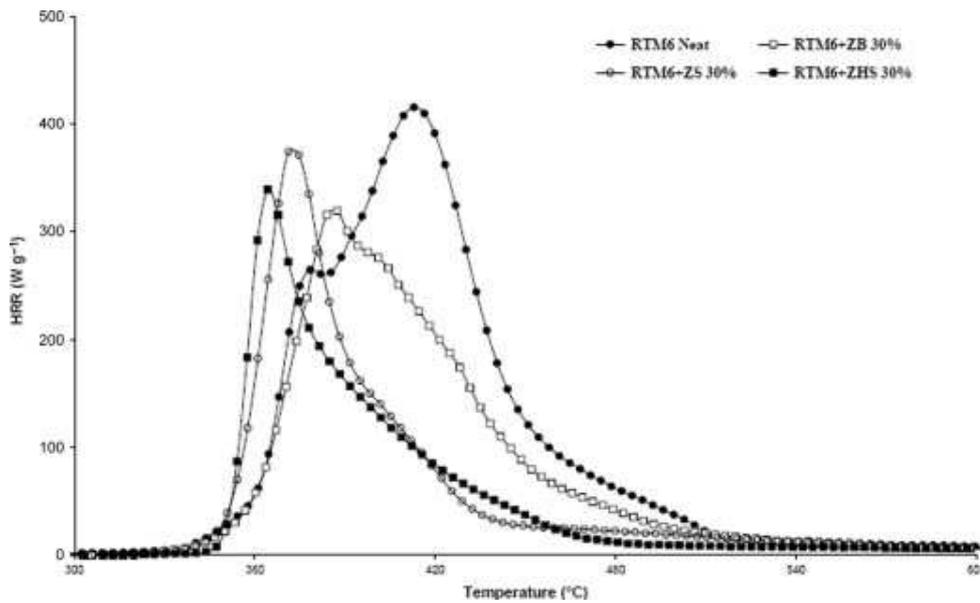


Figura 104 HRR in funzione della temperatura per i campioni additivati

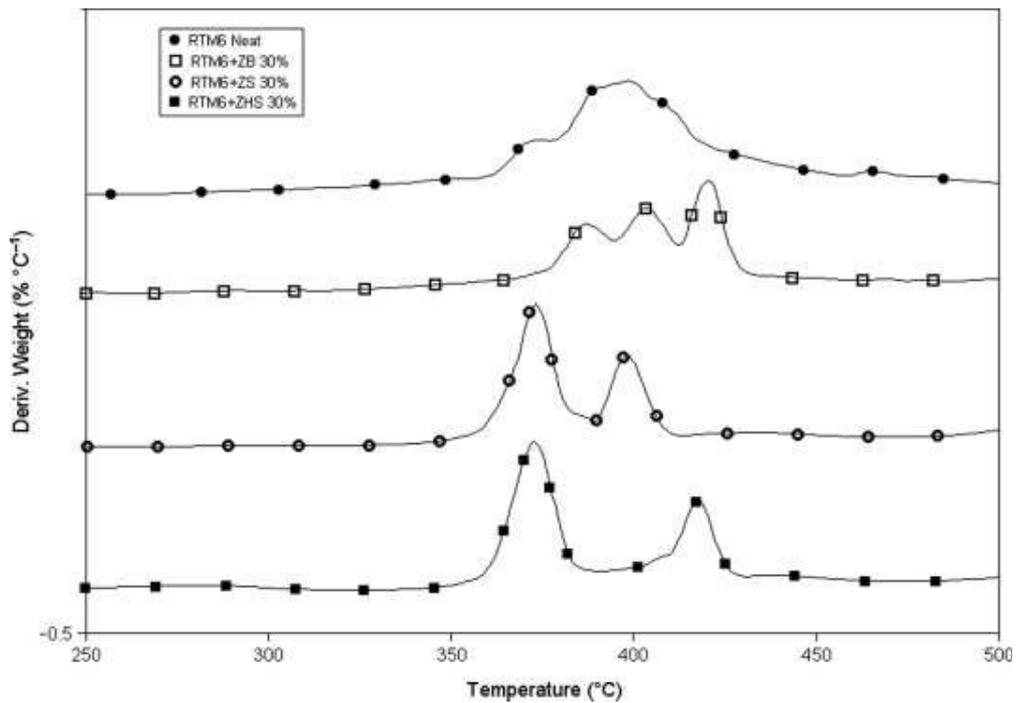


Figura 105 Curve DTG per i campioni additivati effettuate in flusso di aria

In tabella 30 si riportano i valori ottenuti dai test MCC per i campioni additivati. Si osserva che l'aggiunta dei composti dello zinco alla matrice epossidica comporta una diminuzione del valore di HRR rispetto a quello trovato per la matrice epossidica. Il

picco per la miscela di RTM6 con ZB si verifica alla temperatura di circa 380°C e questo è dovuto al meccanismo di azione dello zinco borato. Lo ZB si decompone ad elevate temperature e rilascia acqua che diluisce i componenti organici nella fiamma e così contribuisce alla riduzione della temperatura della fiamma. L'aggiunta di ZB porta alla presenza nelle curve derivate delle misure TGA di tre differenti picchi. I primi due picchi si verificano tra 380°C e 410°C e sono molto simili ma ritardati rispetto a quelli osservati per le curve relative alla resina pura che sono legati alla deidrogenazione della resina e che ha per risultato la rottura delle catene polimeriche. Il terzo picco si registra intorno alla temperatura di 430°C ed è legato alla ossidazione del char che tende a creare uno strato compatto e ceramico che protegge la superficie del campione. L'aggiunta dello ZB nella matrice epossidica porta alla riduzione di circa il 22% nel valore dell'HRC, che passa da 405 a 317 J/gK, associato con la formazione di uno strato vetroso sulla superficie che ha subito il processo di combustione riducendo anche l'emissione dei volatili durante il processo. Per la presenza di questo strato di char compatto e con effetto barriera sulla superficie, il calore totale rilasciato è ridotto del 24% per il sistema contenente ZB mentre il picco a cui si registra il valore massimo dell'HRR, è ridotto del 22% e si verifica alla temperatura di 385°C.

Tabella 30 Parametri ricavati dalle misure al MCC per sistemi additivati

Table 2. MCC heat release e parameters and char structure				
Sample	HRC (J g ⁻¹ K ⁻¹)	Total HR (kJ g ⁻¹)	pHRR (W g ⁻¹)	T _{peak} (°C)
RTM6 neat	405 ± 2	28.1 ± 2.2	411 ± 10	412 ± 3
RTM6 + ZB 30 wt%	317 ± 2	21.4 ± 1	320 ± 12	385 ± 2
RTM6 + ZS 30 wt%	369 ± 5	15.5 ± 0.9	374 ± 9	372 ± 6
RTM6 + ZHS 30 wt%	332 ± 3	14.1 ± 1.1	337 ± 10	363 ± 2

Per quanto riguarda i composti ZS e ZHS è presente una regione di temperature di decomposizione in accordo con quanto ritrovato in letteratura nel range 350-380°C. Infatti i due picchi delle curve DTG in figura 105 alla temperatura di 360°C sono dovuti alla decomposizione di questi additivi. Il primo picco per entrambi gli additivi è

dovuto alla deidrogenazione della resina che genera una suddivisione delle catene polimeriche mentre il secondo è legato alla ossidazione del char. L'unica differenza tra ZS e ZHS si osserva alla temperatura di 360°C ed è legata al rilascio di acqua per ZHS mentre a 380°C per ZS. Inoltre in figura 106 si può vedere il cosiddetto secondo picco alla temperatura di circa 400°C per ZS 430°C per ZHS. Tale differenza si osserva in quanto rilasciando una certa quantità di acqua il campione contenente ZHS, raffredda la superficie ritardandone la ossidazione del char. In tabella 31 si osserva una riduzione nel valore di HRC di circa il 10 e 20% per ZS e ZHS rispettivamente ed una riduzione di circa il 45 e 50% nel valore del calore totale rilasciato.

Le misure al microcalorimetro sono state effettuate anche per il sistema epossidico di RTM6 con ATH. In figura 106 si riporta l'andamento dell'HRR in funzione della temperatura per due differenti campioni testati ed in tabella 31 si riportano i dati relativi alla elaborazione delle curve con il software dedicato con il confronto con il sistema epossidico puro mediate sulle due curve riportate.

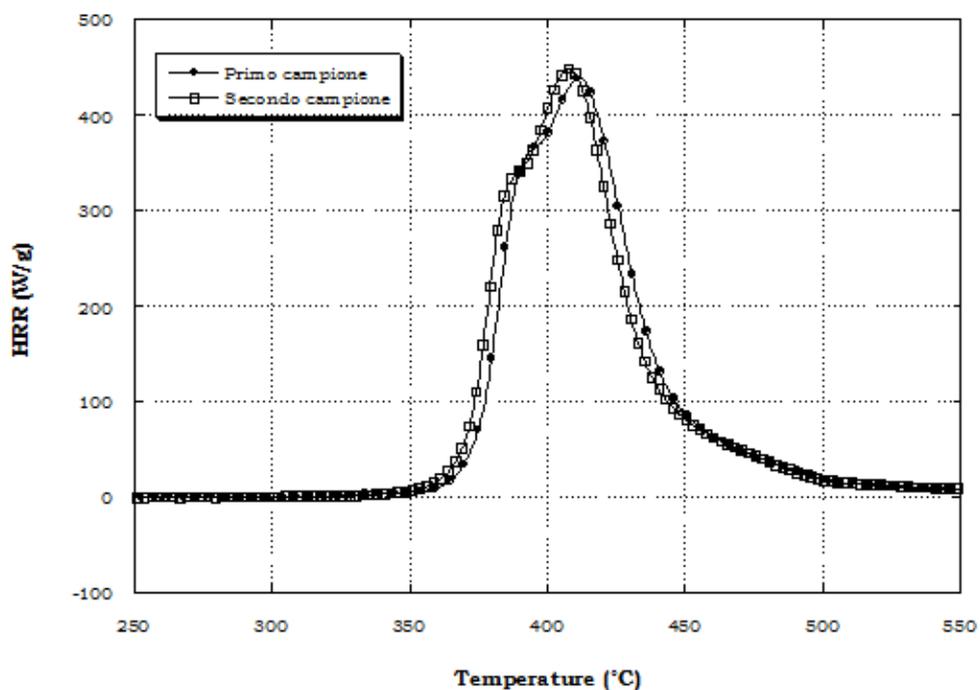


Figura 106 HRR in funzione della temperatura per il sistema RTM6/ATH

Tabella 31 parametri ricavati dalle misure MCC per i campioni di RTM6/ATH

Campione	HRC (J/gK)	Total HR (kJ/g)	pHRR (W/g)	Tpeak (°C)
RTM6	405	28.1	411	412
RTM6+ ATH	433	23.2	415	420

Si osserva che rispetto alla matrice epossidica, l'aggiunta di ATH genera una riduzione del calore totale rilasciato in fase di combustione di circa il 17% mentre e tutti gli altri parametri ricavati mostrano che sostanzialmente non ci sono variazioni nelle proprietà al fuoco di questo campione. In realtà anche relativamente a quanto affermato nelle analisi TGA, l'effetto dell'ATH sulle proprietà alla fiamma di un sistema polimerico si osserva ad alte temperatura in quanto la formazione del char avviene a temperature più alte del sistema di partenza. (figura 107). Inoltre lo studio precedente ha portato alla conclusione che quello che viene sfruttato maggiormente dell'alluminio triidrato è l'effetto sinergico con lo zinco borato.

