

Materiali Polimerici e Compositi

4 – Miscelazione e additivi

Miscelazione

PLASTICHE: materiali costituiti da macromolecole polimeriche miscelati con additivi e/o cariche.

Per modificare le proprietà di un polimero:

- miscelazione di due o più polimeri → **blend**
- miscelazione di polimero con additivi e/o cariche

➤ La qualità del prodotto finale dipende anche da quanto bene è stato miscelato.

Miscelazione

- Il processo di miscelazione dei polimeri si realizza distribuendo o **disperdendo un componente secondario** o minore **all'interno di un componente principale che funge da matrice**. Il componente principale può essere considerato come la fase continua e i componenti secondari come fasi distribuite o disperse sotto forma di gocce, filamenti o agglomerati.
 - Quando si crea una miscela di polimeri (blend), bisogna sempre tenere presente che la miscela verrà probabilmente rifiuta nei successivi processi di formatura: **un sistema raffreddato rapidamente come miscela omogenea può separarsi** a causa della coalescenza quando viene riscaldato nuovamente.
- ⇒ Per evitare questo problema, vengono aggiunti dei **compatibilizzanti**, macromolecole utilizzate per garantire la compatibilità tra le due fasi.

Miscelazione

Esempi di miscele di polimeri compatibili, parzialmente incompatibili e incompatibili.

Compatible polymer blends

Natural rubber and polybutadiene

Polyamides (e. g., PA 6 and PA 66)

Polyphenylene ether (PPE) and polystyrene

Partially incompatible polymer blends

Polyethylene and polyisobutylene

Polyethylene and polypropylene (5 % PE in PP)

Polycarbonate and polybutylene terephthalate

Incompatible polymers blends

Polystyrene/polyethylene blends

Polyamide/polyethylene blends

Polypropylene/polystyrene blends

Rapporto di viscosità

Deformazione di una goccia in un mixer

Stato iniziale



$\eta_1/\eta_2 = 2$



$\eta_1/\eta_2 = 1/2$



$\eta_1/\eta_2 = 1/5$



$$\Phi = \frac{\eta_1 \dots \dots \dots \blacktriangleright \text{matrice}}{\eta_2 \dots \dots \dots \blacktriangleright 2^\circ \text{ fase}}$$

Se la 2° fase è *più fluida* ($\eta_2 < \eta_1$) della matrice $\Phi > 1$

Processo veloce

Se la 2° fase è *più viscosa* ($\eta_2 > \eta_1$) della matrice $\Phi < 1$

Processo lento

Miscelazione

Meccanismo di sviluppo della morfologia nelle miscele di polimeri

È determinato da tre meccanismi:

1. Distribuzione

- Un pellet della fase secondaria viene trascinato fino a fusione
- Si formano dei nastri di fase secondaria distribuiti nella matrice

2. Dispersione

- A causa della tensione superficiale i nastri sono instabili, si forano e si formano dei fili.

3. Coalescenza

- I fili si allungano e a causa delle forze di taglio e si rompono fino a diventare piccole sfere.

Si possono creare tre categorie generali di miscele:

- miscele monofase di polimeri compatibili
- miscele monofase di polimeri parzialmente compatibili
- miscele multifase di polimeri incompatibili.

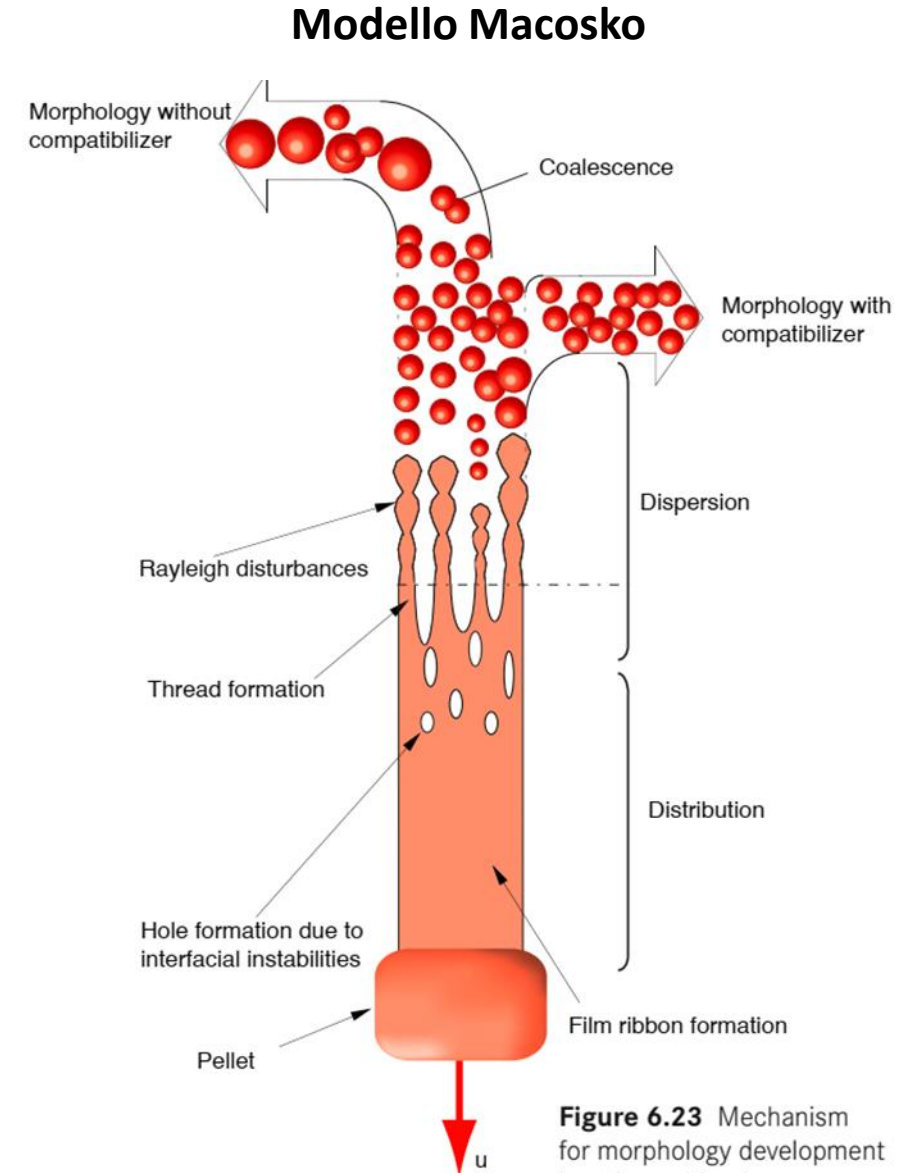


Figure 6.23 Mechanism for morphology development in polymer blends

Miscelazione distributiva o laminare

Tra miscele monofase di polimeri compatibili

- Distribuzione delle fasi secondarie sotto forma di gocce nella matrice
- Vengono applicati grandi sforzi in modo tale che:
 - aumenti area interfacciale tra le fasi
 - diminuiscano le dimensioni locali delle fasi secondarie (o lo spessore delle striature - *striation thickness*)
- Man mano che il cilindro interno ruota, il componente secondario si distribuisce nel sistema con uno spessore di striatura in costante diminuzione; lo spessore della striatura dipende dalla velocità di deformazione.

Risultato finale:

la massa fusa è distribuita in modo omogeneo all'interno della regione contenuta dalle linee di flusso

Dispositivo di flusso di Couette



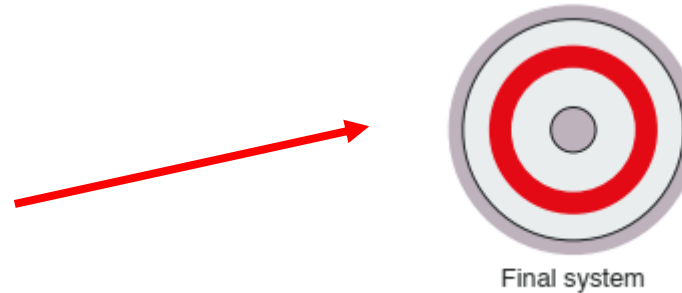
Miscelazione distributiva o laminare

Effetto dell'orientazione

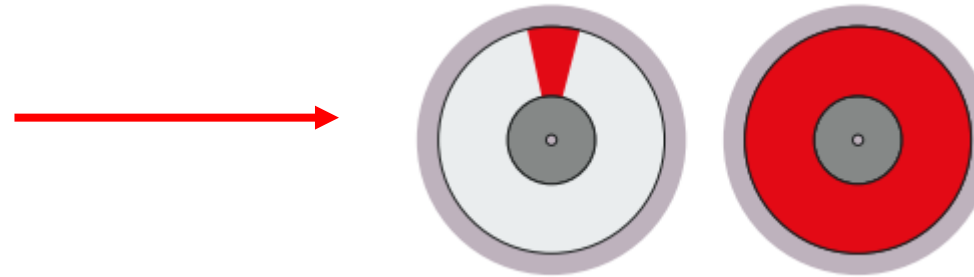
L'imposizione di grandi sforzi al sistema non è sempre sufficiente per ottenere una miscela omogenea giocano un ruolo significativo nella qualità della miscela:

- Il tipo di dispositivo di miscelazione
- l'orientamento iniziale
- la posizione dei due o più componenti del fluido

Nel caso precedente la massa fusa è distribuita in modo omogeneo all'interno della regione contenuta dalle linee di flusso

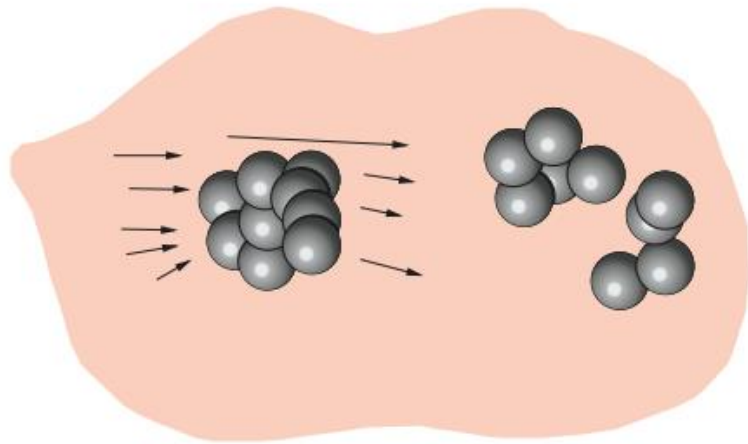


In questo caso, la fase secondaria taglia tutte le linee di flusso, il che porta a una miscela omogenea in tutto il dispositivo di Couette, in condizioni appropriate.



Miscelazione dispersiva

- La miscelazione dispersiva comporta la dispersione nella matrice di:
 - un agglomerato di particelle solide
 - un fluido secondario immiscibile (**miscele multifase di polimeri incompatibili**)
- Applicando uno sforzo si ottiene la rottura del fluido secondario o dell'agglomerato di particelle solide



Es: dispersione nero fumo in gomma

Miscelazione dispersiva di un agglomerato di particelle

Sistema ideale con due particelle sferiche

→ Se dispositivo di miscelazione che genera un flusso a taglio semplice:

la forza massima di separazione si verifica quando le particelle sono orientate a 45° e ruotano continuamente durante il flusso. Dati η la viscosità, r il raggio della particella e $\dot{\gamma}$ il tensore della velocità di deformazione, l'entità della forza che cerca di separare l'agglomerato è data da

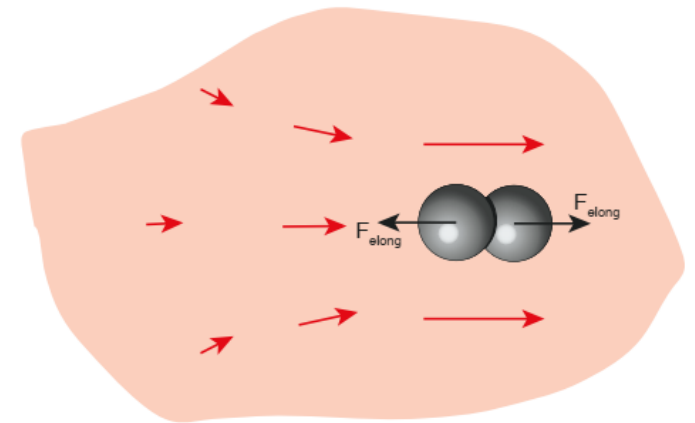
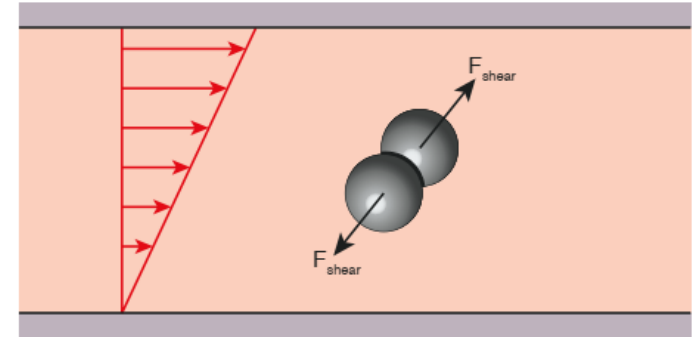
$$F_{shear} = 3\pi\eta\dot{\gamma}r^2$$

→ Se dispositivo di miscelazione che genera un flusso di pura elongazione:

le particelle sono orientate parallelamente al flusso, orientazione lungo la quale la forza è massima

$$F_{shear} = 6\pi\eta\dot{\gamma}r^2$$

Valore doppio rispetto al caso precedente



Miscelazione dispersiva di fluidi immiscibili

- Se sono incompatibili con la matrice le gocce tendono a rimanere/diventare sferiche (rapporto superficie/volume più basso possibile).
- Lo sforzo all'interno del miscelatore causa la deformazione delle gocce e se sufficientemente elevato la loro dispersione
- Le gocce si disperdono quando gli sforzi vincono la tensione superficiale.
- Anche in questo caso è più efficace il flusso di elongazione

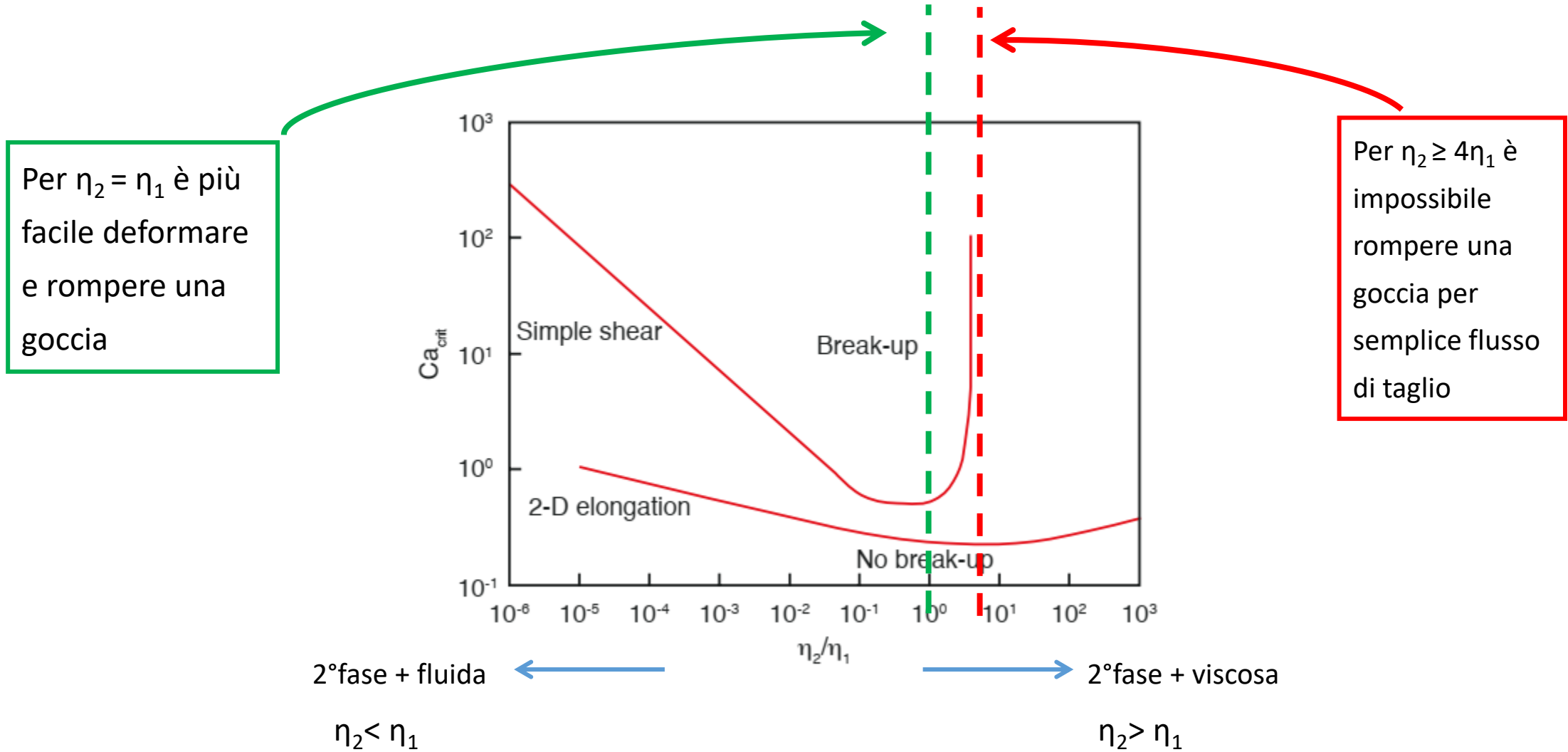
Un parametro comunemente utilizzato per determinare se una goccia si disperderà è il **numero capillare**, cioè il rapporto fra la dimensione della goccia (R), gli sforzi causati dal flusso (τ) e la tensione superficiale (σ_s)

