

Comportamento al fuoco dei materiali polimerici

Giulio Malucelli

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
Viale Teresa Michel 5, 15121-Alessandria
giulio.malucelli@polito.it

1. Introduzione

Oggi, le materie plastiche e i tessuti hanno assunto un'estrema importanza nella vita quotidiana: il loro impiego è diventato quasi insostituibile. D'altro canto, uno dei problemi più importanti nasce dal fatto che la maggior parte dei polimeri su cui si basano materie plastiche e tessuti sono organici e pertanto infiammabili. Solo nel regno Unito si osservano circa 800-900 decessi nonché più di 15000 incidenti all'anno dovuti al fuoco. Buona parte dei decessi è causata dall'inalazione dei fumi e dei gas tossici originatisi dalla combustione (tra tutti l'inalazione del CO rappresenta la causa più comune), mentre gli incidenti sono generalmente imputabili all'esposizione al calore che si sviluppa durante l'incendio. In aggiunta, i costi annuali relativi al danneggiamento di palazzi e alla perdita di beni materiali variano tra circa 0.5 e 1 miliardo di sterline.

In questa situazione diventa di estrema importanza il poter modificare il comportamento alla fiamma dei materiali polimerici, in modo da renderli più resistenti alla fiamma e pertanto utilizzabili in condizioni più sicure.

Il presente capitolo si propone di fornire una descrizione il più possibile esaustiva del comportamento alla fiamma dei polimeri, delle tecniche che permettono di valutare tale comportamento su scala di laboratorio e infine dei metodi che sono stati e sono attualmente sfruttati per migliorare la resistenza al fuoco di materie plastiche (e tessuti). Riguardo a questi ultimi, sarà presentato un breve excursus sui cosiddetti ritardanti di fiamma (*flame retardants*) e sul loro impiego in diversi sistemi polimerici.

1.1 I processi di combustione dei polimeri

I polimeri sia naturali che di sintesi, quando esposti a una sorgente di calore di sufficiente entità, tendono a degradare e si decompongono dando origine a composti volatili infiammabili. Questi si mischiano con l'aria circostante e, se la temperatura è sufficientemente elevata, innescano la fiamma. In Tabella 1 sono mostrati valori di temperatura di decomposizione e di innesco per un certo numero di polimeri di uso comune.

L'innesco può avvenire in maniera spontanea (autoinnesco, *autoignition*) o a causa della presenza di una sorgente esterna come una scintilla o una fiamma (*flash ignition*).

Come schematizzato in Figura 1, se il calore sviluppato dalla fiamma che si è innescata è sufficiente a mantenere la velocità di decomposizione del polimero al di sopra di quella necessaria per mantenere la concentrazione di prodotti volatili combustibili all'interno dei limiti di infiammabilità del sistema considerato, si ottiene un ciclo di combustione che si autosostiene.

Tabella 1 - Temperature di decomposizione e di innesco (*) e calori di combustione relativi ad alcuni termoplastici di impiego comune e alla cellulosa (cotone)

Polymer	Decomposition range (°C)	Flash ignition T (°C)	Autoignition T (°C)	ΔH_c (kJ/kg)
LDPE	340-440	340	350	46.5
PP	330-410	350-370	390-410	46.0
PS	300-400	345-360	490	42.0
PVC (rigid)	200-300	390	455	20.0
PMMA	170-300	300	450	26.0
Cellulose (cotton)	280-380	210	400	17.0

* secondo norma ASTM D1929

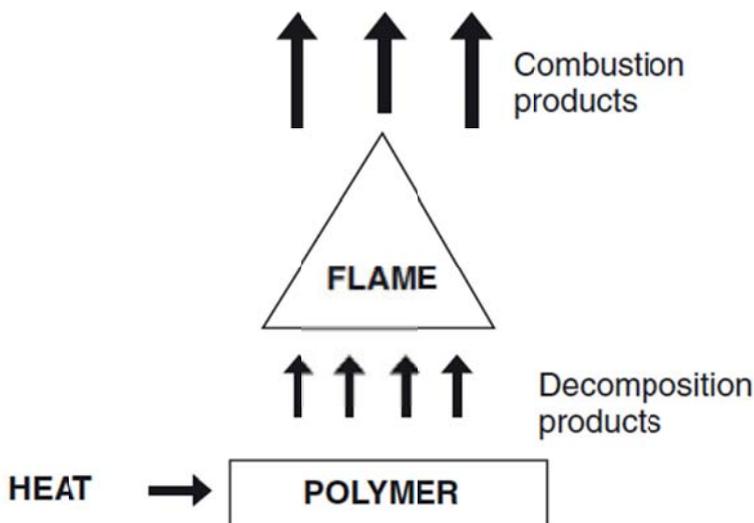


Figura 1 - Rappresentazione schematica dei processi di combustione di un polimero

1.2 La fiamma

Molto semplicemente, la fiamma è il risultato di un processo di combustione in fase gassosa. Ne esistono di due tipologie: anzitutto una fiamma di “premiscelazione” nella quale il combustibile gassoso e l’ossigeno sono già miscelati prima che avvenga la combustione. Questo succede per esempio nel bruciatore del bunsen da laboratorio e nelle fiamme gas/aria dei fornelli da cucina. Un secondo tipo di fiamma è quella di “diffusione”, chiamata in questo modo perché l’ossigeno necessario per la combustione diffonde dall’atmosfera circostante nella miscela gassosa: l’esempio più noto è quello di una candela, mostrato in Figura 2. La cera fusa dal calore radiante della fiamma migra sullo stoppino per capillarità e pirolicizza sulla superficie di questo a temperature comprese tra 600 e 800°C. I prodotti

gassosi di pirolisi rimangono nella parte più interna della fiamma, ma possono anche raggiungere il mantello esterno della fiamma stessa. La parte più interna della fiamma è in difetto di ossigeno e pertanto risulta essere in condizioni riducenti. I frammenti di idrocarburi che si originano dalla reazione di pirolisi si spostano nelle zone dove la temperatura è prossima a 1000°C. In queste condizioni si hanno delle reazioni di ciclizzazione e di formazione di prodotti aromatici che generano particelle carboniose, le quali sono ulteriormente trasportate e diventano incandescenti, provocando fenomeni di luminescenza nella fiamma. Dette particelle reagiscono quindi con l'acqua per dare origine a CO.