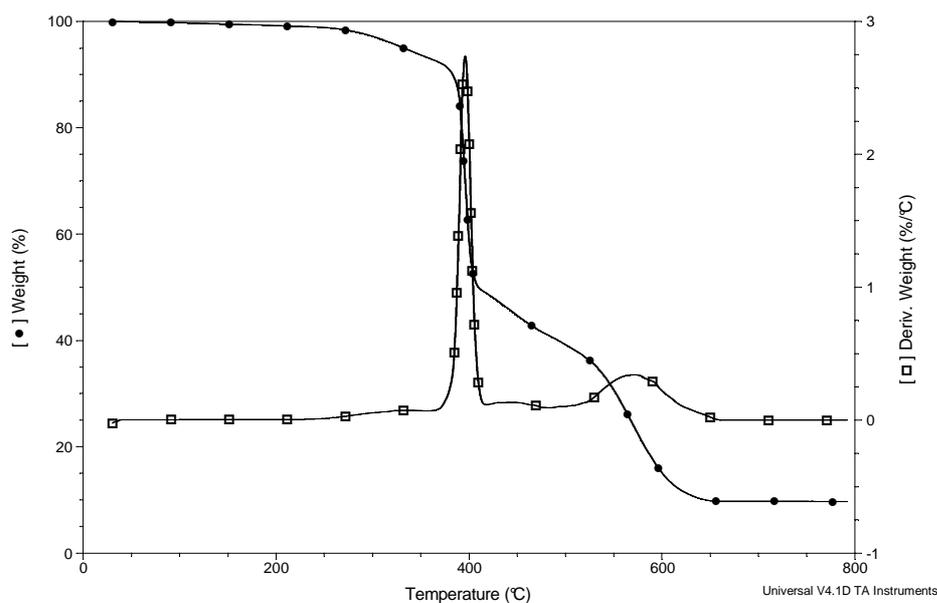


Figura 107 Curva DTG per il campione RTM6/ATH

In conclusione si può affermare che i sistemi epossidici ottenuti mediante additivazione di composti dello zinco alla matrice epossidica, produce un notevole effetto benefico sulle proprietà alla fiamma della resina RTM mentre l'ATH funziona molto bene in sinergia con lo zinco borato.

RISULTATI
SPERIMENTALI:

colofonia

4.1 PREMESSA

In questo quarto capitolo sarà presentata la completa indagine morfologica, termo gravimetrica, di degradazione e spettroscopica effettuata su campioni di colofonia pura e si presenteranno i risultati delle modifiche di tali proprietà che si ottengono aggiungendo colofonia ad una matrice polimerica epossidica.. Si mostrerà poi l'effetto della colofonia sulle proprietà al fuoco della resina RTM6 mediante misure al micro calorimetro e si esporrà la procedura operativa impiegata per modificare chimicamente tale prodotto al fine di inserire nelle sue catene polimeriche, molecole di fosforo che notoriamente ha delle buone proprietà di ritardo alla fiamma se immesso in materiali polimerici ed una tendenza all'intumescenza differente rispetto ad altre molecole.

4.2 ANALISI DSC

I campioni di colofonia utilizzati sono stati prodotti e forniti dalla società Toscana Trading e sono stati sottoposti ad indagine al calorimetro differenziale a scansione. Le analisi termiche condotte mediante DSC hanno prodotto i termogrammi riportati nelle figure 108-110 che seguono. Le misure sono state effettuate impostando una doppia rampa di riscaldamento a velocità di riscaldamento costante. Le misure sono state inoltre effettuate a velocità di scansione decrescente.

Si può osservare come la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del I scan dinamico effettuato rispetto alla seconda scansione risulta circa 10°C inferiore. Inoltre nell'intervallo di temperatura 90°C - 150°C è presente un picco di reticolazione con una temperatura massima intorno ai 120°C . Il valore energetico connesso al processo di reticolazione è dell'ordine di 13 J/g .

In tabella 32 sono riportati i valori delle temperature di transizione vetrosa nel I e nel II scan per tutte le misure effettuate. Inoltre nel range di temperatura 35-80°C si osserva uno slargamento della curva verso il basso che è associato alla fusione della colofonia.

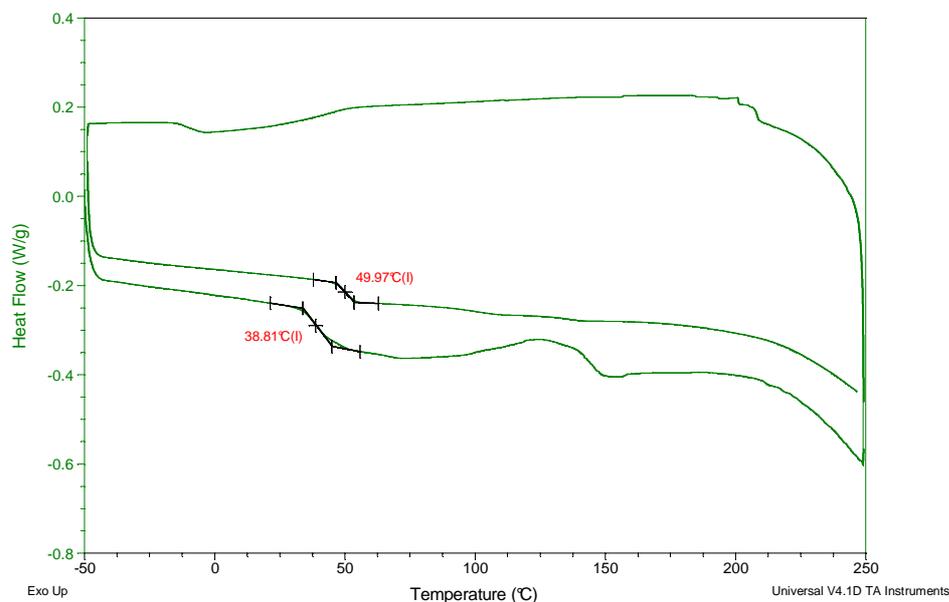


Figura 108 Scansione DSC dinamica 10°C/min

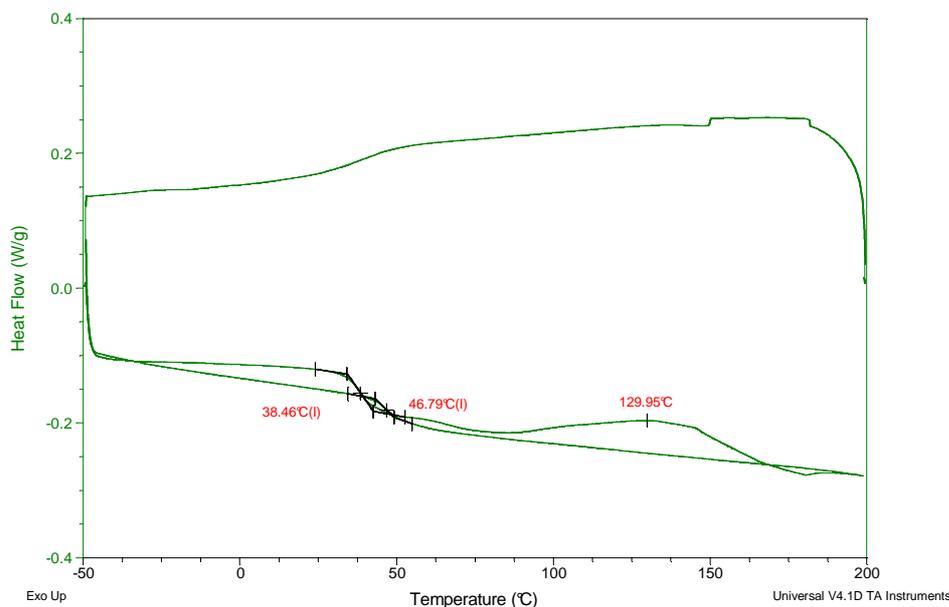


Figura 109 Scansione DSC dinamica 7.5°C/min

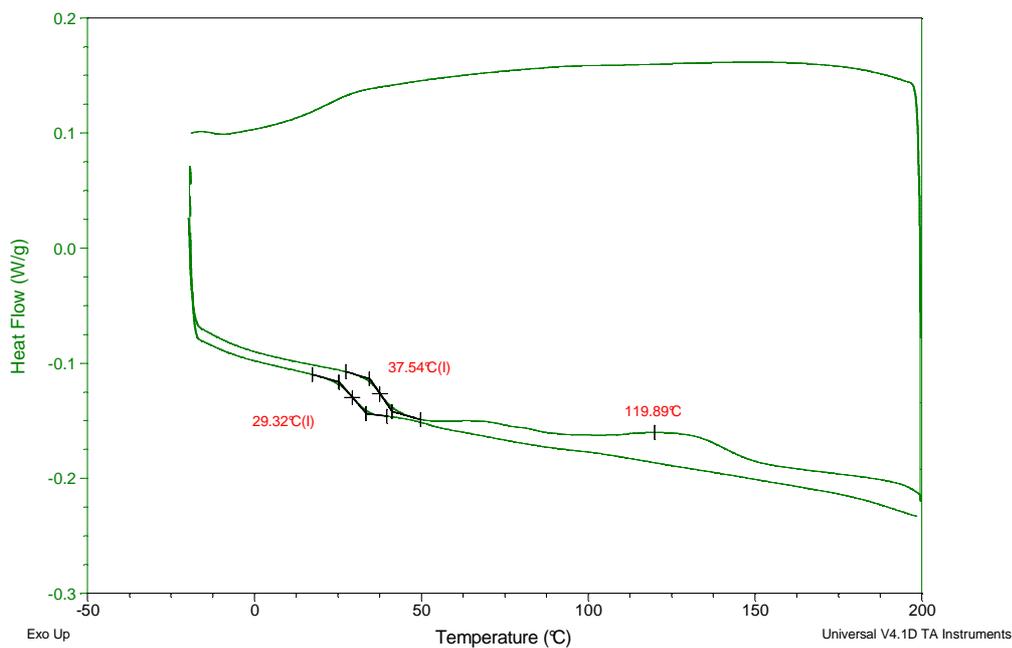


Figura 110 Scansione DSC dinamica 5°C/min

Tabella 32 Tg per la colofonia per le diverse velocità di riscaldamento

	Tg (I scan), °C	Tg (II scan),°C	Tpeak, °C
10°C/min	38.8	49.9	132
7.5°C/min	38.46	46.79	129
5°C/min	29.32	37.54	119

Si osserva che al diminuire della velocità di riscaldamento diminuisce la differenza tra le temperature di transizione vetrosa del I e del II scan effettuato.

Inoltre le curve di riferimento si spostano verso sinistra con effetto sulla temperatura del picco che si riduce.

Il contributo energetico associato al picco identificato nel range di temperatura 100-150°C si suppone essere troppo basso per essere connesso ad un processo di reticolazione. Si presume piuttosto che sia legato ad un riarrangiamento delle catene a basso peso molecolare di cui è costituita la colofonia per conformarsi in maniera differente.

Per comprendere meglio il significato di tale picco, si è proceduto ad effettuare una misura DSC su di un campione preventivamente lasciato in stufa a 120°C per due ore.