Si ha separazione quando si raggiunge il valore critico $C_{critico}$

$$Ca = \frac{\tau R}{\sigma_s}$$

Miscelazione dispersiva di fluidi immiscibili

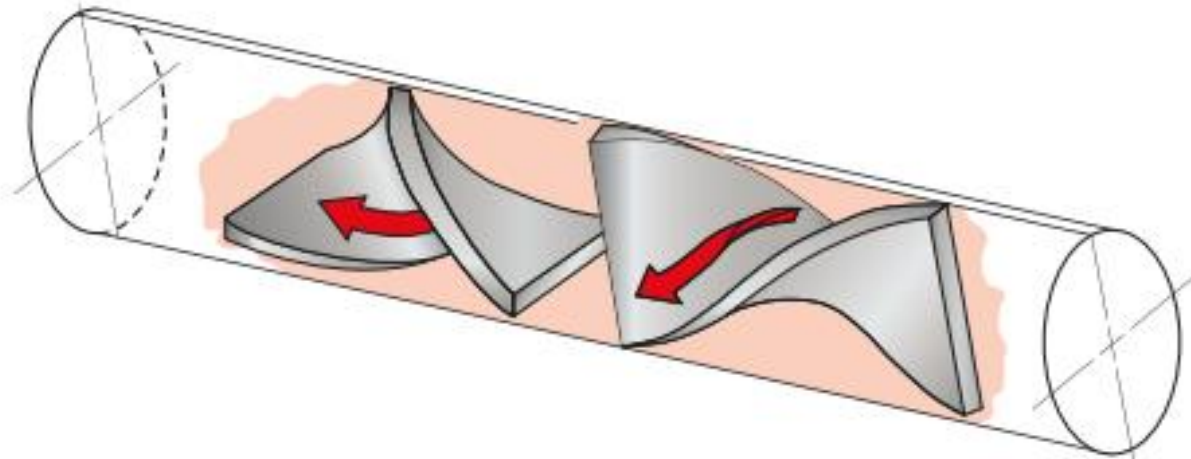
Numeri di capillarità critico in funzione del rapporto tra le viscosità



Miscelatore statico

Miscelatori statici: dispositivi di miscelazione continua azionati dalla pressione attraverso i quali la massa fusa viene pompata, ruotata e divisa, ottenendo una miscelazione efficace senza la necessità di parti mobili e teste di miscelazione.

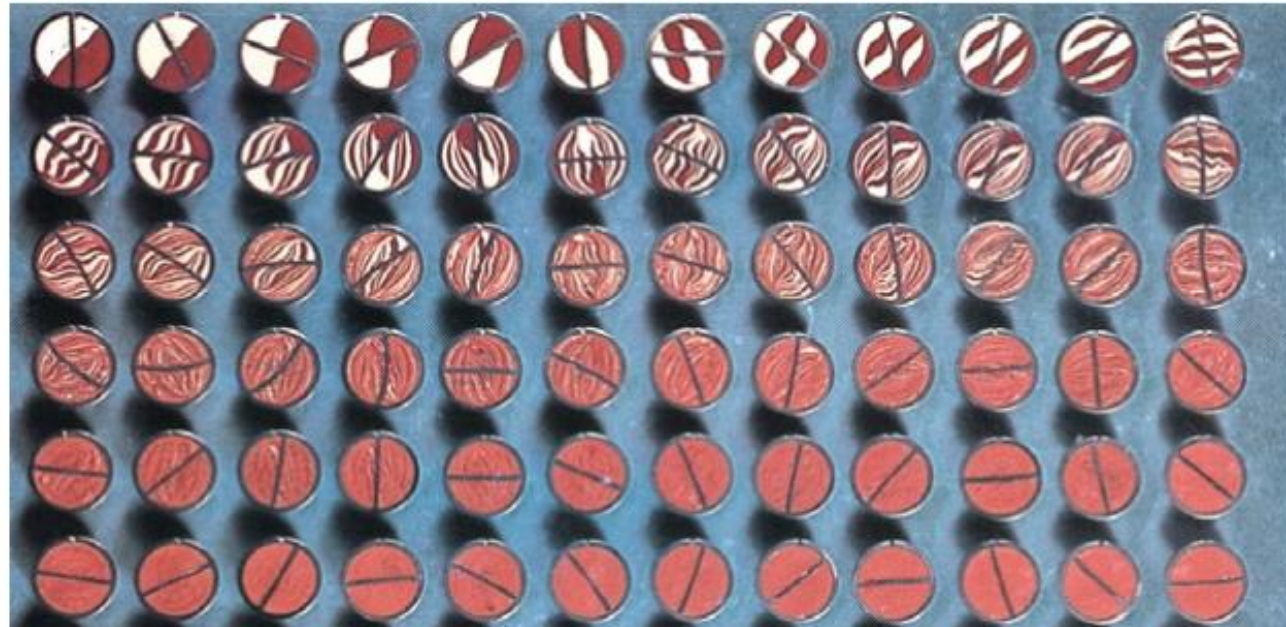
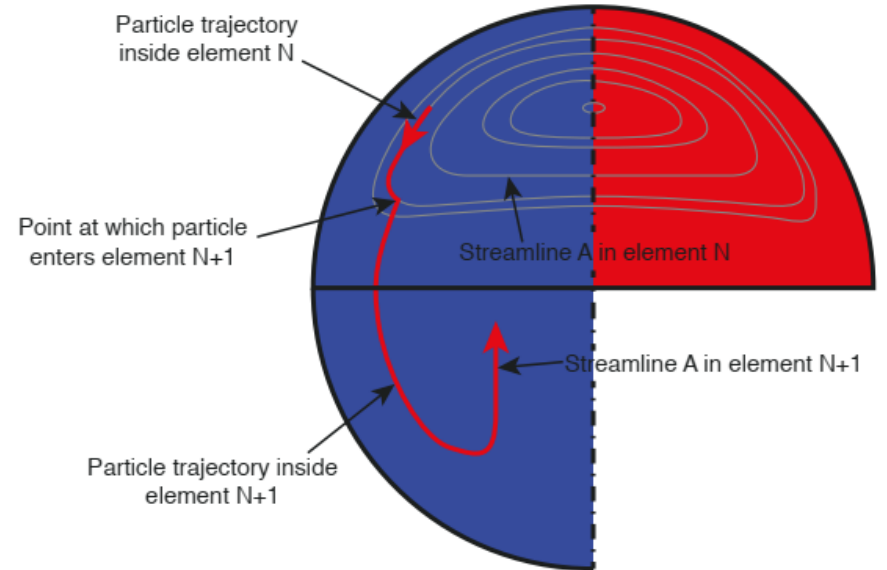
Miscelatore statico a nastro ritorto: il fluido viene ruotato dalla parete divisoria e le interfacce tra i fluidi aumentano.



Miscelatore statico

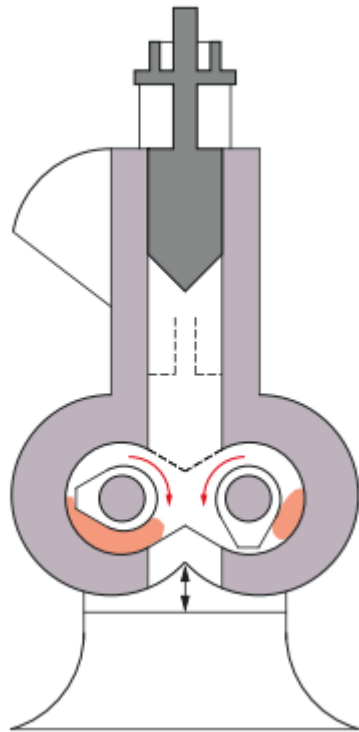
Traiettoria di una particella che viaggia su una linea di flusso nella sezione N del miscelatore statico e termina su una linea di flusso diversa al momento dell'ingresso nella sezione successiva

La sequenza di allungamento e ri-orientamento viene ripetuta fino a quando il numero di striature è così elevato da ottenere una miscela apparentemente omogenea



4 - Miscelazione e additivi

Miscelatore di tipo Banbury



Il miscelatore di tipo Banbury è un il miscelatore discontinuo interno.

- Due rotori a spirale in un contenitore cilindrico
- I miscelatori discontinui interni sono miscelatori ad alta intensità che generano flussi di taglio e allungamento complessi, particolarmente adatti alla dispersione di agglomerati di particelle solide in matrici polimeriche.
- Una delle applicazioni più comuni è la separazione di agglomerati di nerofumo in composti di gomma.