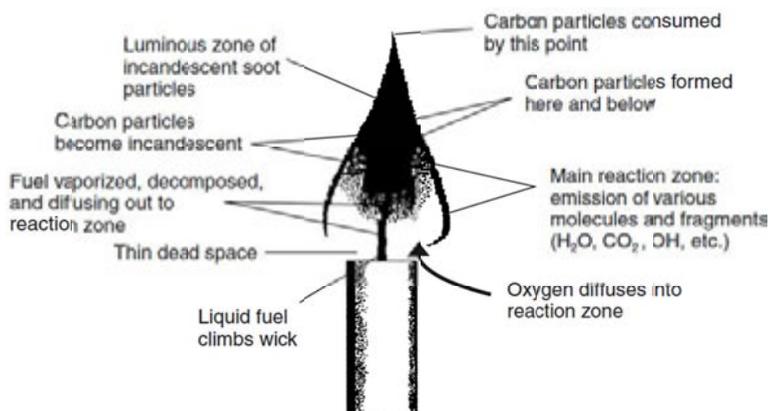


Figura 2 - Processi principali che avvengono in ogni zona della fiamma di una candela

I prodotti gassosi di pirolisi sono trasportati verso la parte esterna e incontrano l'ossigeno che sta diffondendo verso l'interno: in questo modo, alla temperatura di circa 1400°C, si originano radicali liberi che contengono ossigeno ad alta energia e pertanto mantengono la combustione. Se il processo descritto non è arrestato ed è disponibile una quantità sufficiente di ossigeno, i prodotti finali di combustione sono CO₂ e acqua.

I processi che alimentano la combustione delle materie plastiche sono, in teoria, simili a quelli ora descritti per la fiamma di una candela. D'altra parte, prima di discutere questi processi occorre dare alcune definizioni.

La combustione è una reazione esotermica che si mantiene grazie al calore e ai radicali prodotti all'interno del sistema interessato dalla reazione. Supposto che la produzione di radicali e il calore disponibile eccedano l'energia richiesta per la combustione, questa procede a velocità crescente fino a quando non avviene un'esplosione. Se l'energia fornita è costante e pari a quella richiesta, si stabilisce un equilibrio stazionario. Al contrario, quando l'energia disponibile è inferiore a quella necessaria per mantenere questo regime stazionario, la velocità di combustione diminuisce man mano, fino a che la fiamma si estingue. I radicali, l'ossigeno e il calore necessari per sostenere la combustione possono raggiungere il sito di reazione mediante diversi meccanismi di trasporto:

Trasferimento di materia

- Dovuto a flusso turbolento
- Dovuto a gradienti di concentrazione (diffusione molecolare)
- Dovuto a gradienti di temperatura (diffusione termica)

Trasferimento di energia

- Dovuto a gradienti di temperatura (conduzione termica)
- Dovuto a irraggiamento.

Com'è stato precedentemente accennato, una fiamma è il risultato di un processo di combustione che avviene in fase gassosa. D'altra parte sono noti fenomeni di combustione che coinvolgono contemporaneamente fasi solide e fase gassosa: infatti, se la temperatura di pirolisi di un solido è maggiore di quella di combustione, la combustione avviene direttamente sulla superficie del solido. In particolare, a basse temperature e in presenza di una quantità sufficiente di ossigeno, possono avvenire fenomeni di incandescenza: in altre parole, si osserva una combustione senza fiamma. Inoltre, quando la quantità di ossigeno è insufficiente, si osserva una combustione lenta senza fiamma e senza fenomeni di incandescenza (*smouldering*).

1.3 Combustione dei materiali polimerici

La combustione di un polimero è un processo complesso che coinvolge molte fasi e può essere descritto in modo sostanzialmente qualitativo. In Figura 3 ne è riportato uno schema:

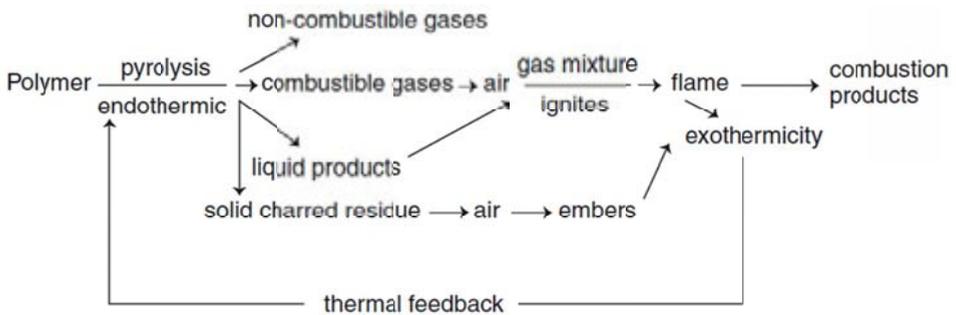


Figura 3 - Rappresentazione schematica dei diversi processi coinvolti nella combustione di un polimero