In figura 111 si riporta il termogramma DSC ottenuto:

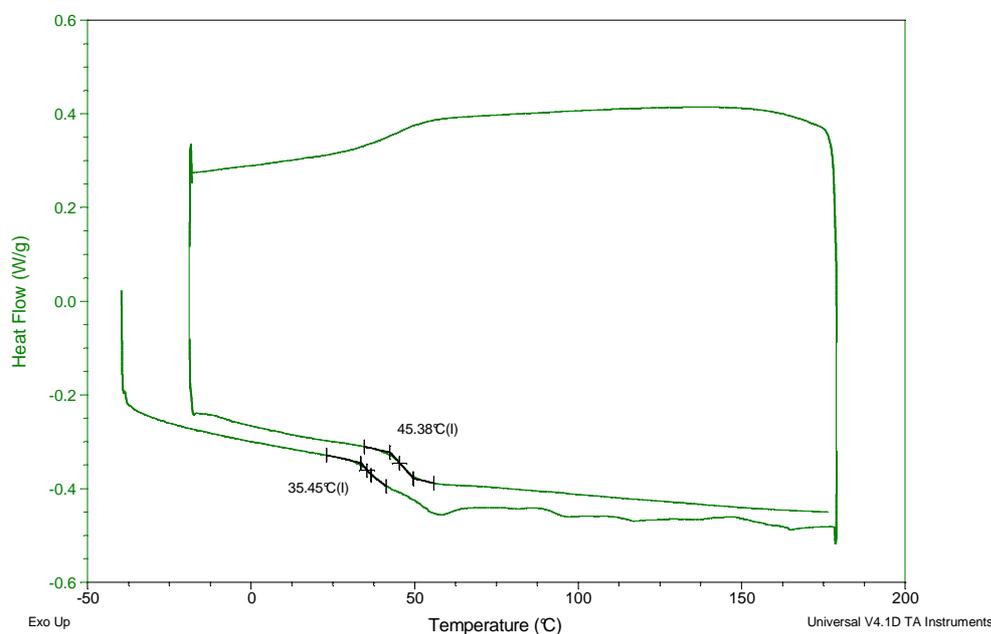


Figura 111 Analisi DSC sulla colofonia dopo trattamento termico a 120°C per 2h

Si osserva che rispetto al campione non trattato, non è presente il picco identificato precedentemente ma non si osservano variazioni sostanziali nei valori della temperatura di transizione vetrosa. Ciò significa che il picco del campione puro, è relativo a molecole piccole da considerarsi impurezze che non comportano con la loro fuoriuscita, una compattazione del composto che dovrebbe altrimenti presentare un valore di Tg molto più alto.

Le successive analisi termo gravimetriche e spettroscopiche sono state effettuate sul campione di colofonia trattato termicamente in stufa a 120°C per limitare eventuali incongruenze che potrebbero intervenire dalla presenza delle impurezze. Bisogna in ogni caso tenere conto del fatto che essendo la colofonia un materiale di origine naturale, i processi che hanno luogo al variare delle condizioni non sempre risultano univocamente determinati.

4.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Sulla colofonia standard sono state effettuate misure termogravimetriche in ambiente inerte ed in ambiente ossidante. In figura 112 è riportata la misura effettuata sotto flusso di azoto. Si osserva la presenza a differenti temperature di due step di degradazione. Il primo step avviene ad una temperatura intorno ai 165°C e può essere associato alla eliminazione di molecole a basso peso molecolare mentre lo step di degradazione principale che identifica la rottura delle catene polimeriche delle miscele di acidi resinici presenti, avviene ad una temperatura di circa 280°C.

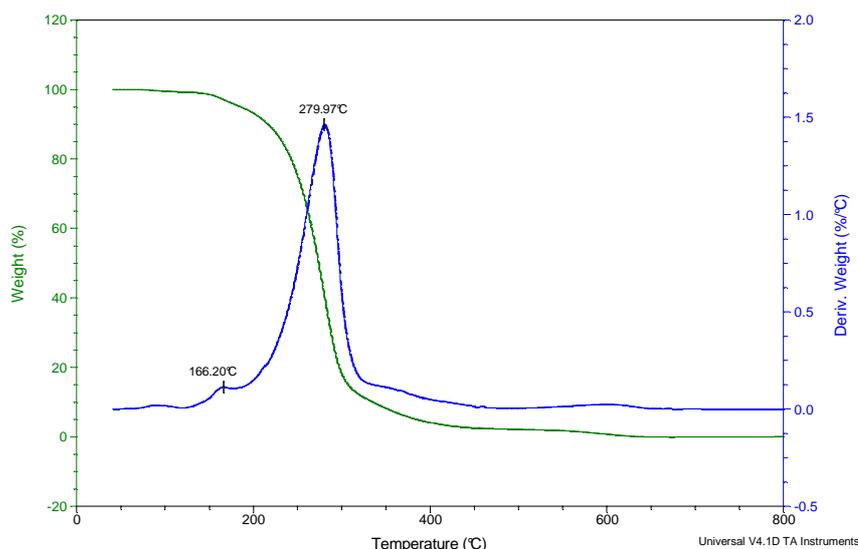


Figura 112 Misura TGA su colofonia standard in azoto

La misura effettuata in ambiente ossidante è riportata in figura 113. In questo caso gli step degradativi identificati sono tre perché ai primi due descritti prima, si aggiunge lo step di ossidazione del char a temperature più elevate (527°C).

Le perdite in peso complessive della rottura delle catene polimeriche e della ossidazione del char in aria, corrispondono alla degradazione principale osservata in azoto.

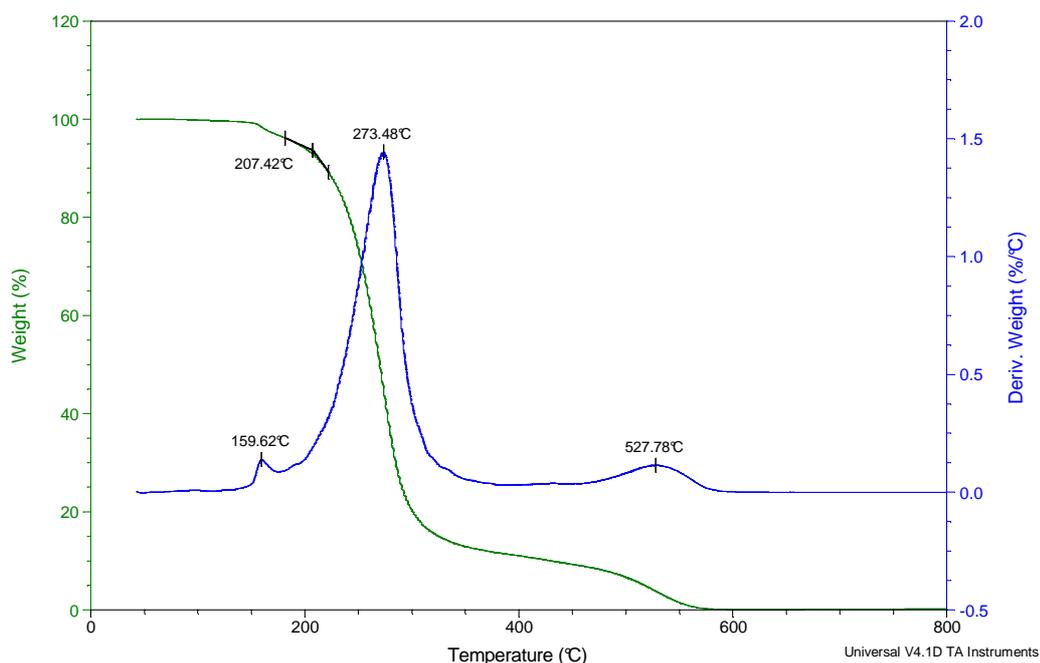


Figura 113 Misura TGA su colofonia standard in aria

Le misure termogravimetriche sono state effettuate a differenti velocità di scansione in entrambi gli ambienti di test per applicare il metodo di Kissinger. Si è proceduto a definire i valori della energia di attivazione dei singoli step identificati. In figura 114 si riporta l'andamento delle misure effettuate alle diverse velocità scelte.

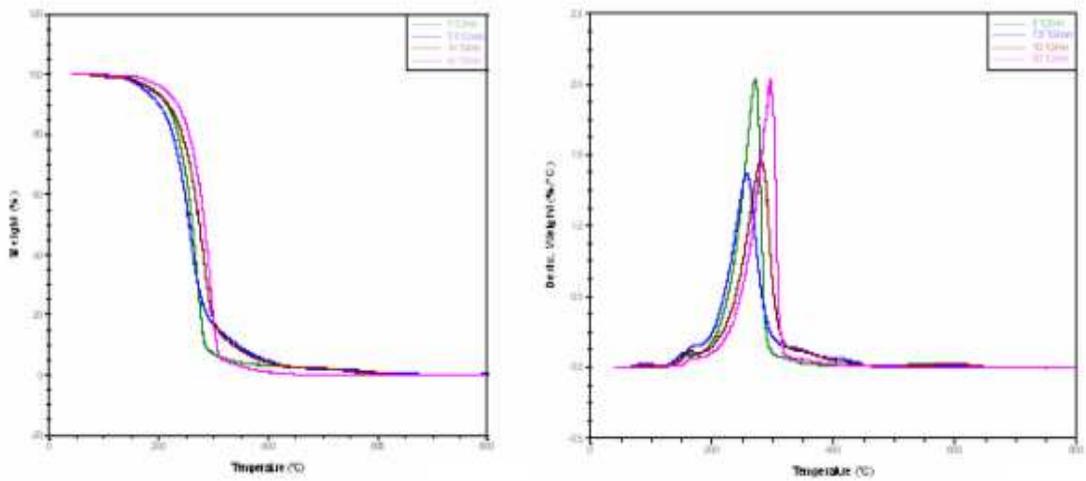


Figura 114 Analisi termogravimetrica su colofonia standard in azoto

Il metodo di Kissinger applicato alle misure effettuate in ambiente inerte ha permesso di ricavare i dati riportati in figura 115.

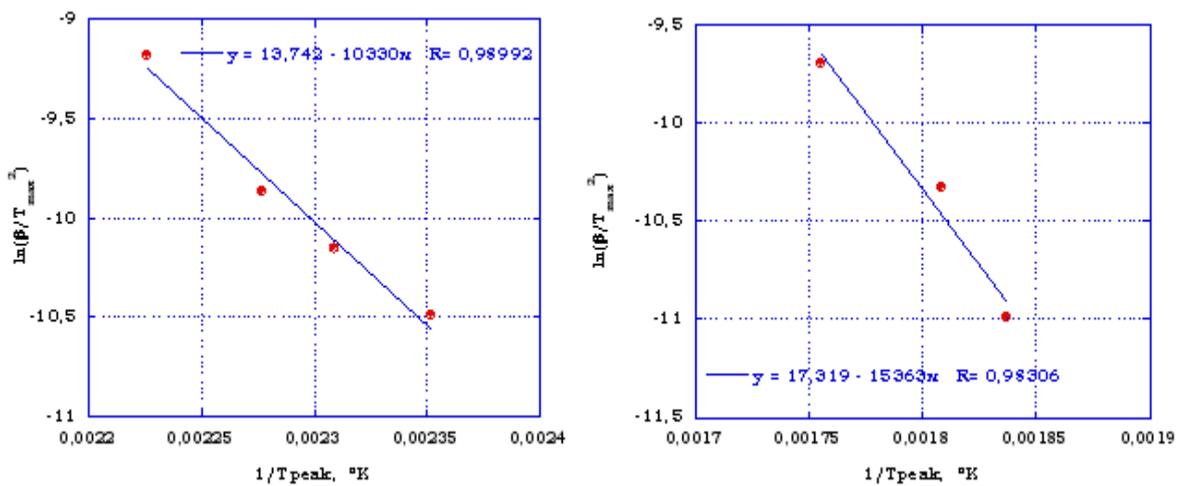


Figura 115 Analisi di Kissinger per le prove in aria

Analogamente in ambiente ossidante è stata effettuata la medesima indagine. In figura 116 è riportato l'andamento delle misure termogravimetriche alle diverse velocità di

scansione ed in figura 117 sono riportate le rette di riferimento per la definizione dell'energia di attivazione degli step degradativi identificati.