Miscelazione in estrusori a vite singola

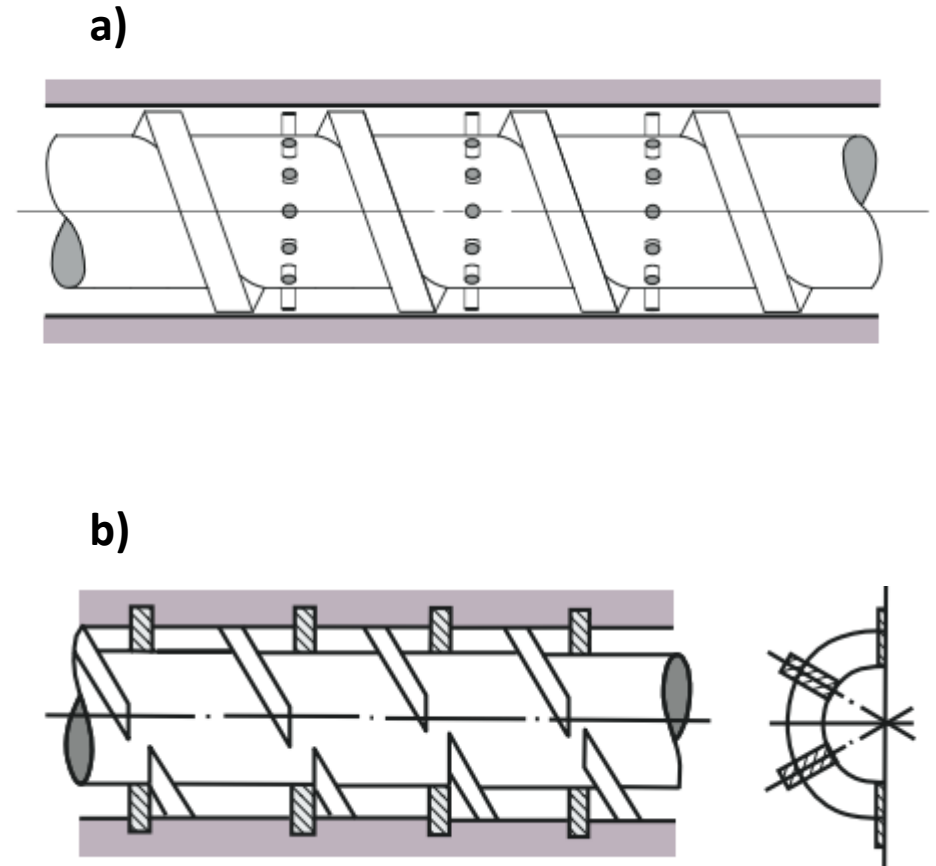
La miscelazione viene migliorata introducendo dei perni nel canale di flusso.

Questi perni possono trovarsi sia sulla vite (a) sia sul cilindro (b).

In entrambi i casi i perni disturbano il flusso, riorientandolo e dividendolo.

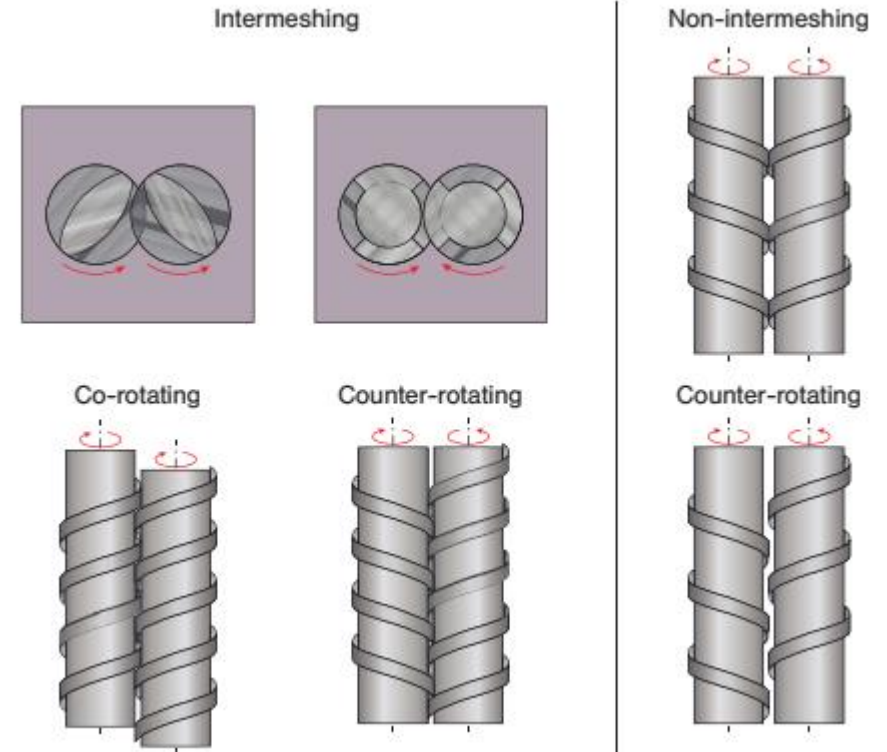
L'estrusore a perni è particolarmente **efficace per la miscelazione di materiali ad alta viscosità** come le mescole di gomma.

Questa macchina è ampiamente utilizzata per la produzione di profili in gomma di qualsiasi forma e dimensione.



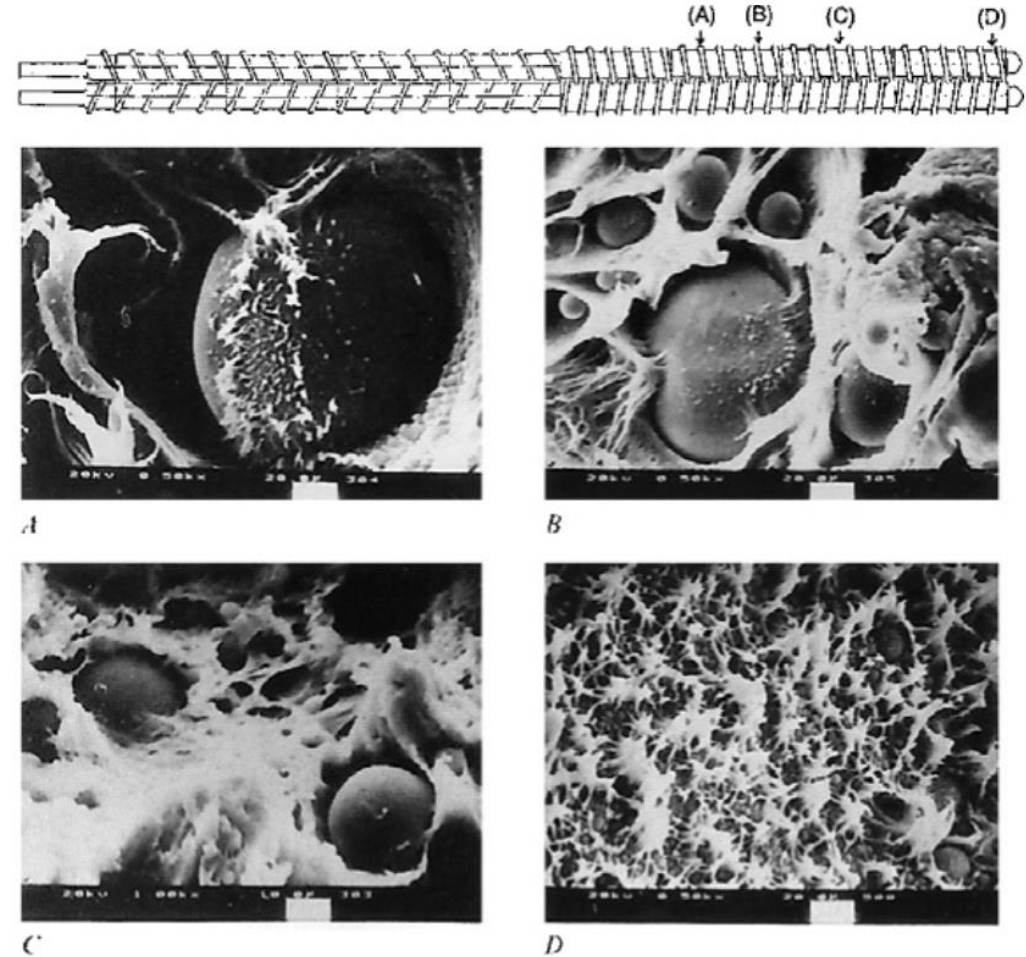
Miscelazione in estrusori a doppia vite

- Gli estrusori a doppia vite sono tra i migliori dispositivi di miscelazione continua disponibili.
- Gli estrusori a doppia vite inter-meshing sono autopulenti: le superfici delle viti scorrono l'una sull'altra, rimuovendo costantemente il polimero attaccato alla vite.
- **I sistemi co-rotanti** garantiscono un'elevata efficienza di pompaggio grazie alla doppia azione di trasporto delle due viti.
- **I sistemi controrotanti** generano elevate sollecitazioni a causa dell'azione di calandratura tra le viti, rendendoli macchine efficienti per la dispersione di pigmenti e lubrificanti.