Tre sono le fasi necessarie per iniziare la combustione di un materiale polimerico: riscaldamento, decomposizione termica (o pirolisi) e innesco: quest'ultima fase è generalmente causata dalla presenza di una sorgente esterna di calore quale una fiamma o una scintilla o, se la temperatura è sufficientemente elevata, può avvenire spontaneamente. La temperatura di un polimero allo stato solido può essere incrementata sia grazie a una sorgente di calore esterna che dal ritorno termico (*thermal feedback*), come indicato in Figura 3. Durante l'esposizione iniziale al calore, i polimeri termoplastici, che hanno una struttura lineare o ramificata, rammolliscono (amorfi a $T > T_g$) o fondono (semi-cristallini a $T > T_f$) e iniziano a scorrere; al contrario, i termoindurenti hanno una struttura a reticolo tridimensionale che ne impedisce la fusione e quindi lo scorrimento. Un'ulteriore quantità di calore provoca, per entrambe le tipologie di polimeri, fenomeni di pirolisi, dando vita a specie molecolari più piccole e pertanto volatili: nei termoindurenti questi fenomeni avvengono a temperature più elevate rispetto ai termoplastici, proprio a causa della diversa struttura. Essendo la maggior parte delle materie plastiche di tipo organico, anche i prodotti di decomposizione lo saranno e pertanto risulteranno infiammabili: sono proprio queste

specie che forniscono il combustibile necessario per sostenere la fiamma. Di conseguenza il meccanismo di combustione di un polimero deve coinvolgere un contributo sia della fase condensata come della fase gassosa.

La pirolisi è un processo endotermico che richiede la presenza di un'energia confrontabile con le energie di dissociazione dei legami che devono subire rottura (in genere comprese tra 200 e 400 kJ/mol), tenendo anche conto dell'energia di attivazione del processo. Poiché ciascun singolo polimero ha una specifica struttura, gli intervalli di temperatura di decomposizione potranno variare entro certi limiti; questi limiti potranno ulteriormente subire variazioni quando il polimero è mescolato con diversi additivi e successivamente processato allo scopo di trasformarsi in un materiale plastico.

1.3.1 Innesco

È stato detto che i prodotti infiammabili sono originati dalla decomposizione del polimero/materiale plastico, in combinazione con l'ossigeno che proviene dall'ambiente circostante. Quando questa miscela raggiunge il limite inferiore di infiammabilità, si innesca grazie alla presenza di una scintilla o di una fiamma esterna ("flash ignition"), oppure si autoinnesca se la temperatura supera quella di autoaccensione ("autoignition"). L'innescò dipende da diverse variabili, quali la disponibilità di ossigeno, la temperatura e le caratteristiche chimico-fisiche del polimero/materiale plastico. Una volta innescato, il processo di combustione è endotermico e pertanto, se si sviluppa un'energia sufficiente, si supererà l'endotermicità propria del processo di pirolisi. In questo modo può iniziare la fase di propagazione della fiamma.

1.3.2 Propagazione di fiamma

Il calore generato dal processo di combustione sostiene la pirolisi del polimero, definendo il ciclo schematizzato in Figura 3. La velocità di pirolisi aumenta determinando la messa a disposizione di una crescente quantità di combustibile per la fiamma che quindi inizia a propagarsi sulla superficie del polimero, come mostrato in Figura 4.

Come nel caso di una candela, la temperatura della superficie del polimero (500°C) è più bassa di quella di propagazione della fiamma e dell'estremità di quest'ultima, dove avviene la reazione con l'ossigeno (1200°C). L'entità di propagazione della fiamma dipende anche dal calore di combustione del polimero (Tabella 1): in particolare, maggiore è il calore di combustione maggiore è la quantità di calore liberato all'interno della fiamma per sostenere il ciclo di combustione. Si deve osservare però che non esiste una correlazione diretta tra calore di combustione e infiammabilità di un polimero: per esempio, il cotone, che ha un basso calore di combustione (17.0 kJ/kg), è estremamente infiammabile.

In concomitanza con le reazioni estremamente rapide che avvengono in fase gassosa e sono controllate dalle fiamme che si propagano, si osservano anche reazioni più lente che dipendono dalla quantità di ossigeno presente nel sistema e danno origine a fumi e particelle carboniose. Alcune possono avvenire in fase condensata, dando origine a fenomeni di incandescenza.

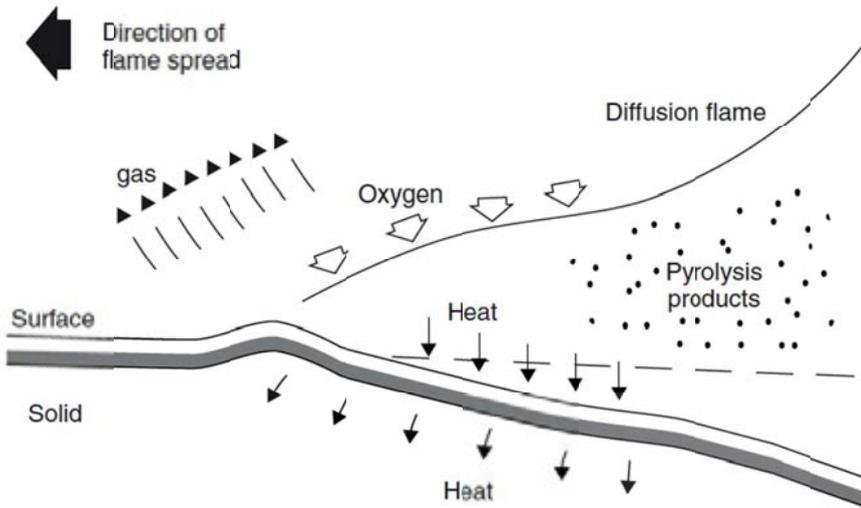


Figura 4 - Rappresentazione schematica della propagazione di fiamma

1.3.3 Ritardo alla propagazione di fiamma

Uno dei maggiori interessi per le industrie produttrici di materie plastiche o di tessuti non è tanto rivolto al fatto che i loro prodotti brucino, quanto ai modi possibili per renderli meno facilmente innescabili e, nel caso in cui siano innescati, possano essere “ritardati alla fiamma”, ovvero brucino in modo meno efficace. I ritardanti di fiamma agiscono interrompendo il ciclo di combustione riportato in Figura 5 e pertanto estinguono la fiamma o diminuiscono la velocità di combustione mediante diversi modi:

- Riducendo il calore sviluppato al di sotto di quello richiesto per sostenere la combustione
- Modificando il processo di pirolisi in modo da ridurre la quantità di gas infiammabili e favorendo la formazione di un residuo carbonioso (*char*) meno infiammabile e più stabile che agisce anche da barriera fisica tra polimero e fiamma
- Isolando la fiamma dal rifornimento di ossigeno/aria
- Introducendo nelle formulazioni delle materie plastiche degli additivi in grado di rilasciare atomi di cloro o bromo quando il polimero è riscaldato intorno alla sua temperatura di innesco
- Riducendo il flusso di calore che ritorna al polimero e pertanto prevenendo o limitando ulteriori fenomeni di pirolisi: questo può essere ottenuto introducendo nella formulazione un dissipatore di calore – come $Al(OH)_3$ – che si decompone endotermicamente, oppure facendo in modo che si formi un rivestimento protettivo (a base di *char* o impiegando un sistema intumescente) quando il polimero è esposto al fuoco
- Sviluppando sistemi polimerici intrinsecamente ritardati alla fiamma.

La maggior parte dei ritardanti di fiamma attualmente in uso è stata sviluppata mediante un approccio del tutto empirico. L'attuale interesse in una migliore comprensione dei processi di combustione e delle interazioni tra polimero e ritardante di fiamma è dovuto alla necessità di sviluppare sistemi ritardanti di fiamma a basso impatto ambientale e con elevate prestazioni.

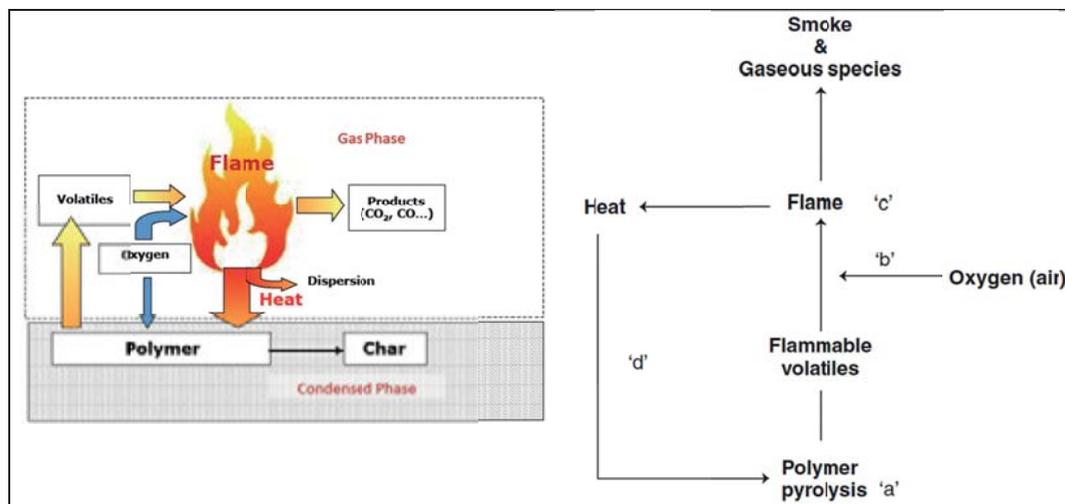


Figura 5 - Rappresentazioni schematiche del ciclo di combustione di un polimero: a-d rappresentano modi potenziali di azione di un ritardante di fiamma

1.4 Processi in fase condensata

A seguito di esposizione a una sorgente di calore o a una fiamma, la temperatura della superficie di un polimero può aumentare fino a raggiungere un valore tale da comprometterne la struttura, rilasciando nel contempo prodotti volatili. Questi fenomeni sono anche influenzati da alcune proprietà fisiche del polimero quali conduttività termica, capacità termica e capacità, durante la fusione/rammollimento, di allontanarsi dalla sorgente di innesco. Inoltre, come spiegato più avanti, alcuni polimeri durante la degradazione sono in grado di formare char. Pertanto, il comportamento di un polimero in un incendio è il risultato di una combinazione di diversi processi chimici e fisici che si originano in fase condensata. Le cinetiche di questi processi sono strettamente legate alla temperatura e tra loro dipendenti.

La formazione di char rappresenta probabilmente il meccanismo in fase condensata più importante per poter modificare il processo di combustione: il residuo carbonioso agisce infatti come barriera efficace al calore e al flusso di materia (limita cioè la migrazione dei prodotti volatili di decomposizione dal polimero verso l'atmosfera e dell'ossigeno dall'atmosfera verso il polimero) e, poiché agisce come stabilizzante del carbonio contenuto nel polimero, previene o limita la conversione a prodotti gassosi combustibili. L'efficacia protettiva del char dipende in modo significativo dalla sua struttura fisica e dalla composizione; inoltre, la capacità del char di ritardare l'innesco può essere correlata con la sua velocità di formazione in relazione agli altri processi di degradazione concomitanti, con particolare riferimento al rilascio di prodotti volatili combustibili. Alcuni polimeri come il

policarbonato, le novolacche e il polifenilenoossido bruciano dando origine a un char piuttosto stabile e pertanto sono detti “char formers”; altri polimeri quali polimetilmetacrilato, politene ad alta densità e polistirene antiurto non sono in grado, durante i processi di combustione, di formare char. Si deve osservare che, a differenza della grafite pura che è molto stabile al calore e all’ossidazione, i residui carboniosi originatisi dalla combustione dei polimeri non lo sono; questi ultimi, d’altra parte, pur essendo più ricchi in carbonio rispetto ai polimeri da cui derivano, sono raramente costituiti da solo carbonio. Per esempio il char che si forma nella combustione di un policarbonato da bisfenolo A è costituito dal 90% di carbonio, 3% di idrogeno e 7% in peso di azoto.