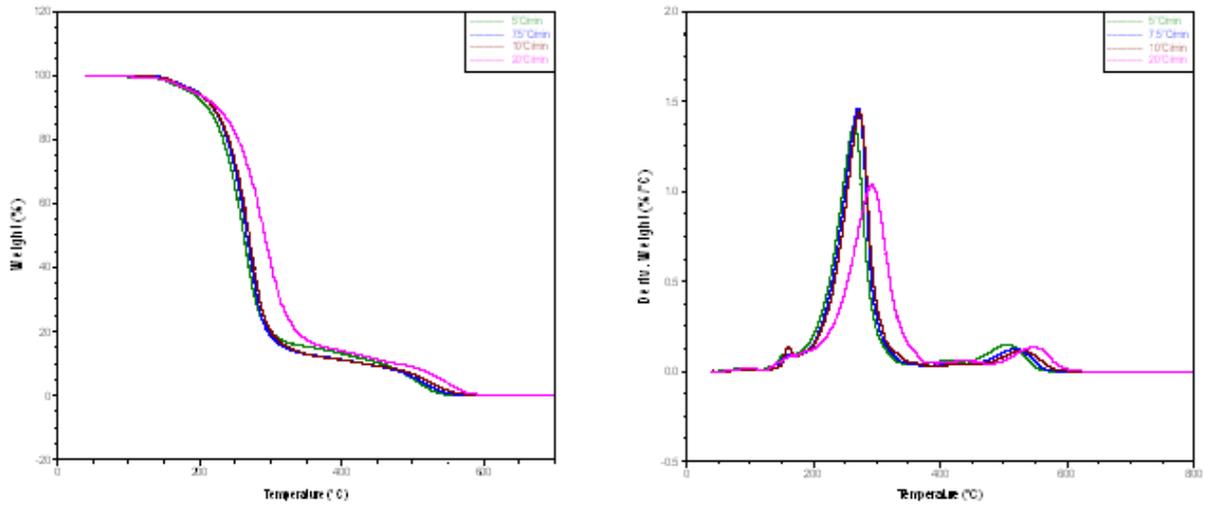


Figura 116 Analisi termogravimetrica su colofonia standard in ambiente ossidante

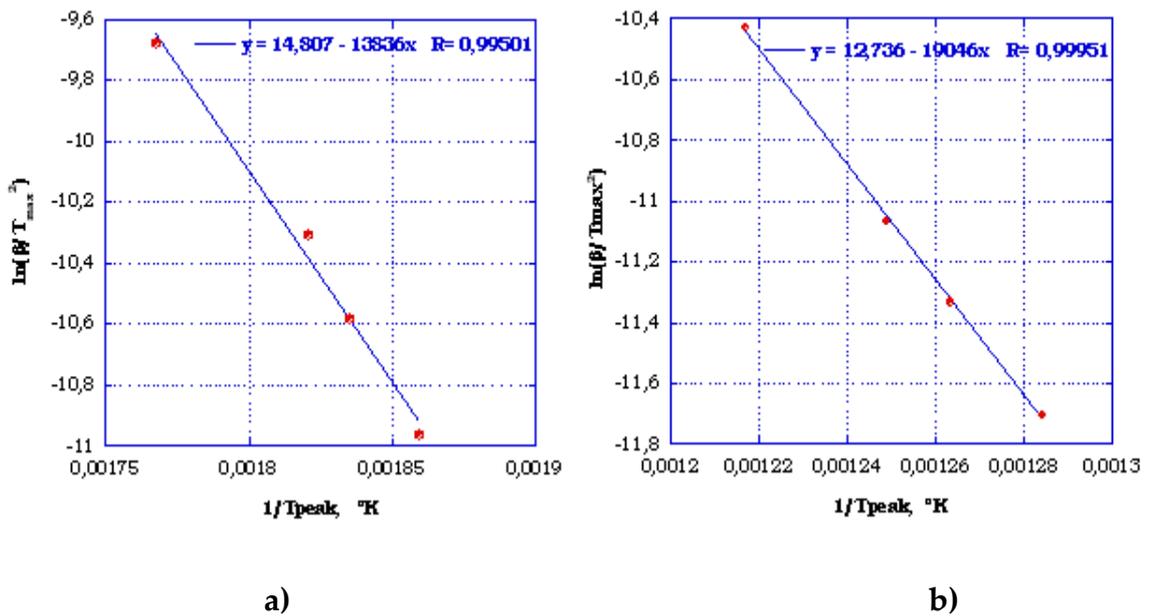


Figura 117 Analisi di Kissinger delle misure TGA in Aria a) II step e b) III step

In ambiente ossidante è stato identificato un primo step di degradazione alle temperature inferiori a 200°C con il quale è associata una perdita in peso trascurabile e per il quale non è stato possibile definire i parametri per il metodo di Kissinger per la inevitabile imprecisione di definizione dei valori di energia di attivazione che ne sarebbero derivati.

In tabella 33 sono riportati i valori delle energie di attivazione relative ai singoli step identificati nei due ambienti di prova.

Tabella 33 Energie di attivazione del processo di degradazione per i due ambienti di test.

	I step (KJ/mol)	II step (KJ/mol)	III step (KJ/mol)
Azoto	86	128	
Aria	-	115	158

Si osserva che lo step di degradazione al quale è connessa la maggiore perdita in peso, non presenta differenze sostanziali a seconda dell'ambiente di test. La fase di formazione di char in ambiente ossidante necessita di un contributo energetico maggiore del 27% rispetto allo step principale.

La caratterizzazione del campione di colofonia è stata completata mediante analisi di tipo spettroscopico IR per identificare i gruppi funzionali che possono intervenire nelle fasi successive delle indagini previste.

In figura 118 si riporta l'andamento della assorbanza in funzione della lunghezza d'onda

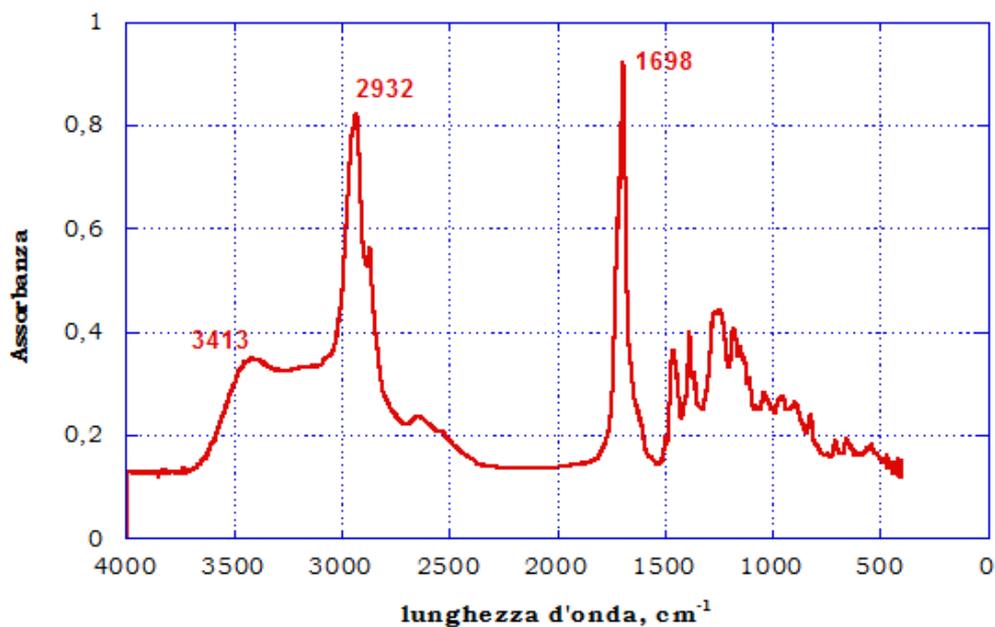


Figura 118 Analisi IR sul campione di colofonia standard

Si osserva che dal punto di vista della composizione chimica sono presenti differenti gruppi funzionali. L'assorbimento alla frequenza di 1698 cm⁻¹ conferma la presenza di gruppi C=O del carbonile, mentre lo stretching del legame C-H si verifica alla frequenza di 2932 cm⁻¹. Per frequenze nel range 3200-3700cm⁻¹, si osserva la presenza di assorbimento di OH segno di presenza di acqua legata nelle molecole di partenza. Infine per frequenze tra 1500-800 cm⁻¹ si verifica la contemporanea presenza di stretching dei legami C-O che bending dei legami C-C con conseguente noise nella curva dell'assorbanza che confermano la presenza di gruppi carbossilici.

4.4 MODIFICHE CHIMICHE COLOFONIA

La colofonia come detto anche nell'introduzione, viene spesso utilizzata come feedback di origine naturale per ottenere, con opportune modifiche chimiche, composti con funzionalità ben precise. A tale scopo anche nel presente lavoro di dottorato si è

proceduto ad effettuare diversi passaggi chimici per introdurre nelle corte catene delle miscele di acidi abietico e pimarico della colofonia, una molecola contenente fosforo che mostra proprietà antifiamma all'interno di sistemi polimerici a matrice poliestere come è noto dalla bibliografia.

La colofonia come detto nei capitoli introduttivi, risulta costituita per il 90% da acido abietico (fig.119) e la presenza del gruppo OH come estremo di catena fornisce un punto di attacco privilegiato per introdurre funzionalità specifiche.

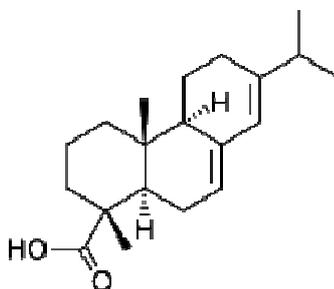


Figura 119 Struttura dell'acido abietico

La procedura di modifica chimica ha seguito diversi step che di seguito sono elencati:

- ✓ la colofonia è stata messa in contatto con una soluzione 1M di idrossido di sodio per circa tre ore per indurre la sostituzione nel gruppo OH dell'idrogeno con il sodio;
- ✓ La colofonia sodica viene essiccata in stufa per una notte alla temperatura di 90°C sotto vuoto.
- ✓ Il prodotto essiccato viene sciolto in tetraidrofurano portato alla temperatura di 45°C e ad esso viene aggiunto goccia a goccia in un tempo di circa 20 minuti, il composto diclorofenilfosforo nel rapporto 1:1 molare (figura 120).

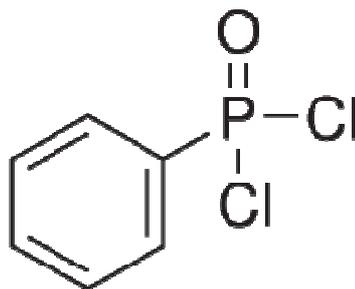


Figura 120 Struttura del diclorofenifosforo

- ✓ La soluzione viene mantenuta in agitazione per 6 ore a 45°C e successivamente in agitazione per una intera notte a temperatura ambiente.
- ✓ Al termine di tale processo il campione viene tirato a secco mediante il sistema del rotavapor alla temperatura del bagno di circa 65°C fino a completa essiccazione.
- ✓ Il residuo viene sottoposto a lavaggi successivi con etil acetato e acqua distillata per eliminare completamente il cloruro di sodio che si è venuto a formare dopo lo scambio in temperatura.
- ✓ Per avere la sicurezza che il campione non contenga altro solvente, viene lasciato in stufa a 70°C sotto vuoto per una notte intera.

Le varie fasi del processo sono state caratterizzate con misure termogravimetriche e spettroscopiche.