Miscelazione in estrusori a doppia vite

Estrusore a doppia vite contro-rotante: riduzione delle dimensioni caratteristiche della fase secondaria



Additivi

- I polimeri tal quali non sono adatti all'utilizzo industriale come materie plastiche.
- **Additivi per migliorare le proprietà dei polimeri:**
 - resistenza alla trazione
 - resistenza agli urti
 - trasparenza
 - resistenza chimica
 - stabilità al calore
 - resistenza agli agenti atmosferici
 - ritenzione del colore
 - proprietà barriera
 - lucentezza superficiale
 - resistenza al fuoco
 - elettro-staticità

Additivi

- I polimeri tal quali non sono adatti all'utilizzo industriale come materie plastiche.
- **Additivi per migliorare il processo**: durante la trasformazione – formatura:
 - dispersione
 - stabilità termica
 - la compatibilità
 - distacco dallo stampo.
- Gli additivi vengono aggiunti:
 - al monomero (es. stearato di Zn come lubrificante per ridurre la termossidazione)
 - durante polimerizzazione (stabilizzanti per migliorare il processo)
 - durante la *compoundazione* (stabilizzanti e lubrificanti)
 - prima o durante la trasformazione (pigmenti, distaccanti, antistatici, enucleanti, ignifughi, espandenti, antiblocking, cariche)

Additivi

- Cariche e rinforzi
- Pigmenti e coloranti
- Plastificanti (plasticizzanti)
- Lubrificanti e distaccanti
- Agenti slip, antiblocking e antislip
- Stabilizzanti - antiossidanti
- Stabilizzanti - assorbitori di UV
- Agenti antistatici
- Espandenti
- Ritardanti di fiamma

Additivi – Cariche e rinforzi

1. Cariche inerti o riempitivi

- origine minerale (talco, CaCO_3 , SiO_2 , argille)
- origine vegetale (farina di legno)

Vantaggi:

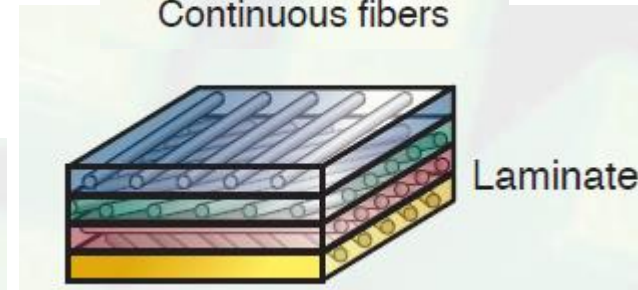
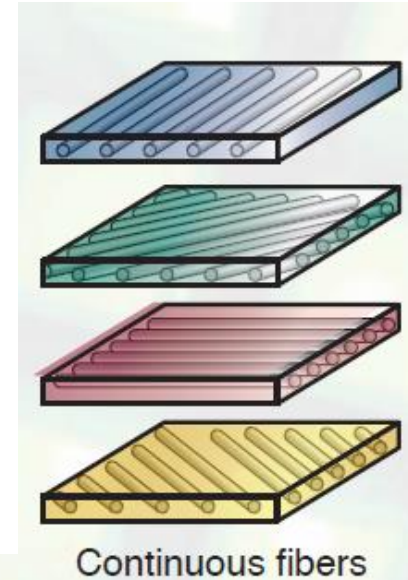
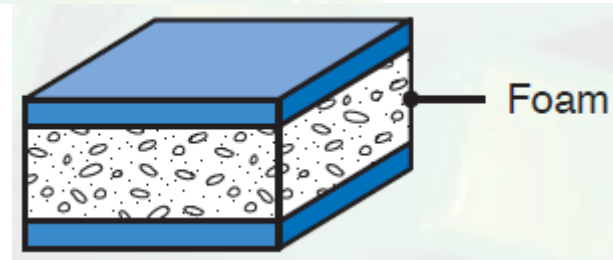
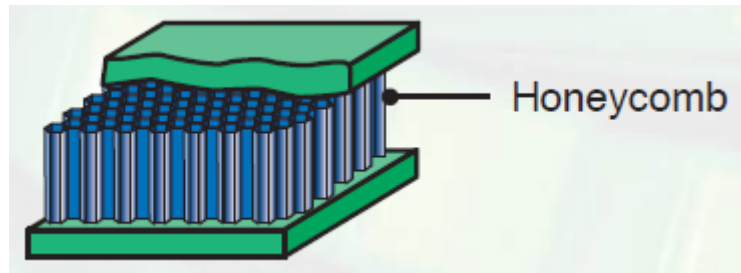
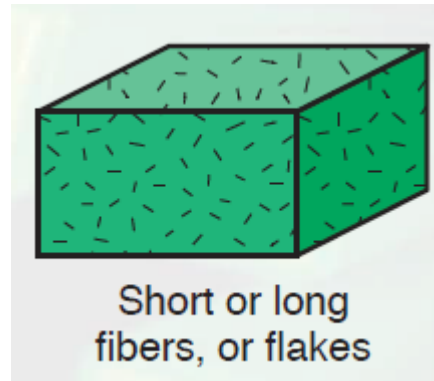
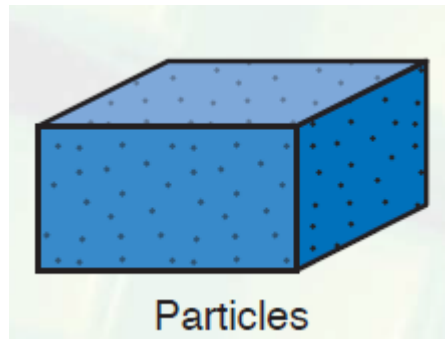
- minor costo
- aumenta modulo elastico e durezza
- aumenta resistenza a trazione
- aumenta resistenza alla T
- diminuisce il ritiro
- proprietà barriera

Svantaggi:

- riduzione resistenza a impatto
- riduzione allungamento
- aumento densità
- minor lucentezza

Additivi – Cariche e rinforzi

2. Cariche attive o rinforzanti: sottoforma di particelle, fibre corte o fibre lunghe



Additivi – Cariche e rinforzi

2. Cariche attive o rinforzanti: sottoforma di particelle, fibre corte o fibre lunghe

Importanza dell'interfaccia!!

Esempio: fibre di vetro per aumentare le proprietà meccaniche

La superficie del vetro ha scarsa o nulla affinità con il polimero \Rightarrow agenti di accoppiamento o aggraffanti:

- silani
- anidride maleica
- titanati



Il vetro ha una superficie **polare**
Il polimero è **apolare**

TABLE 8.3 The Principal Fillers Used in Plastics

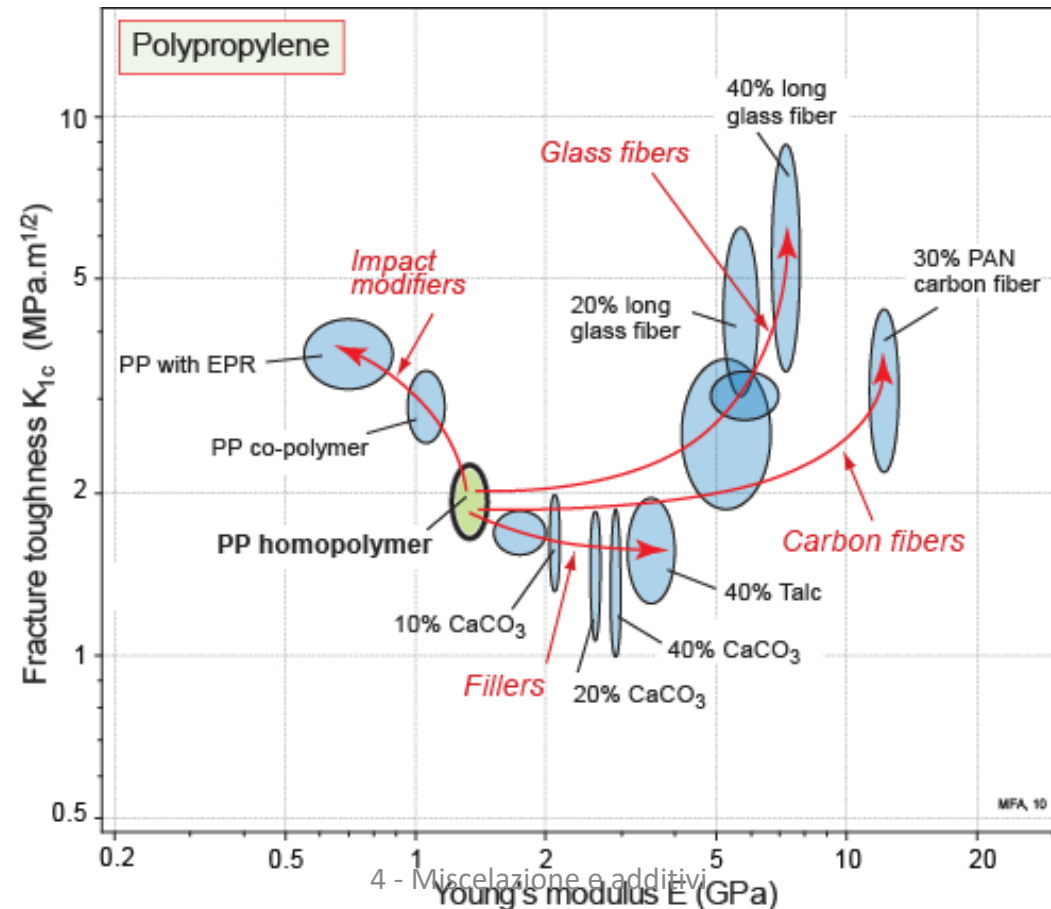
| Filler | Comments |
|--------------------|---|
| Calcium carbonates | Major applications are in polyvinyl chloride, polypropylene, and unsaturated polyester resins. |
| Wood flours | Main use is in polyolefins for applications such as decking, the main markets for which are in North America. |
| Talc | The main use is in polyolefins for automotive applications. |
| Aluminum hydroxide | Main use is as a flame retardant, but there is also a significant use for aesthetic purposes in solid surface applications. |
| Glass fibers | Widely used in thermosets, such as unsaturated polyester resins. Less used in thermoplastics due to processing issues. |

Additivi – Cariche e rinforzi

Particelle di silice SiO_2 , di carbonato CaCO_3 possono essere viste sia come riempitivi che come rinforzanti.

La differenza la fa lo scopo finale dell'aggiunta.

Il quantitativo di «carica» che si aggiunge può essere molto variabile e dipende dal processo di trasformazione: solitamente dal 5 al 40% w/w.



Additivi – Pigmenti e coloranti

- Possono essere sia organici che inorganici.
- I *pigmenti* in genere sono *insolubili* (a differenza dei coloranti) e impartiscono opacità.
- Caratteristiche:
 - ✓ stabilità termica e resistenza alla luce
 - ✓ potere coprente: dipende dalla forma, dalle dimensioni delle particelle, dalla dispersione e da una buona omogeneizzazione.
- Procedimento in 2 step:
 1. miscela di polimero + colorante/pigmento (1-2%) → **master**
 2. miscela del master con il polimero.

Additivi – Pigmenti e coloranti

Attenzione all'influenza che tali additivi possono avere con altri additivi o con le proprietà volute della plastica finale

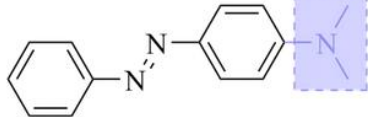
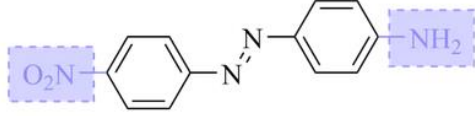
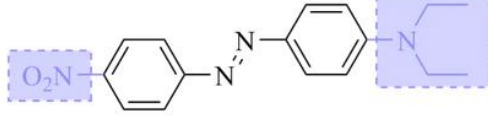
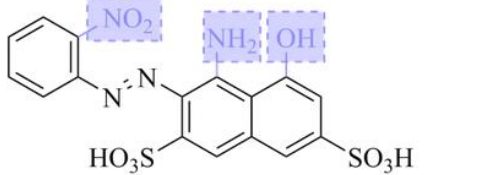
- Variazione colore per reazione tra S (in coloranti) e Pb /Sn (in stabilizzanti)
- Complessi metallici influenzano la *cura* di termoindurenti
- Influenza sulla cristallizzazione
- Influenza sulle proprietà elettriche



| Colore | Composto inorganico |
|------------------|--------------------------------|
| giallo | Solfuro di Cd / cromato di Pb |
| rosso | Ossido di Fe / ossidi di Ni-Ti |
| verde-blu | Alluminati di Co |
| bianco | TiO ₂ /ZnO |
| nero | nerofumo |

Additivi - Pigmenti e coloranti

Coloranti organici

| Struttura | Colore |
|--|--------------|
|  | giallo-verde |
|  | giallo |
|  | rosso |
|  | blu |

Alcune molecole di coloranti azo



Additivi – Plastificanti (Plasticizzanti)

- Sono usati per aumentare la processabilità, per abbassare la viscosità del fuso e modificare le proprietà fisiche del prodotto, come ad esempio **aumentare la flessibilità** **riducendo la temperatura di transizione vetrosa (T_g)** e la resistenza meccanica a basse T .
- Nel PVC aumentano la flessibilità e riducono la viscosità separando le catene polimeriche (polari).



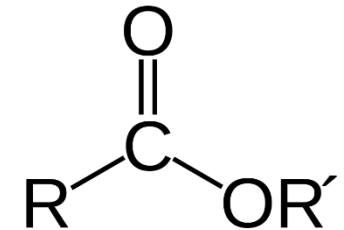
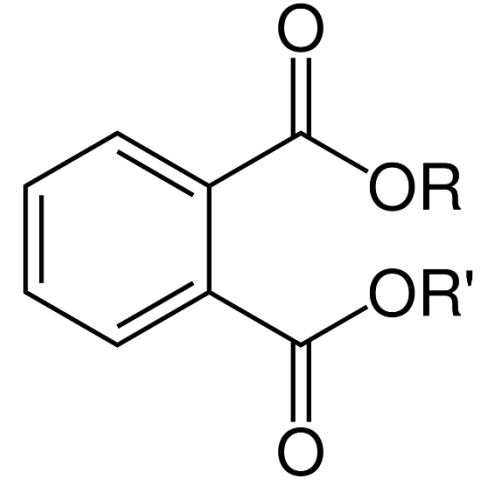
PVC rigido



PVC flessibile

Additivi – Plastificanti (Plasticizzanti)

- Alto punto di ebollizione
- Non devono essere volatili
- Parametri di solubilità uguali al polimero
- **Non devono essere rilasciati durante l'uso del componente**
- Alta affinità con il polimero
- **Insolubilità nei media durante l'uso**
- Principali famiglie:
 - ftalati
 - esteri alifatici



Additivi – Plastificanti (Plasticizzanti)

TABLE 5.8 Typical Plasticizers for Selected Polymers (Wilson, 1995)

(PHR = Parts per Hundred Rubber)

| Polymer | Benefit | Application | Typical Plasticizer | Typical Concentration (phr) |
|-------------------------------|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Poly(vinyl acetate) | Reduction of film forming temperature of emulsions; adhesive bond flexibility | Adhesives | Di-iso-butyl phthalate | ≤15 |
| Cellulose acetate | Lower melt flow; increased impact resistance | Specialist moldings | Di-ethyl phthalate | 50 |
| Poly(vinyl butyral) | Adhesion to glass; energy dissipation in glass laminates | Interlayer in safety glass | Di-n-hexyl adipate | 40 |
| Nitrile rubber | Moldability; improved cold flex | Automotive applications | General purpose phthalates | ≤20 |
| Polysulfide | Reduced viscosity; flexibility; lower cost | Sealants | Alkyl benzyl phthalates | 30 |
| Polyurethane | Reduced viscosity; lower cost | Sealants | Di-iso-nonyl phthalate | 10–40 |
| Poly(vinylidene chloride)/PVC | Processing aid | Packaging film | Acetyl tributyl citrate | 5 |

Additivi – Plastificanti (Plasticizzanti)

Nel caso di additivi liquidi:

- Sequenza di eventi: assorbimento → rigonfiamento → soluzione
 - regioni cristalline meno sensibili di regioni amorfe
 - polimeri maggiormente reticolati meno sensibili di polimeri meno reticolati
 - molto sensibili gli elastomeri
- La quantità di solvente assorbibile aumenta con la T.
- Tra i plasticizzanti va considerata anche l'acqua soprattutto per le Poliammidi (PA).