L’influenza della struttura fisica del char sulle proprietà di ritardo alla fiamma è strettamente correlata alla definizione di char ideale e non ideale (Figura 6): il primo è formato da una struttura coesa a celle chiuse contenente sacche di gas. Questo si realizza quando le bolle dei prodotti volatili di degradazione rimangono intrappolate all’interno del polimero fuso che si sta rigonfiando e ispessendo e che, alla fine, dà origine, per solidificazione, a una struttura a nido d’ape, capace di impedire il flusso dei gas verso la fiamma e di formare un gradiente termico sufficiente per mantenere il polimero sotto la sua temperatura di decomposizione. La struttura del char non ideale non è formata da celle chiuse, ma da canali che possono essere percorsi dai prodotti di decomposizione o dal polimero fuso. I fattori che influenzano il tipo di char che si forma includono la viscosità del fuso, la tensione superficiale all’interfaccia polimero fuso-gas, la cinetica di formazione dei prodotti gassosi e di formazione di legami trasversali tra le catene polimeriche.

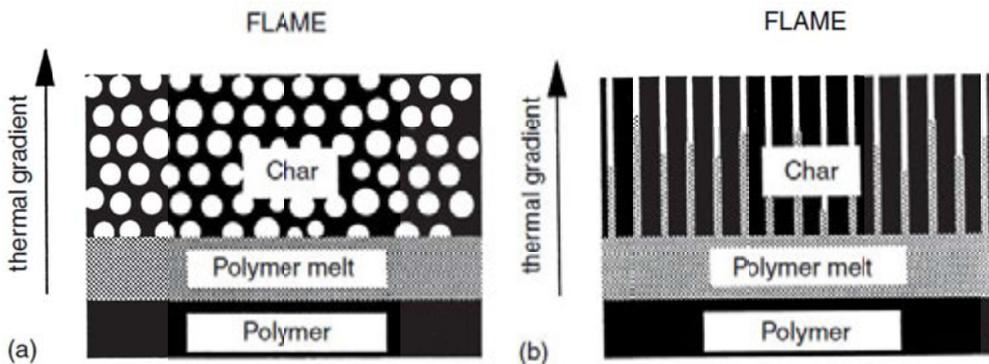


Figura 6 - Tipologie di char: (a) struttura ideale, (b) struttura non ideale

1.5 Fumi di combustione

Il termine *fumo* ha purtroppo una definizione non molto chiara: in genere rappresenta una dispersione gassosa di particelle, individualmente non visibili, ma che dà origine a un sistema opaco dal punto di vista ottico, a causa di fenomeni di scattering e/o di assorbimento della luce visibile. Occorre fare una distinzione tra gas di combustione e fumo, dal momento che i due hanno effetti diversi, sono misurati con metodi differenti e hanno una diversa importanza negli incendi.

Tra i gas di combustione, sicuramente il più importante è il CO; esistono comunque altri gas tossici che si possono formare durante gli incendi, quali cianuro di idrogeno, ossidi di azoto, cloruro di idrogeno, ossidi di zolfo.

Il fumo che si forma durante la combustione dei polimeri è generalmente il risultato di una combustione incompleta, causata da una cattiva miscelazione combustibile/comburente: mediante diverse tecniche analitiche, quali per esempio gas cromatografia e spettroscopia di massa si è dimostrato che, all'interno di una fiamma, gli idrocarburi insaturi che si formano per cracking termico del combustibile polimerizzano e sono oggetto di reazioni di deidrogenazione, dando origine alla formazione di carbonio e particolato. Come schematizzato in Figura 7, la presenza di una sorgente di calore sufficientemente intensa causa la pirolisi del polimero, che si rompe in frammenti a basso peso molecolare: questi diffondono dalla fase solida alla fase gas, dove formano il fumo che si osserva in assenza della fiamma. In corrispondenza di elevate velocità di riscaldamento e in presenza di innesco, questi frammenti sono in grado di alimentare la fiamma.

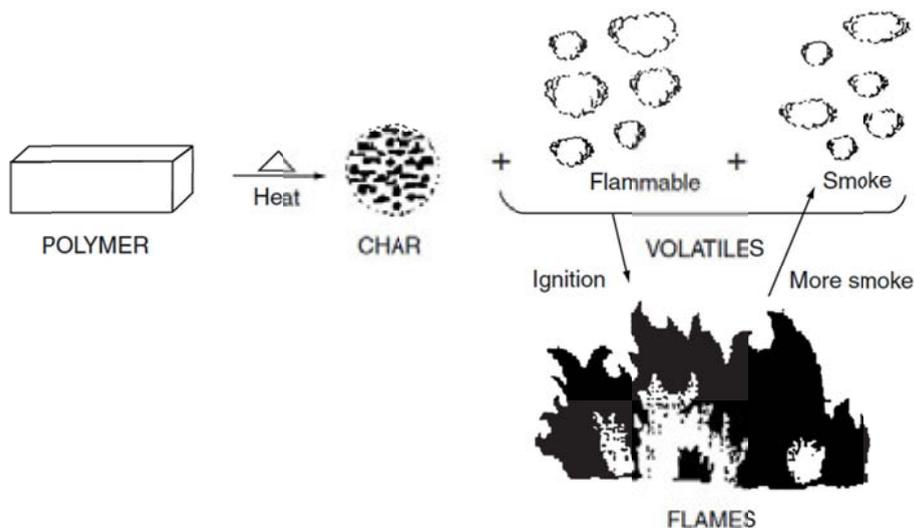


Figura 7 - Pirolisi, combustione e formazione di fumo

La formazione di fumi durante una combustione non è una proprietà intrinseca di un materiale polimerico come invece lo sono i calori di combustione, le temperature di fusione o le densità. Il livello di fumi realmente misurato in un test dipende sia dalle condizioni di combustione (flusso di calore, geometria del campione, presenza o meno di fiamma, approvvigionamento di ossigeno), sia dalle condizioni adottate durante la misura (temperatura, volume della camera di misura, ventilazione, ...). Di conseguenza non è possibile utilizzare un test specifico o perfino un set di misure di generazione di fumi impiegando diversi tipi di test per poter definire in modo completo il comportamento dei fumi stessi in un incendio. Esaminando i test più comuni per la valutazione dei fumi si osserva che si utilizzano generalmente due tipologie di misura: misure ottiche (attenuazione della luce) e misure di peso (valutazione della massa dei fumi). Le prime sono le più comuni e comprendono la camera NBS (Figura 8a) e quella Rohm and Haas XP-2 (valutazione della densità ottica dei fumi, Figura 8b); tra le seconde si può ricordare la camera Arapahoe (che determina il particolato raccolto su di un filtro in vetro). La più "recente" innovazione è rappresentata dal cono calorimetro a consumo di ossigeno (Figura 8c), nato per misurare la velocità di rilascio del calore e altri parametri termici di combustione, ma modificato opportunamente in modo da poter determinare la velocità di rilascio dei fumi e di produzione di particolato, nonché le concentrazioni di CO e CO₂.