In figura 121 si riporta il grafico delle misure termo gravimetriche effettuate sui campioni di colofonia sodica e di colofonia a fine processo quindi con il fosforo inserito nella struttura chimica confrontate con la misure TGA effettuata sulla colofonia di partenza.

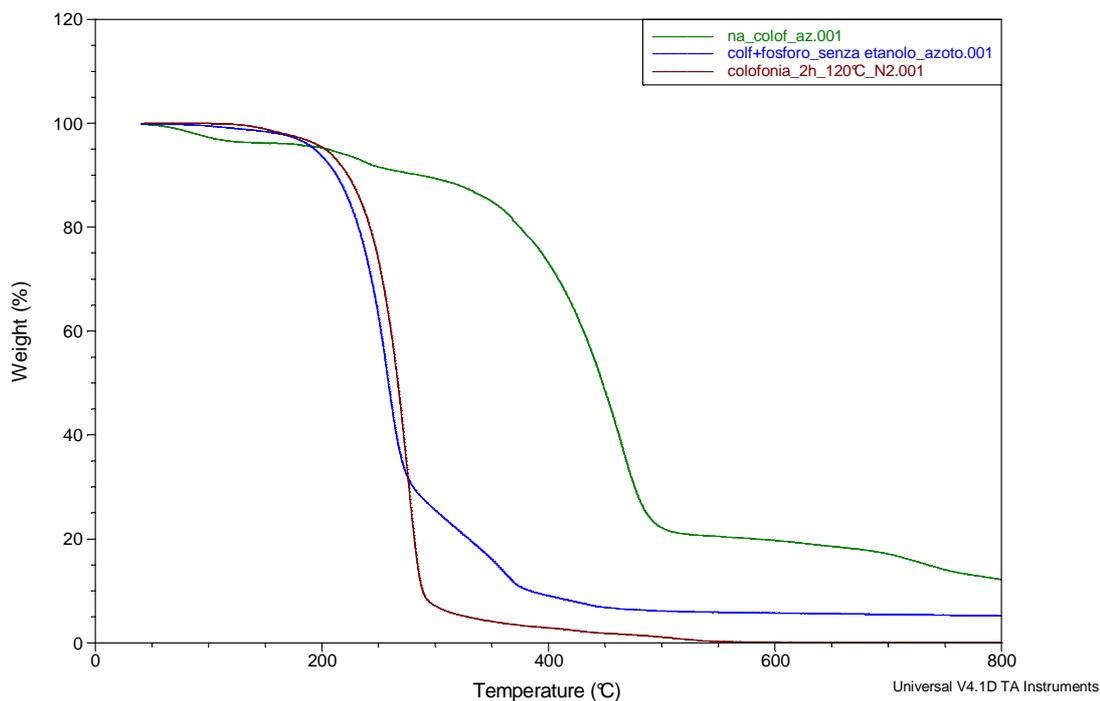


Figura 121 Misure TGA sui campioni relativi al processo di scambio chimico in azoto

Si osserva che rispetto alla colofonia di partenza in ambiente inerte la fase di immissione del sodio nella struttura chimica, comporta la presenza di differenti step di degradazione legati alla eliminazione di acqua della soluzione di scambio e di acqua legata alle temperature di 85°C e di 215°C (Curva verde). La presenza dei solventi nel campione comporta uno spostamento notevole verso temperature maggiori del processo di degradazione che tende a lasciare un residuo maggiore rispetto ai campioni prima e dopo del processo. Per quanto riguarda il campione di colofonia alla fine del processo si può affermare che dal punto di vista termo gravimetrico non induce grosse modifiche nelle temperature di inizio degradazione ma si osserva un residuo maggiore rispetto alla colofonia iniziale ed uno step di degradazione secondario alla temperatura di circa 358°C che identifica la formazione di composti al fosforo che ritardano la perdita in peso a quelle temperature del campione di partenza.

Infatti, supponendo di voler confrontare i campioni alla temperatura di esercizio di 300°C si può affermare che la colofonia a quella temperatura avrebbe perso circa il 93% del suo peso iniziale mentre la colofonia scambiata al fosforo in quelle stesse condizioni presenta una avvenuta perdita in peso del 75%. Inoltre il campione con il fosforo alla fine della misura TGA si presenta rigonfio e con una consistenza porosa del char che ne identifica il comportamento intumescente.

Le misure TGA dei campioni in oggetto sono state effettuate anche in ambiente ossidante e sostanzialmente non si hanno considerazioni aggiuntive da fare.

La colofonia e la colofonia scambiata al fosforo sono state analizzate mediante spettroscopia FTIR per individuare le possibili variazioni chimiche della struttura.

In figura 122 si riportano gli spettri della colofonia come già mostrata paragonata a quelli ricavati per i campioni di colofonia sodica:

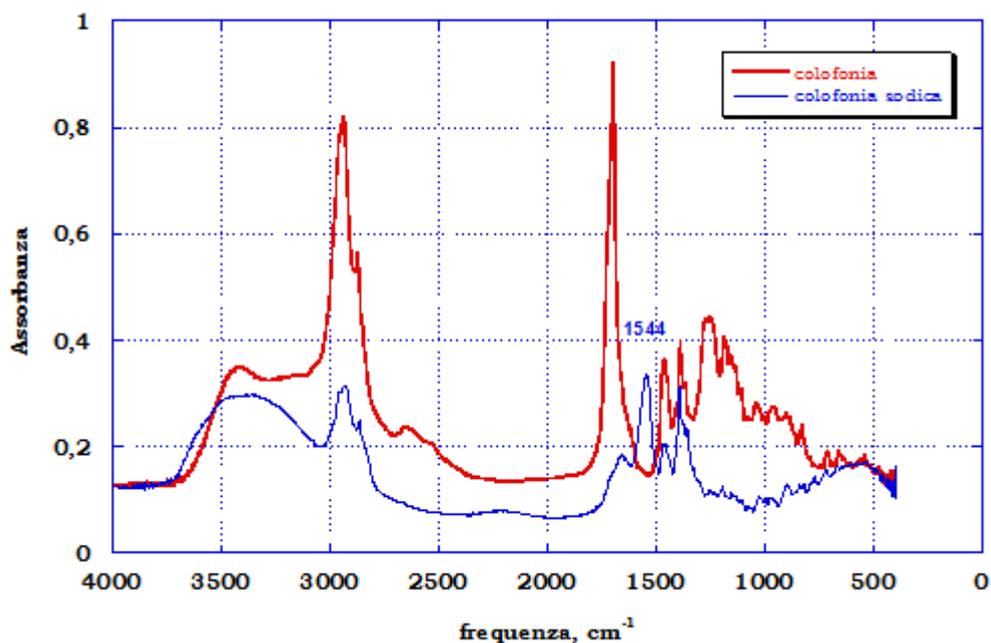


Figura 122 Confronto FTIR colofonia e colofonia sodica

Si osserva che, rispetto alla colofonia di partenza, la reazione con la soluzione di idrossido di sodio, consente di visualizzare l'assorbimento a 1544 cm^{-1} del doppio legame C=C (fig.123).

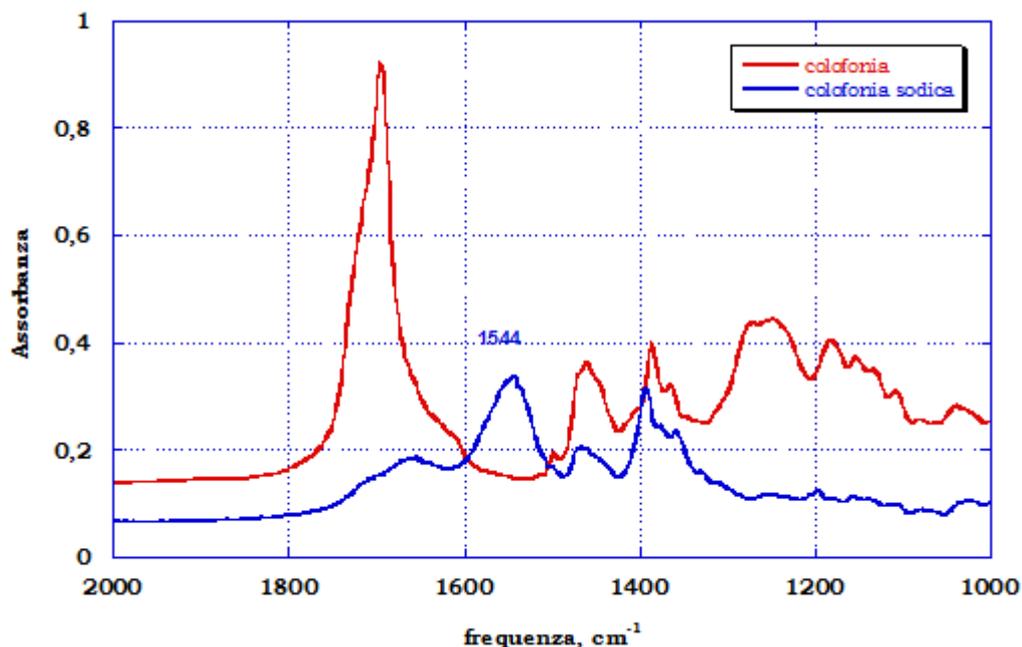


Figura 123 Particolare del confronto FTIR

Il processo finale dello scambio al fosforo dal punto di vista spettroscopico è visualizzato nella figura 17 dove viene riportato anche lo spettro di assorbimento della molecola del diclorofenilfosforo per identificarne i picchi caratteristici ed in figura 124 si riportano dei particolari. Si osserva che l'assorbimento a 1698 cm^{-1} della colofonia pura, caratteristico dei gruppi C=O del carbossile, si sposta verso valori di frequenza maggiore il che potrebbe significare che la presenza del fosforo aumenta l'ingombro sterico della molecola di partenza dunque modifica la propria struttura.