Additivi – Lubrificanti e distaccanti

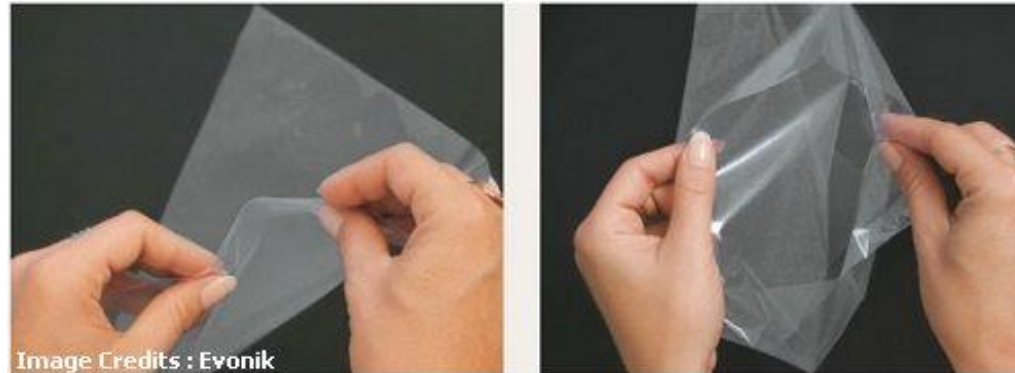
- Termoplastici = macromolecole con alto peso molecolare → allo stato *fuso* altamente viscosi → problemi in trasformazione.
 - Per raggiungere alti livelli di produzione con i minori inconvenienti e con il minimo consumo di energia, si deve *ridurre la viscosità del fuso* al minimo possibile.
1. Aumentare T porta a:
 - degrado termico
 - problemi di raffreddamento
 - aumento di consumo energetico
 2. Aggiunta di oli lubrificanti che diminuiscono la frizione.

Additivi – Lubrificanti e distaccanti

- **Lubrificanti**: sono composti organici (grassi, cere, PE a basso peso molecolare, stearato di Zn, esteri, siliconi).
- **Requisiti**:
 - non volatili
 - non devono produrre fumi alla T di trasformazione
 - non devono ostacolare la dispersione dei pigmenti
 - non devono influenzare o degradare altri stabilizzanti presenti
 - non devono essere rilasciati durante l'uso del componente
- **Distaccanti** si distinguono in:
 - interni (al pari del lubrificante, ma devono migrare in superficie)
 - esterni, spruzzati sullo stampo (siliconi).

Additivi – Agenti slip, antiblocking e antislip

- **Agenti slip**: usati nella produzione di film polimerici (bobine o pacchi), aderiscono tra loro creando seri problemi di rotture quando si svolgono.
 - Aggiunta agente slip (0,05%) prima della formatura del film.



- **Agenti antiblocking** (0.1% - gesso siliceo). Per evitare lo scivolamento di manufatti impilati (es. borse della spesa).
- **Agenti antislip**: si usa per i film termoretraibili, in modo da renderli appiccicosi.

Additivi – Stabilizzanti antiossidanti

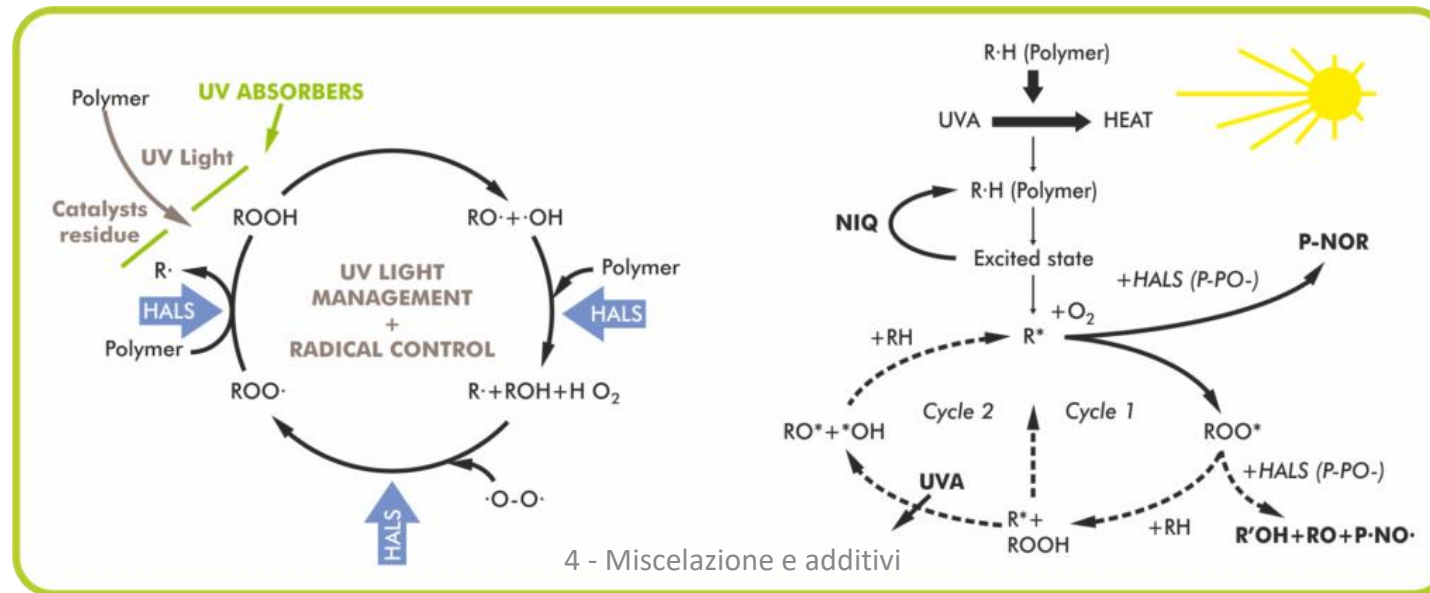
- Una delle principali funzioni degli additivi è di ridurre il degrado.
- I materiali polimerici possono degradare:
 1. durante la polimerizzazione (**stress termico**)
 2. durante la granulazione (**stress termico**)
 3. durante la trasformazione (*estrusione e iniezione*) (**stress termico e meccanico**)
 4. durante la vita e l'uso del manufatto (**stress termico, meccanico, chimico e fotochimico**).

Additivi – Stabilizzanti antiossidanti

- Caratteristiche degli stabilizzanti antiossidanti:
 - incolori
 - non devono contribuire allo scolorimento del polimero
 - stabilità termica
 - stabili all'idrolisi
 - bassa volatilità (per non essere espulsi durante l'essiccazione: 60-110°C)
 - resistenza all'estrazione (normativa tossicologica)
 - resistenza alla migrazione (per non affiorare in superficie).

Additivi – Stabilizzanti assorbitori di UV

- Questi additivi devono riuscire a catturare e neutralizzare o almeno diminuire l'energia di radiazione per evitare il cracking da foto-ossidazione
- Le radiazioni UV assorbite sono dissipate sotto forma di calore.
- Esempi:
 - TiO_2 (bianco) riflette i raggi
 - nerofumo (carbon black): assorbe i raggi



Additivi – Agenti antistatici

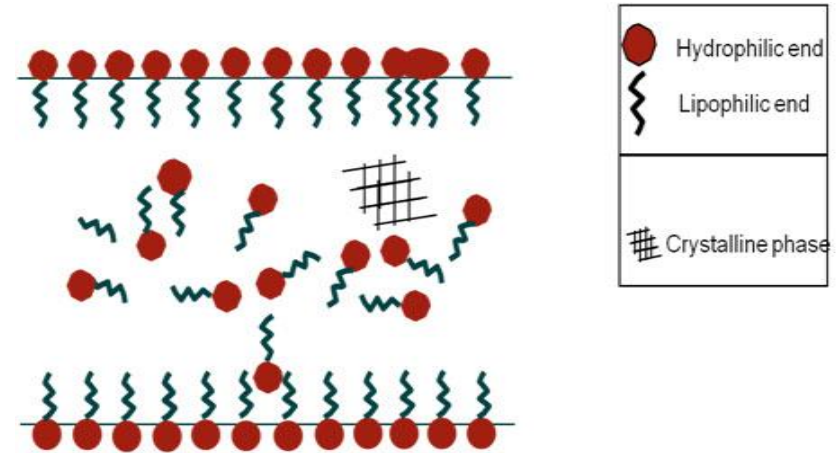
- Fattori da evitare:

- Contaminazione superficiale
- interferenza nella lettura ottica (CD)
- difficoltà nella sbobinatura di film
- deposizione di polvere sui manufatti
- possibile formazione di scintille

- Agenti antistatici:

⇒ composti che possano ionizzare per permettere migrazione di carica. Vengono incorporati nella massa polimerica (concentrazione < 1%)

⇒ **creazione di film elettrolitico che aumenta la conducibilità** (superficiale). Devono poter migrare da interno a superficie.



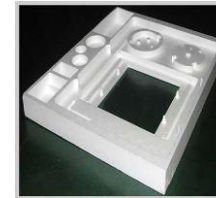
Additivi – Espandenti

- Schiume:

- alto rapporto resistenza/peso (densità $10 \div 1000 \text{ kg/m}^3$)
- isolanti termici e acustici
- assorbenti energia e vibrazioni

- Applicazioni:

- imballaggi, isolanti termici ($\rho < 100 \text{ kg/m}^3$)



- mobili, scarpe ($100 < \rho < 600 \text{ kg/m}^3$)



- pannelli per TV, coperchi macchine ufficio, raccordi idraulici, assorbenti energia e vibrazioni ($\rho > 600 \text{ kg/m}^3$).