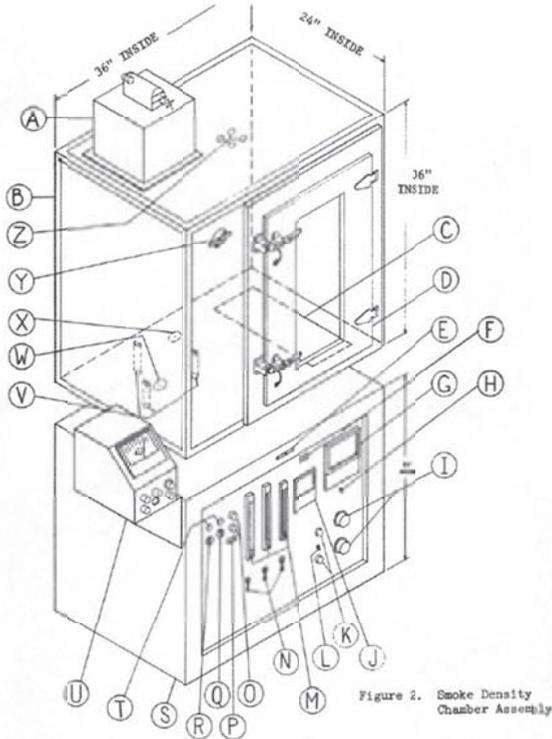


Figure 2. Smoke Density Chamber Assembly

- | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| A - Phototube Enclosure | J - Voltmeter (furnace) | S - Support Frame |
| B - Chamber | K - Fuse Holders | T - Indicating lamps |
| C - Blowout Panel | L - Furnace Heater Switch | U - Photometer Readout |
| D - Hinged Door with Window | M - Gas & Air Flowmeters | V - Rods |
| E - Exhaust Vent Control | N - Gas & Air Shutoff Valves | W - Glass Window |
| F - Radiometer Output Jack | O - Light Intensity controls | X - Exhaust Vent |
| G - Temperature (Wall) Indicator | P - Light Voltage Measuring Jack | Y - Inlet Vent |
| H - Temperature Indicator Switch | Q - Light Source Switch | Z - Access ports |
| I - Autotransformers | R - Line Switch | |

Figure 8a - Camera NBS

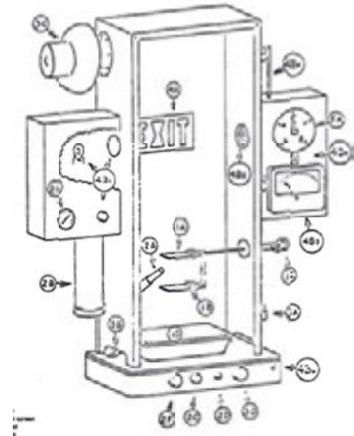


Figure 8b - Camera Rohm and Haas XP2

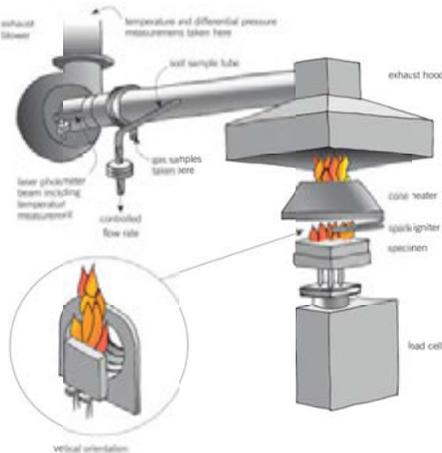


Figure 8c - Cono calorimetrico a consumo di ossigeno

La struttura di un polimero influenza sia l'infiammabilità sia la formazione di fumi: in particolare i polimeri con uno scheletro alifatico o alifatico/ossigenato tendono a generare pochi fumi durante la combustione a differenza di quelli polienici e quelli di natura aromatica. Due sono le eccezioni alla regola ora descritta: il polivinilcloruro e il polivinilidencloruro. Nel primo le reazioni di deidroalogenazione che avvengono durante la combustione danno origine a una struttura polienica che tende a ciclizzare formando prodotti aromatici. Il polivinilidencloruro mostra la tendenza a formare più char e dà origine a prodotti volatili di pirolisi diversi e in quantità limitata: la formazione di char pertanto contrasta la generazione di prodotti di pirolisi infiammabili e riduce la formazione dei fumi. In generale si può quindi affermare che:

- i polimeri aromatici e i polieni hanno maggior tendenza a produrre fumi rispetto a quelli alifatici o contenenti ossigeno;
- i polimeri che contengono anelli aromatici in catena principale hanno minor tendenza a ridurre la formazione dei fumi rispetto ai polimeri con anelli aromatici in catena laterale;
- la presenza di strutture altamente alogenate determina una bassa tendenza alla formazione di fumi, a differenza di quanto si osserva per livelli bassi o medi di alogenazione;
- il quantitativo di fumi prodotti è strettamente correlato con le tipologie di prodotti combustibili formati durante la degradazione del polimero e dal suo grado di stabilità termica.