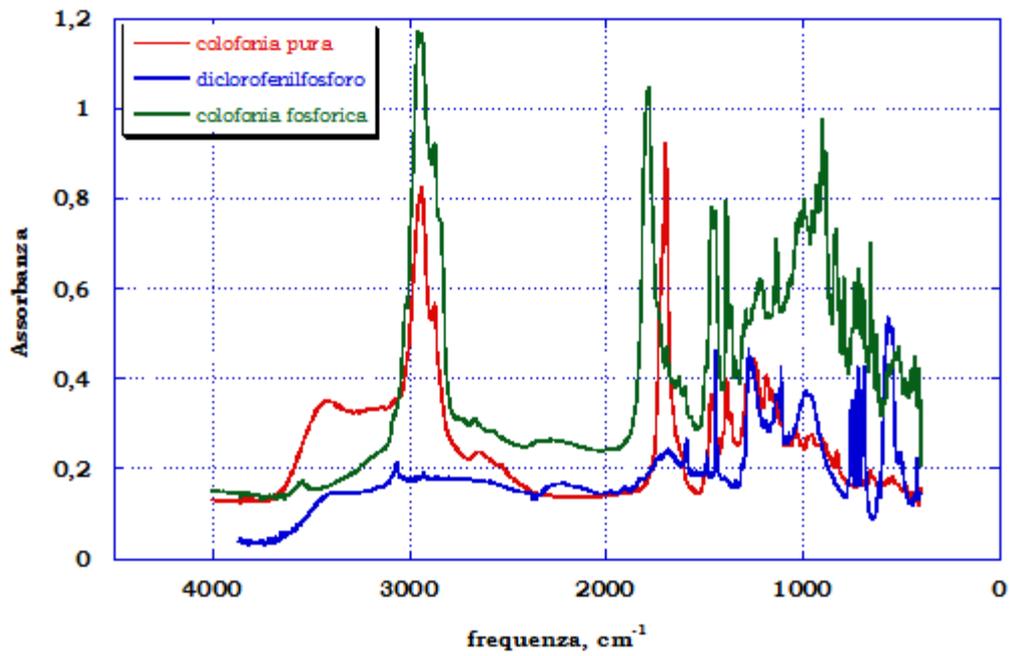


Figura 124 confronto FTIR colofonia pura e scambiata al fosforo

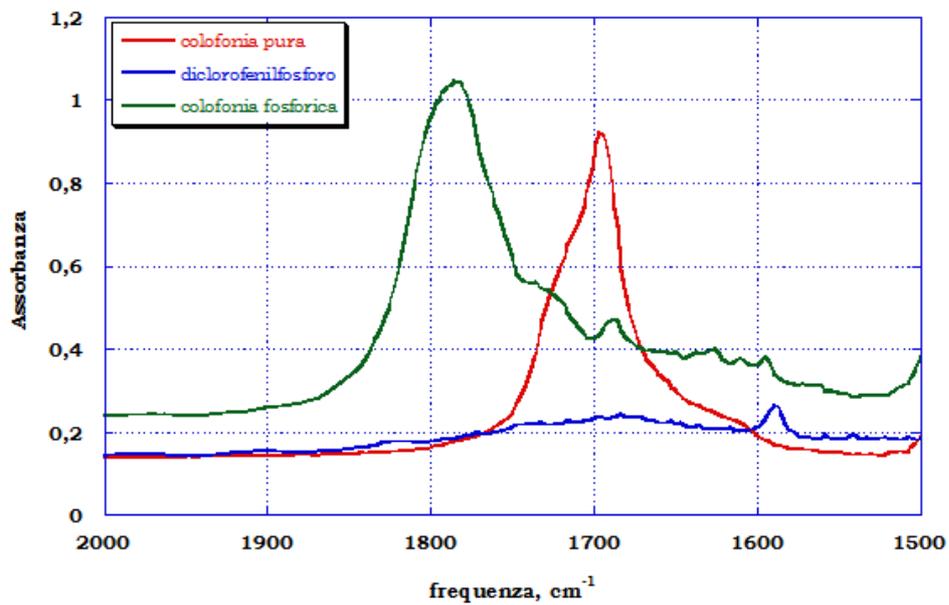


Figura 125 Particolare dello spettro FTIR di confronto

Inoltre il picco caratteristico della vibrazione del composto al fosforo presente a 1440 cm^{-1} si ritrova nella colofonia ottenuta alla fine del processo mentre in quella di partenza non è presente (fig.126).

Le informazioni ottenute dalle misure FTIR non danno la certezza assoluta che è stato realizzato il composto con il fosforo inserito nelle catene di acido abietico della colofonia ma sicuramente ha portato modifiche alla struttura di partenza e in seguito si cercherà di capire quanto sia efficace la modifica al fine di migliorare le proprietà al fuoco della resina RTM6 analizzata precedentemente con gli additivi inorganici.

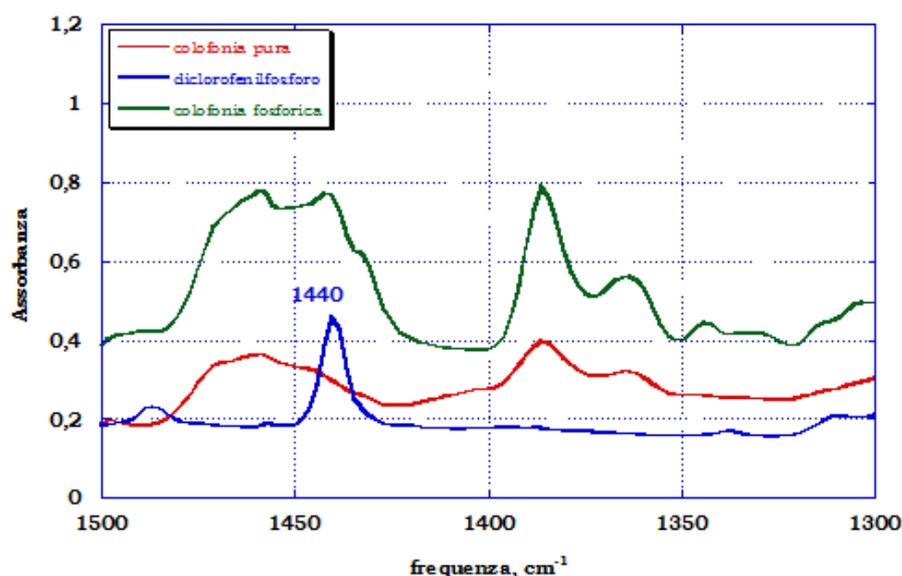


Figura 126 Particolare degli spettri FTIR di confronto

4.5 MISCELE CON RTM6

Per continuità con il lavoro precedente effettuato sulla resina epossidica RTM6 si è proceduto ad effettuare miscele di resina con colofonia e con la colofonia scambiata al fosforo in diverse percentuali per studiarne l'effetto sulla degradazione e sulle proprietà al fuoco mediante misure al micro calorimetro.

Pr quanto concerne la degradazione sono state effettuate misure TGA a diverse velocità di scansione per applicare anche in questo caso il metodo di Kissinger e definire così i valori di energia di attivazione per i diversi step nei due ambienti di test. In figura 127 si riporta il grafico delle misure TGA effettuate sul campione di resina con il 10% in peso di colofonia in azoto e le relative misure derivate.

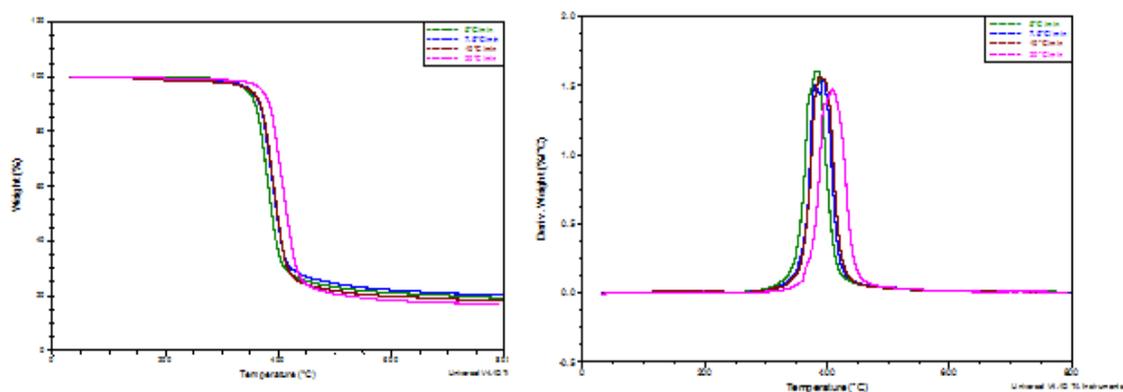


Figura 127 Misure TGA in azoto per il campione di RTM6+colofonia 10%

Si ritiene allo scopo di facilitare la visualizzazione degli effetti, di riportare direttamente i valori dell'energia di attivazione ricavata dal metodo di Kissinger piuttosto che mostrare grafici che non mostrano evidenti differenze rispetto a i grafici della matrice epossidica tal quale (tabella 34). Si osserva che comunque che il processo di degradazione della resina epossidica si presenta leggermente differente in quanto lo step principale di decomposizione è costituito da due processi simultanei e dello stesso ordine di grandezza mentre le resina tal quel ne presenta uno singolo ad elevate temperature. Dall'analisi dei dati ottenuti, si osserva che esiste un trend nei valori di energie di attivazione ottenute in ambiente inerte mentre per quanto concerne l'ambiente ossidante l'effetto della colofonia non varia dal passare da 20% in peso al 30% in peso in particolare per quanto concerne le step di degradazione proprio della resina epossidica.

Nel complesso si può affermare che la colofonia nella matrice epossidica non modifica sostanzialmente la temperatura di inizio degradazione ma dal punto di vista energetico contribuisce a stabilizzarla maggiormente essendo il contributo energetico necessario per completare i singoli step maggiore rispetto a quello ottenuto per i singoli componenti. Infine si osserva che il processo di ossidazione del char in presenza di un composto organico nella matrice, necessita di una energia inferiore per esser completato.

Tabella 34 energie di attivazione ottenute per i campioni di RTM6 con colofonia

		I step (KJ/mol)	II step (KJ/mol)	III step (KJ/mol)
Azoto	RTM6	164.52		
	Colofonia	86	128	
	RTM6/colofonia10%	206		
	RTM6/colofonia20%	227		
	RTM6/colofonia30%	235		
Aria	RTM6	81.16	116	
	Colofonia		115	158
	RTM6/colofonia10%	196	124	96
	RTM6/colofonia20%	202	190	129
	RTM6/colofonia30%	203	133	128

Le medesime analisi sono state condotte sui campioni di resina epossidica caricata con il campione di colofonia scambiata al fosforo nelle stesse percentuali.

Nelle figure che seguono si riportano gli andamenti delle misure termo gravimetriche effettuate per i diversi campioni in azoto ed aria (figure 128-130).

Si osserva come all'aumentare della percentuale di colofonia scambiata al fosforo, la presenza di due meccanismi di degradazione contemporanei sia sempre più accentuata. In tabella 35 si riportano i valori delle energie di attivazione dei campioni come ricavate dall'applicazione del metodo di Kissinger.