Additivi – Espandenti

- Le schiume vengono prodotte per:

- inglobamento meccanico di gas
- produzione chimica/fisica di gas

➤ decomposizione termica di sostanze che generano N₂, CO o CO₂

per poliolefine: azodicarboammide

➤ volatilizzazione di liquidi basso bollenti

per schiume PS: pentano ed eptano

per PVC e schiume PU: cloruro di metile

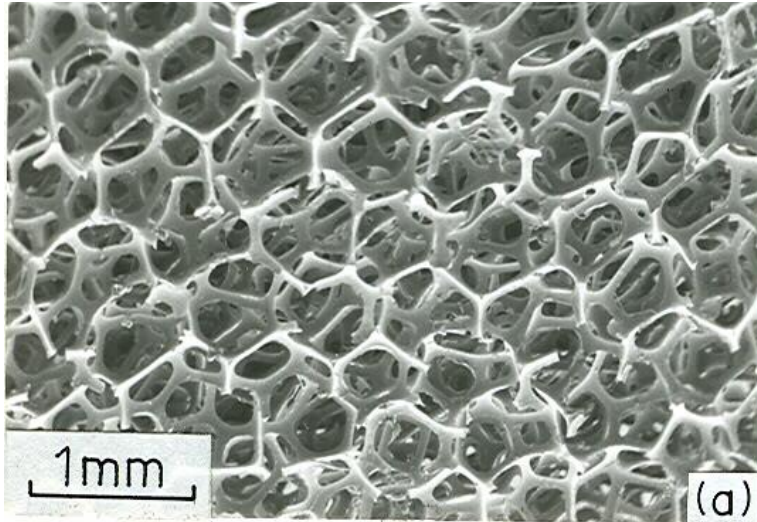
➤ volatilizzazione dei gas prodotti durante la polimerizzazione esotermica

isocianato + H₂O → CO₂

➤ espansione, a seguito di riduzione di Pressione, del gas disciolto nel polimero

Additivi – Espandenti

Morfologie diverse a seconda delle modalità di schiumatura



Schiuma **a celle aperte** - PU



Schiuma **a celle chiuse** – PS («*polistirolo*»),
meglio EPS)

Additivi – Ritardanti di fiamma

- I polimeri sono materiali organici quindi molto infiammabili
- **LOI = Limiting Oxygen Index (indice di ossigeno)**. Frazione minima di ossigeno, in miscela con l'azoto, che supporterà la combustione (norme della serie ISO 4589 oppure ASTM D2863).
- Aria contiene il 21% vol O₂ ⇒ polimeri con **LOI > 0,21 sono autoestinguenti.**

Additivi – Ritardanti di fiamma

ISO 4589-2:2017(E)

Annex D (informative)

Results obtained by interlaboratory trials on type VI specimens

[Table D.1](#) gives the results of an interlaboratory trial conducted in 1993. The precision data were developed by nine laboratories on eight materials using type VI specimens and two replicates of each. The performance of all test equipment was checked with 3 mm-thick PMMA in accordance with [Annex A](#) prior to conducting this trial. The results were analysed using ISO 5725:1986.

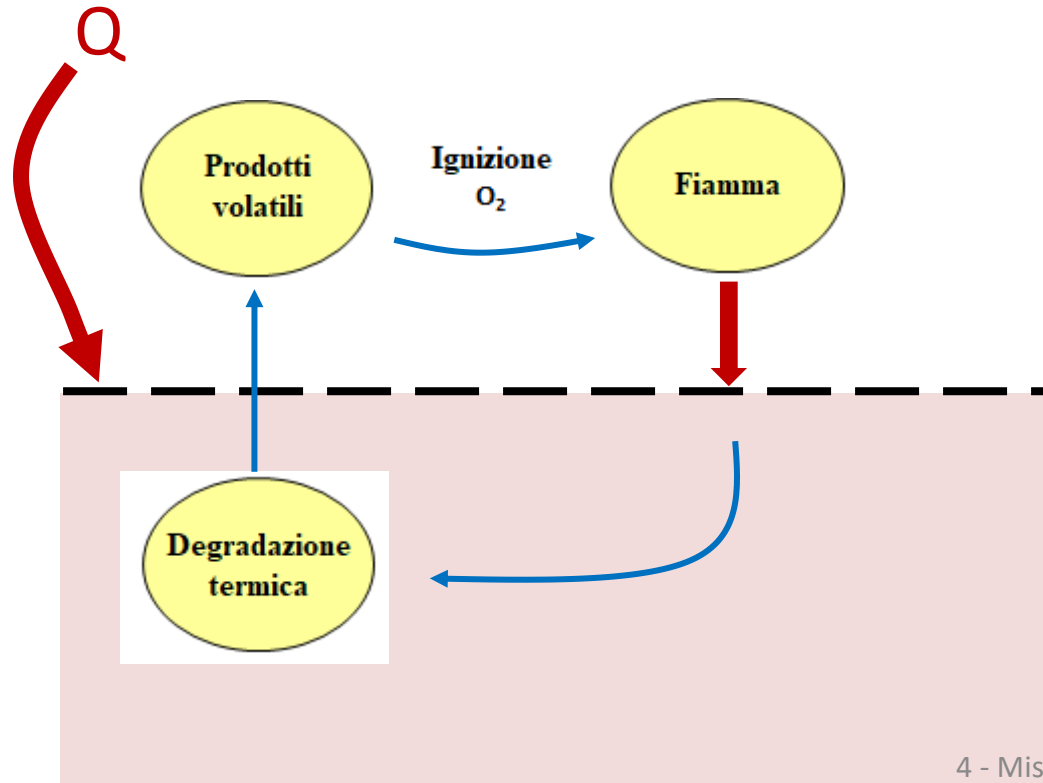
Table D.1 — Precision data

| Material | Thickness mm | Average OI % | Repeatability, <i>r</i> % | Reproducibility, <i>R</i> % |
|--------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|
| PP | 0,030 | 18,2 | 0,5 | 1,3 |
| PET | 0,025 | 22,0 | 0,6 | 3,7 |
| PA-6 | 0,025 | 23,7 | 0,4 | 2,5 |
| PE-LD | 0,028 | 17,7 | 0,5 | 1,0 |
| PVDC-P | 0,013 (2 layers) | 68,4 | 0,5 | 12,6 |
| PVC-P | 0,013 (2 layers) | 26,9 | 0,5 | 2,0 |
| PI | 0,025 | 59,3 | 0,5 | 2,2 |
| PA-15/PE-LD multifilm | 0,080 | 18,2 | 0,4 | 0,8 |

Additivi – Ritardanti di fiamma

Combustione nei materiali polimerici:

1. Riscaldamento
2. Degradazione termica
3. Ignizione
4. Sviluppo fiamma



Azioni prodotti dai ritardanti di fiamma:

1. Raffreddamento: del polimero e dei gas mediante decomposizione endotermica.
2. Formazione di un residuo carbonioso (char) che rallenta la degradazione termica del polimero
3. Diluizione: alcuni additivi si decompongono in gas incombustibili che abbassano la concentrazione di sostanze volatili combustibili.
4. Reazioni in fase gas: si generano reazioni in fase gassosa tali da interrompere o modificare le normali reazioni di combustione.

Additivi – Ritardanti di fiamma

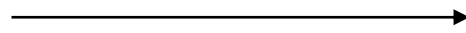
Requisiti dei ritardanti di fiamma:

- effetto ritardante durevole
- massima resa con piccola aggiunta
- costo basso
- **non corrosivo**
- non alterare le proprietà del polimero
- stabilità termica alle temperature di processo
- nessuna reazione con il polimero
- **non dare aumento di tossicità dei prodotti di combustione**
- **nessun aumento di fumi**

Additivi – Ritardanti di fiamma

Esempi

- Idrossidi metallici



MOH >40%peso

- Composti alogenati (Cl e Br): neutralizzano radicali liberi e creano *char*.
- Composti bromurati + triossido di antimonio: ostacolano l'ossidazione.
- Composti a base fosforo: creano *char*.
- Per ovviare al rilascio di fumi tossici → nanocompositi a base di argille lamellari (idrotalcite).

Additivi – Ritardanti di fiamma

Argille lamellari

per ottenere nano compositi si devono separare gli strati, allargando i canali interstrato

intercalando molecole polimeriche

PROBLEMA: i canali sono idrofili !

i polimeri sono idrofobi !



Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa **1 nm** - le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron. Le lamine si organizzano a formare pile con un regolare “gap di Van der Waals” chiamato **interstrato** o galleria