Come è già stato detto in precedenza, la combustione di un materiale polimerico coinvolge diversi processi di tipo fisico e chimico che avvengono in fasi differenti. Pertanto, è possibile modificare i polimeri e le loro formulazioni in modo da ottenere una riduzione significativa dei fumi durante la combustione: sono stati messi a punto diversi sistemi, che includono l'aggiunta di fillers o additivi, l'impiego di trattamenti superficiali e la modificazione strutturale degli stessi polimeri. Alcune reazioni chimiche che avvengono durante i processi di combustione possono influenzare la generazione di fumi. In particolare:

Fase gas:

- Ossidazione e nucleazione impedita del particolato
- Flocculazione del particolato
- Diluizione del combustibile
- Modificazione del tipo e della composizione dei prodotti di pirolisi
- Modificazione delle temperature di fiamma

Fasi solide e liquide:

- Diluizione della quantità di polimero combustibile
- Dissipazione del calore
- Isolamento superficiale e protezione del substrato polimerico
- Promozione della formazione di char
- Modifica delle reazioni di pirolisi e del flusso energetico
- Diminuzione della velocità di combustione della massa polimerica

1.6 Soppressori di fumo

1.6.1 Fillers

I fillers sono composti non polimerici impiegati generalmente a concentrazioni superiori al 20% in peso nel polimero (spesso fino al 40% in peso). Possono essere classificati in due diverse tipologie: soppressori di fiamma inerti e attivi. I primi diminuiscono il quantitativo di fumi prodotto da una data massa o un dato volume di materiale polimerico semplicemente per diluizione, ovvero riducendo la quantità di substrato combustibile presente e anche assorbendo parte del calore di combustione, in modo da diminuire la velocità di combustione. Tra questi si possono ricordare la silice, le argille, il carbonato di calcio, il nerofumo. Occorre notare che un filler può comportarsi, in un determinato polimero, come inerte ma può essere attivo in un altro: per esempio, il carbonato di calcio spesso rimane tal quale durante la combustione del polipropilene (comportamento da inerte), ma può reagire con il cloruro di idrogeno che si forma durante la combustione dei polimeri clorurati. Se non sono presenti in elevate concentrazioni, i fillers inerti non sono generalmente in grado di migliorare in modo significativo il comportamento alla fiamma dei polimeri.

I fillers attivi, assorbendo calore e diluendo la quantità di substrato combustibile presente, si comportano in modo simile a quelli inerti, ma riescono, a differenza di questi ultimi, ad assorbire più calore per unità di peso attraverso processi endotermici specifici. Gas quali vapor d'acqua, CO₂ o ammoniacca, che si formano durante il riscaldamento possono anche diluire i prodotti combustibili volatili e modificare le reazioni che avvengono nella fiamma. Attualmente sono impiegati come fillers attivi l'idrossido di magnesio, il carbonato monobasico di magnesio, l'idrossido di magnesio e il talco. In tutte queste sostanze, l'acqua di idratazione e/o l'anidride carbonica sono rilasciate a temperature molto prossime a quelle di decomposizione del polimero, dando origine a effetti sia di ritardo alla fiamma che di soppressione dei fumi.

Occorre infine notare che, dal punto di vista generale, l'aggiunta di fillers come soppressori di fumo può avere degli effetti molto negativi sulle proprietà fisico-meccaniche delle matrici polimeriche: per esempio i copolimeri ABS mostrano una forte riduzione della resistenza all'impatto a causa della loro presenza.

1.6.2 Additivi

Gli additivi sono composti non polimerici impiegati generalmente in concentrazioni al di sotto del 20% in peso nelle matrici polimeriche. Sicuramente la classe di additivi più impiegata come soppressori di fumo è quella dei composti a base di metalli (principalmente ossidi e idrossidi) nel PVC e in altri polimeri alogenati. Esistono comunque anche additivi non metallici, di uso più limitato, quali acidi dicarbossilici, zolfo, plasticizzanti e tensioattivi diversi. Di seguito è riportata una breve descrizione:

Composti a base di antimonio: gli ossidi di antimonio (Sb₂O₃ e Sb₂O₅) sono ampiamente usati come ritardanti di fiamma in polimeri alogenati (come il PVC). Il loro comportamento come soppressori di fumo è alquanto variabile: sembra che l'ossido di antimonio (V) sia più efficace rispetto all'ossido di antimonio (III).

Composti a base ferro: il ferrocene (ferro diciticlopentadienile) è stato uno dei primi additivi utilizzati sia come ritardanti di fiamma che come soppressori di fumo. L'ossido monobasico di ferro (III), FeOOH è un composto molto efficace dal punto di vista della riduzione dei fumi in polimeri quali il PVC, l'ABS e il PVC clorurato. Sembra che la sua azione sia dovuta al composto FeOCl – che si origina dalla reazione dell'FeOOH con HCl a basse temperature – ed è efficace sia nella formazione di char, sia nella soppressione di fumo.

Composti a base di molibdeno: sono stati utilizzati in passato come ritardanti di fiamma; è stato dimostrato che la sostituzione parziale di Sb₂O₃ con MoO₃ può migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma e di soppressione dei fumi in matrici di PVC.

Composti a base di zinco: si sono rivelati soppressori di fumo efficaci in polimeri clorurati, quando impiegati in concentrazioni minori o uguali a 1 phr.

Sistemi a base di miscele: la compresenza di 2 o più ossidi metallici in una matrice polimerica ha dimostrato forti effetti in termini di soppressione di fumo. Per esempio, la combinazione degli ossidi di zinco e di molibdeno si è rivelata molto utile per il PVC; inoltre, l'impiego di una miscela di FeOOH e di Sb₂O₃ e Sb₂O₅ ha notevolmente migliorato le proprietà di ritardo alla fiamma e di soppressione dei fumi in sistemi quali PVC, PVC clorurato e loro miscele con ABS.