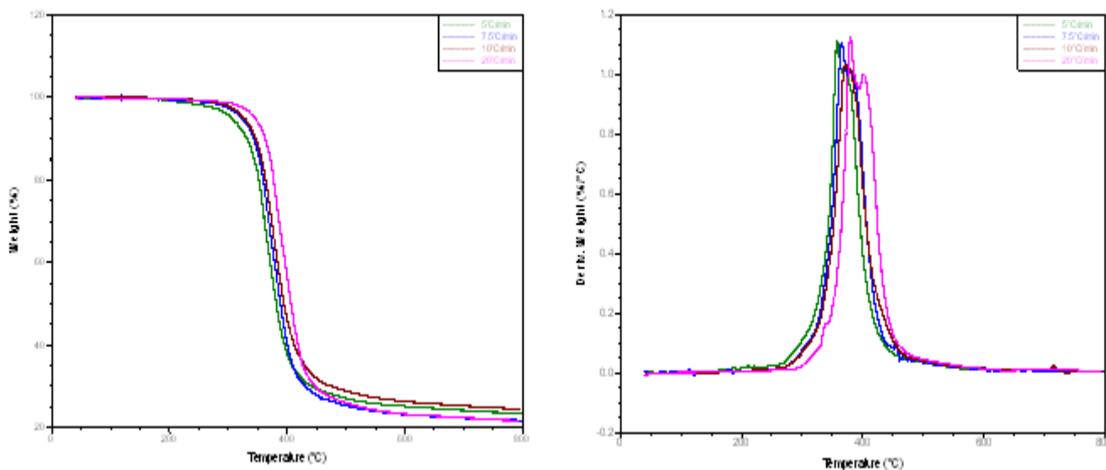


Figura 128 Misure TGA per il campione RTM6+colofonia 10%

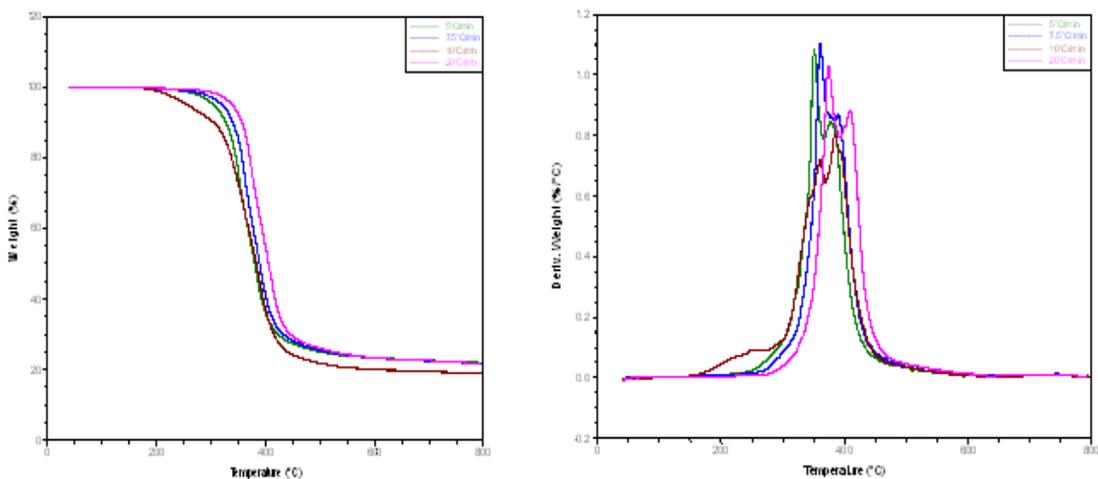


Figura 129 Misure TGA per il campione RTM6+colofonia 20%

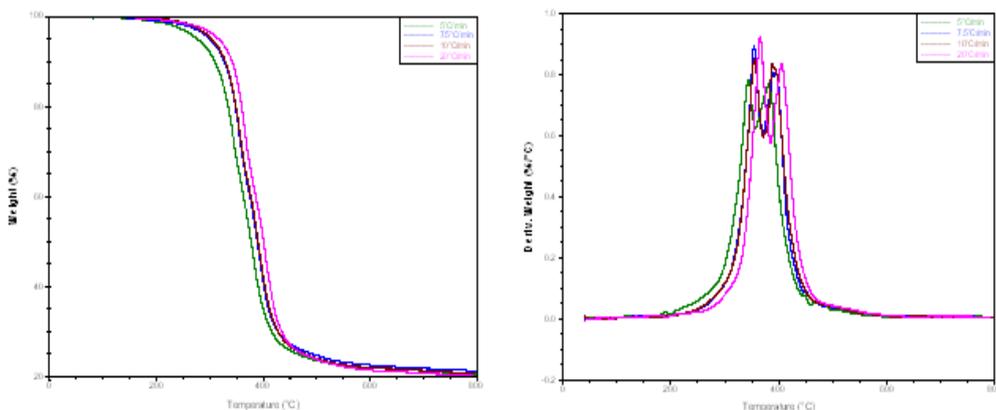


Figura 130 Misure TGA per il campione RTM6+colofonia 30%

Tabella 35 Energie di attivazione per i campioni RTM6+ colofonia scambiata al fosforo

		I step (KJ/mol)	II step (KJ/mol)	III step (KJ/mol)
Azoto	RTM6	164.52		
	Colofonia	86	128	
	RTM6/colof/fosf 10%	204.62	145.21	
	RTM6/ colof/fosf 20%	191.05	154.21	
	RTM6/ colof/fosf 30%	199.82	218.65	
Aria	RTM6	81.16	116	
	Colofonia		115	158
	RTM6/ colof/fosf 10%	152	296	127
	RTM6/ colof/fosf 20%	372	330	85
	RTM6/ colof/fosf 30%	-	734	260

Si osserva che i valori delle energie di attivazione ritrovati per i campioni testati, mostrano che l'effetto del fosforo sulla degradazione dell'RTM6 è notevole in quanto sia in ambiente inerte, sia in ambiente ossidante i valori sono di gran lunga superiori rispetto ai componenti singoli della miscela.

La fase di ossidazione del char, presenta delle incongruenze dovute probabilmente ad una difficile omogeneizzazione dei componenti.

4.6 MISURE AL MICRO CALORIMETRO

I campioni di RTM6 e colofonia pura e scambiata al fosforo, sono stati testati al micro calorimetro e dalle misure sono stati tratti i valori di calore totale rilasciato e di calore specifico rilasciato che poi sono stati confrontati con i valori ricavati per i singoli componenti della miscela. In figura 131 si riporta il grafico per le misure effettuate per il campione di RTM6 puro ed in tabella 36 si riprendono i valori ricavati dalla elaborazione dei dati stessi.

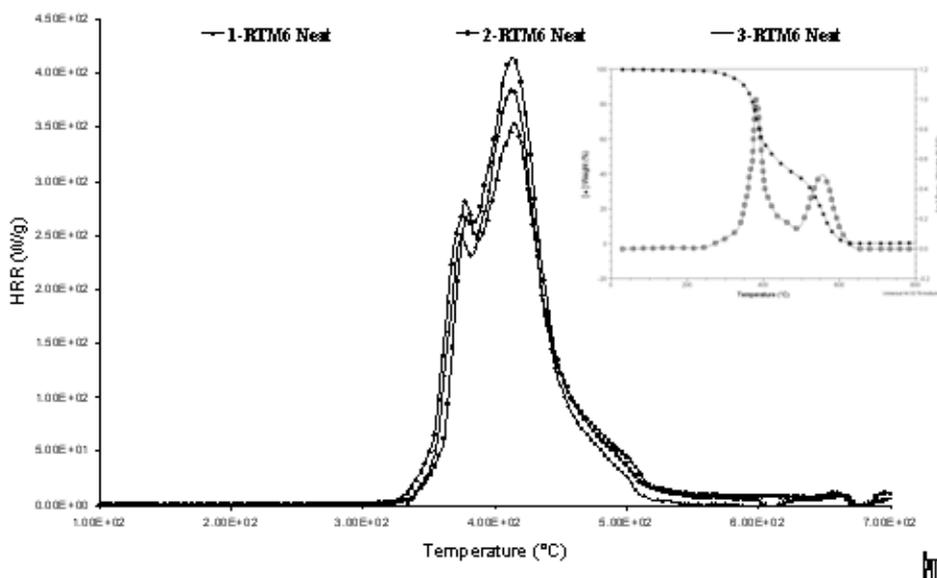


Figura 131 Misure MCC per RTM6 puro

Tabella 36 Parametri MCC per il campione di RTM6 puro

Samples	HRC (J/gK)	Total HR (kJ/g)	pHRR (W/g)	Tpeak (°C)
RTM6	469	28.5	264 / 411	374 / 412

Di seguito saranno mostrate le misure effettuate sui campioni di colofonia, di colofonia scambiata al fosforo e della resina additivata con entrambi i composti organici considerati in questa ultima parte del lavoro di dottorato mediati sulle tre misure in accordo con quanto previsto dalla norma di riferimento.

In figura 132 si riportano il confronto tra le curve MCC effettuate sui campioni di colofonia e di colofonia scambiata al fosforo. Si osserva subito che, nonostante la temperatura a cui si verifica il picco resti sostanzialmente la stessa, il calore rilasciato per il campioni in cui è presente il fosforo, si ha una diminuzione di circa il 59%.

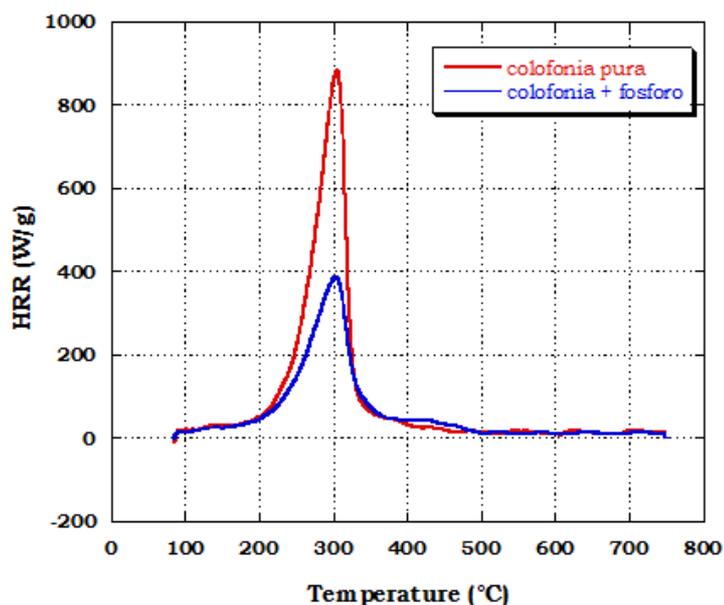


Figura 132 Curve MCC per la colofonia e la colofonia scambiata al fosforo

In figura 133 si riportano gli andamenti delle misure MCC effettuate sui campioni di RTM6 additivata con diverse percentuali di colofonia.

Si osserva che la forma della curva resta inalterata indipendentemente dalla percentuale di additivo immessa. Inoltre, ricordando il discorso fatto sulla presenza simultanea di due processi di decomposizione nell'RTM6 in corrispondenza del range di temperatura 260-415 °C, in questo caso si osserva che le temperature restano sostanzialmente uguali ma il calore rilasciato per il secondo meccanismo di degradazione, si riduce del 26%.

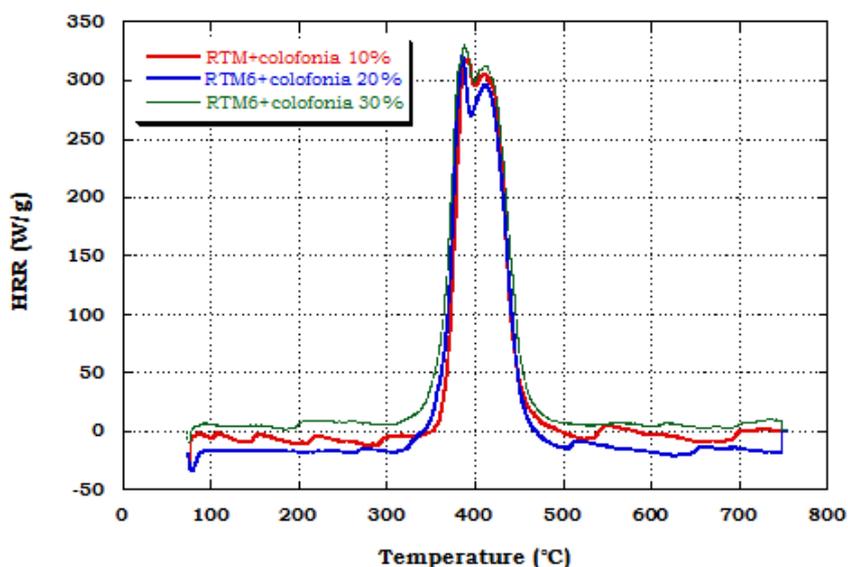


Figura 133 Misure MCC sulla resina epossidica RTM6 con diverse percentuali di colofonia

In figura 134 si riporta l'andamento delle curve MCC per i campioni di resina RTM6 con diverse percentuali di colofonia modificata con il composto al fosforo. In figura 135 invece, per agevolare una maggiore comprensione del meccanismo si riporta un particolare delle prove effettuate. In questo caso l'effetto della percentuale di additivo si nota in maniera più precisa in particolare per quanto concerne la temperatura del picco relativo al primo meccanismo di degradazione della resina. Inoltre, i valori del calore rilasciato in corrispondenza del picco massimo risultano diminuire del 58 %

rispetto alla resina epossidica RTM6. Tutte le considerazioni fatte sono riassunte nella tabella 37 nella quale si riportano i dati analizzati mediante un software dedicato alle misure MCC.

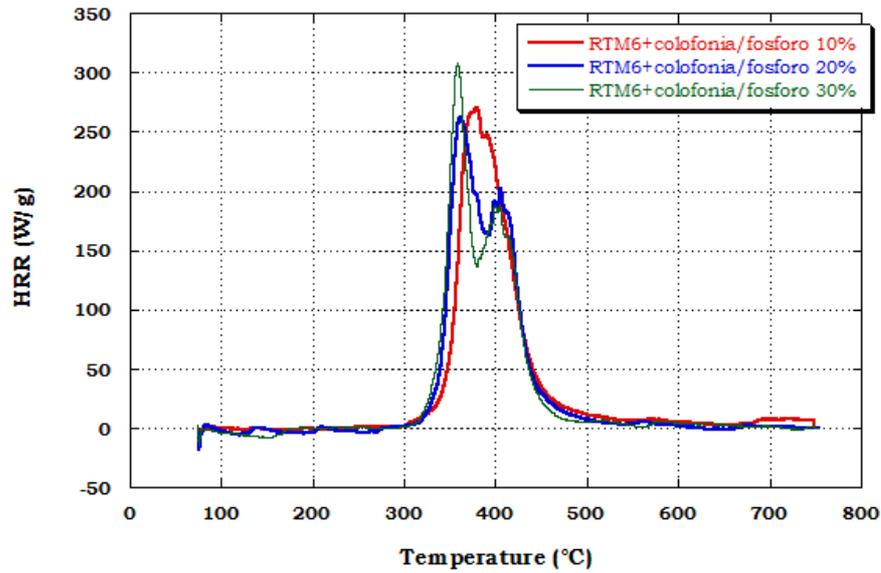


Figura 134 Misure MCC per RTM6 con colofonia scambiata al fosforo con diverse percentuali

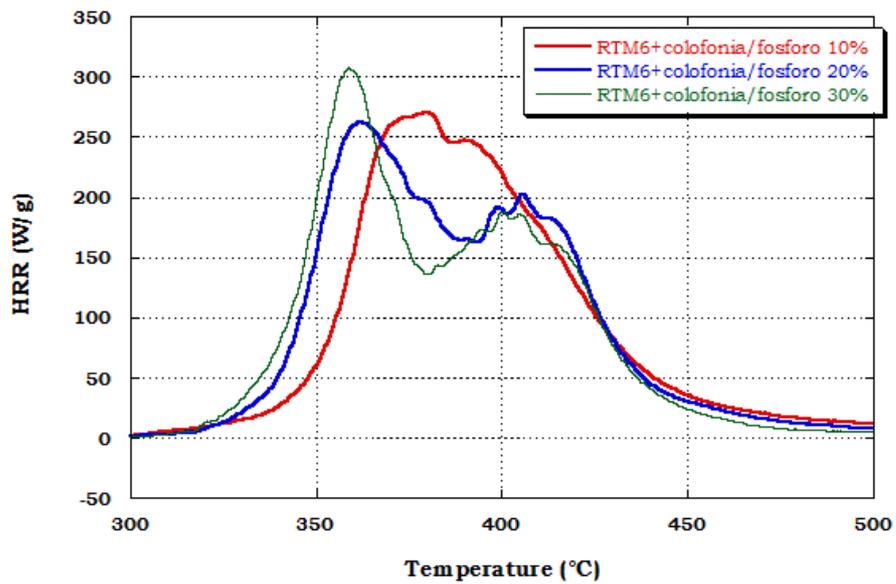


Figura 135 Particolare delle misure MCC riportate in figura 27

Tabella 37 Parametri relativi alle misure MCC

Samples	HRC (J/gK)	Total HR (kJ/g)	pHRR (W/g)	Tpeak (°C)
Colofonia pura	909	53.9	872	281
Colofonia/fosforo	377	26.3	356	279
RTM6	469	28.5	264 / 411	374 / 412
RTM6+colofonia10%	316	19.3	318 / 304	316 / 413
RTM6+colofonia20%	333	21.7	336 / 306	383 / 410
RTM6+colofonia30%	320	22.7	327 / 311	387 / 414
RTM6+colofonia/fosf10%	260	17.3	270 / 247	380 / 390
RTM6+colofonia/fosf20%	254	16.5	262 / 201	361 / 405
RTM6+colofonia/Fosf30%	301	17	304 / 185	359 / 402

Conclusioni

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di dottorato sono riportati i risultati di una complessa analisi effettuata su di una resina epossidica di origine commerciale per la quale sono stati testati e studiati sistemi per migliorarne le proprietà al fuoco. La matrice epossidica è stata additivata con composti inorganici come zinco borato, zinco stannato e zinco idrossistannato, con un composto dell'alluminio (alluminio triidrato), e con un composto organico di origine naturale opportunamente modificato con una molecola contenente fosforo in diverse percentuali. Alla luce delle indagini termo gravimetriche, spettroscopiche e micro calorimetriche possono essere definite le seguenti conclusioni:

- l'aggiunta di ZB diminuisce il valore del calore totale rilasciato e dell'HRC di circa il 30%
- l'aggiunta di ZHS diminuisce il THR e l'HRC rispettivamente del 50% e del 18%;
- l'effetto sinergico dello ZB con l'alluminio triidrato sulle proprietà alla fiamma è stato accertato mediante misure al cono calorimetro ed al micro calorimetro e tale effetto è tanto più efficace quanto maggiore è il contenuto dei due additivi;
- lo studio di degradazione ha mostrato che nel caso dello ZB e dello ZS, i valori delle energie di attivazione dei vari processi identificati sono sensibilmente modificati rispetto alla resina pura;
- per lo ZHS e l'ATH la presenza di molecole di acqua di cristallizzazione, comporta un raffreddamento della superficie del campione in analisi e quindi un processo di degradazione rallentato. Conferma di questo è stato osservato con le misure al micro calorimetro;

- la colofonia offre molteplici possibilità di utilizzo grazie alla presenza di gruppi idrossilici nelle varie parti delle corte catene che la costituiscono e dunque oltre ad essere introdotta nella matrice epossidica dopo un unico trattamento termico a 120°C per eliminare una parte delle impurezze, è stata sottoposta ad un processo chimico di modifica con la immissione di molecole di fosforo nella sua struttura;
- l'effetti della colofonia e della colofonia scambiata al fosforo è stato studiato mediante prove TGA, analisi di Kissinger, misure al micro calorimetro e si è ottenuto che la colofonia tal quale riduce il calore totale rilasciato dalla resina epossidica in fase di combustione e non si osserva una grossa variabilità con la percentuale;
- la colofonia scambiata al fosforo riduce di circa il 50% il calore totale rilasciato e l'HRC della resina di partenza nonostante le temperature di riferimento per i processi in atto restino inalterate.

In base al lavoro svolto sono state ipotizzate diverse opzioni di sviluppo in particolare per quanto concerne la colofonia; infatti, ci si prefigge in futuro di provare ad effettuare le modifiche chimiche dette a partire da campioni puri di acido abietico e pimarico ed inoltre provare ad effettuare una epossidazione della colofonia e studiarne le proprietà termiche, termo gravimetriche e meccaniche. Analogamente per i campioni prodotti nell'intero lavoro ci si prefigge di completare lo studio con la definizione di una completa conoscenza delle caratteristiche meccaniche dei vari campioni.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Mouritz AP and Gibson AG, *Fire Properties of Polymer Composite Materials, Solid Mechanics and its Applications*, vol. 143. Springer, Dordrecht, pp. 19–98 (2006).
- 2 Cusack PA, Monk AW, Pearce JA and Reynolds SJ, *Fire and Materials* 14:23–29 (1989).
- 3 Andre F, Cusack PA, Monk AW and Seangprasertkij R, *Polymer Degradation and Stability* 40:267–273 (1993).
- 4 Bains RS, Cusack PA and Monk AW, *European Polymer Journal* 26:1221–1227 (1990).
- 5 Cusack PA, Heer MS and Monk AW, *Polymer Degradation and Stability* 58:229–237 (1997).
- 6 Cusack PA and Hornsby PR, *Journal of Vinyl Additive Technology* 5:21–30 (1999).
- 7 Cusack PA, *Fire and Materials* 10:41–46 (1986).
- 8 Cusack PA, Monk AW, Pearce JA and Reynolds SJ, *Fire and Materials* 14:23–29 (1989).
- 9 Xu J, Zhang C, Qu H and Tian C, *Journal of Applied Polymer Science* 98:1469–1475 (2005).
- 10 Atkinson PA, Haines PJ and Skinner GA, *Thermochimica Acta* 360:29–40 (2000).
- 11 Atkinson PA, Haines PJ and Skinner GA, *Polymer Degradation and Stability* 71:351–360 (2001).
- 12 Horrocks AR, Smart G, Price D and Kandola B, *Journal of Fire Science* 27:495–521 (2009).

- 13 Brown JR and Mathys Z, *Composites A* 28A:675–681 (1997).
- 14 ASTM D7307-07, *Standard test method for determining flammability characteristics of plastics and other solid materials using microscale combustion calorimetry*. ASTM, West Conshohocken, PA (2007).
- 15 Lyon RE and Walters RN, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 71:27–46 (2004).
- 16 Schartel B, Pawlowski KH and Lyon RE, *Thermochimica Acta* 462:1–14 (2007).
- 17 Morgan AB and Galaska M, *Polymers Advanced Technology* 19:530–546 (2008).
- 18 Formicola C, De Fenzo A, Zarrelli M, Frache A, Giordano M and Camino G, *Express Polymer Letters* 3:376–384 (2009).
- 19 De Fenzo A, Formicola C, Antonucci V, Zarrelli M and Giordano M, *Polymer Degradation and Stability* 94:1354–1363 (2009).
- 20 Zhao L and Dembsey NA, *Fire and Materials* 32:1–26 (2008).
- 21 Rose N, Le Bras M, Delobel R, Costes B and Henry Y, *Polymer Degradation and Stability* 42:307–316 (1993).
- 22 Rose N, Le Bras M, Bourbigot S and Delobel R, *Polymer Degradation and Stability* 45:387–397 (1994).
- 23 Mouritz AP, Mathys Z and Gibson AG, *Composites A* 37:1040–1054 (2006).
- 24 C. A., Benitez J. C *Progress in Organic Coatings*, 42, 82–88 (2001).
- 25 Nazare S., Kandola B. K., Horrocks A. R. *Journal of Fire Sciences*, 26, 215–242 (2008).

- 26 Wu Z., Shu W., Hu Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3667–3674 (2007).
- 27 Maurer O. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 70–73 (2005).
- 28 Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F. *Polymers for Advanced Technology*, 19, 469–474 (2008).
- 29 Bourbigot S., Le Bras M., Leeuwendal R., Shen K. K., Schubert D. *Polymer Degradation and Stability*, 64, 419–425 (1999).
- 30 Kim S.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 936–944 (2003).
- 31 Ning Y., Guo S.: *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 3119–3127 (2000).
- 31 Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M.: *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 499–511 (2004).
- 32 Bourbigot S., Duquesne S.: *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2283–2300 (2007).
- 33 Genovese A., Shanks R. A.: *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2–13 (2007).
- 34 Diagne M., Guèye M., Vidal L., Tidjani A.: *Polymer Degradation and Stability*, 89, 418–426 (2005).
- 35 Shen K. K., Olson E.: *Sixteenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Stamford, USA*, 286–288 (2005).
- 36 Samyn F., Bourbigot S., Duquesne S., Delobel R. *Thermochimica*, 456, 134–144 (2007).
- 37 Franchini M. C., Fabbri P., Frache A., Ori G., Messori M., Siligardi C., Ricci A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 6316–6324 (2008).

38 Scharfel B., Hull T. R. *Fire and Materials*, 31, 327–354 (2007).

39 Cristina Formicola, Anna De Fenzo, Mauro Zarrelli, Michele Giordano and Antonucci, *Polymer International*, **60**: 304–311, 2011