1.7 Ritardanti di fiamma a base fosforo

Le notevoli implicazioni ambientali che hanno riguardato i ritardanti di fiamma alogenati hanno spinto la ricerca accademica e industriale verso lo sviluppo di prodotti più "green", a base di sostanze esenti da alogeni. Sono stati pertanto sviluppati numerosi composti contenenti fosforo, che hanno mostrato un'efficienza generalmente inferiore rispetto a quella dei sistemi alogenati, ma sicuramente minore tossicità.

I prodotti a base fosforo hanno composizione e struttura alquanto variabili: sono classificabili in prodotti inorganici (quali per esempio il fosforo rosso e il polifosfato di ammonio) e organo-composti a struttura anche complessa (quali per esempio fosfati alchilici e arilici, fosfonati, fosfinossidi, ...).

Il loro meccanismo di azione è da mettere in relazione al loro comportamento termico: se il prodotto contenente fosforo rimane in fase condensata durante la combustione del polimero, generalmente si trasforma in acido fosforico/polifosforico che favorisce la formazione di char, attraverso una modificazione del meccanismo di degradazione del polimero: per esempio, se applicato su tessuti cellulosici (cotone, lino, ...), favorisce la disidratazione delle fibre e promuove la formazione del char, a discapito della formazione di prodotti volatili combustibili che alimentano la fiamma. Quando invece il prodotto fosforato passa in fase gas (per esempio mediante evaporazione, se si tratta di un composto a basso peso molecolare, o per decomposizione in frammenti volatili fosforati), il fosforo nella fiamma si ossida a PO ed elimina i radicali reattivi presenti nella fiamma stessa: il fenomeno è noto come *avvelenamento della fiamma*).

Tra i ritardanti di fiamma a base fosforo è utile ricordare i cosiddetti sistemi a comportamento intumescente: essi, per riscaldamento, formano una struttura carboniosa espansa a struttura multicellulare, stabile dal punto di vista termico e in grado di proteggere il substrato polimerico dall'azione della fiamma: infatti, la struttura espansa si comporta da barriera fisica al trasferimento di calore verso il substrato e al trasferimento dei prodotti gassosi combustibili che si originano dalla pirolisi del polimero verso la fiamma. Essa infine

rallenta anche la diffusione dell'ossigeno verso il substrato polimerico, limita la formazione di fumi oscuranti, tossici ed eventualmente corrosivi e spesso previene i fenomeni di dripping, ovvero il gocciolamento di particelle di polimero incendiate che possono favorire la propagazione dell'incendio.

La ricetta con cui si confeziona un sistema a comportamento intumescente è relativamente semplice e prevede la compresenza dei seguenti componenti:

- un acido inorganico, sia libero che ottenuto *in situ* durante la decomposizione termica di un precursore opportuno: nella maggior parte dei casi si usa acido fosforico, polifosfato di ammonio, fosfati di ammine/ammidi, composti organo-fosforati;
- una sorgente di carbonio: si tratta generalmente di un composto poliossidrilato, ricco in carbonio (ciclodestrine, pentaeritritolo, sorbitolo, resine fenolo-formaldeide);
- un agente rigonfiante, ovvero un composto organico azotato (tipo urea, melammina, diciandiamide), che per riscaldamento genera azoto gassoso o ammoniaca che rigonfiano la massa intumescente.

Il meccanismo con cui il sistema produce l'effetto intumescente prevede che la sorgente di carbonio sia disidratata da parte dell'acido, iniziando la formazione di un char stabile che, alle temperature in gioco, rigonfia grazie alla decomposizione dell'agente rigonfiante, il quale a sua volta genera delle bolle di gas: sfruttando la viscosità della massa carboniosa si forma la struttura multicellulare dove il diametro tipico delle celle ottenute varia da 20 a 50 μm . I primi sistemi a comportamento intumescente sono stati messi a punto sulla base di formulazioni utilizzate nel campo dei rivestimenti, dove erano presenti tutti e tre i componenti sopra descritti; sviluppi successivi hanno portato a una semplificazione della ricetta, per esempio cercando di impiegare un composto azotato che non si comportasse soltanto da agente rigonfiante, ma anche da sorgente di carbonio (alcuni esempi di tipo commerciale sono costituiti da prodotti di condensazione di formaldeide e derivati dell'urea, polimeri contenenti anelli piperazinici e triazina). La massima semplificazione ha portato alla ricerca di un additivo intumescente "all-in-one", ovvero capace di asservire alle tre funzioni sopra descritte: questo è stato raggiunto impiegando fosfato di pentaeritritolo e melammina, prodotto che, però, ha mostrato dei limiti di efficacia.

1.8 Valutazione del comportamento alla combustione dei polimeri

Tra i metodi di prova su scala di laboratorio che forniscono una valutazione quantitativa del comportamento alla combustione dei polimeri i più utilizzati dal punto di vista scientifico sono l'Oxygen Index (Indice di ossigeno) e il Cono calorimetro a consumo di ossigeno.

1.8.1 Misura dell'Indice di ossigeno (Limiting Oxygen Index - LOI)

In questa prova normata (ASTM D2863, BS 2782:141, ISO 4589-2), si impiega un materiale a forma di barretta che, fissato in posizione verticale all'interno di un cilindro di vetro, brucia dall'alto verso il basso come una candela, in un flusso ascendente di una miscela gassosa di azoto e ossigeno a composizione variabile (Figura 9). L'Indice di ossigeno rappresenta la minima percentuale in volume di ossigeno, nella sua miscela con l'azoto, alla quale si osserva la combustione autoalimentata per 3 minuti in seguito all'accensione della punta del provino con una fiamma libera, rimossa dopo l'innesco.

Poiché nell'aria la concentrazione media dell'ossigeno è pari al 20.95% in volume, un materiale polimerico con Indice di ossigeno superiore a 21, anche se innescato, non dovrebbe mostrare una combustione autoalimentata. Tuttavia, essendo le condizioni adottate per la prova molto differenti rispetto a un incendio reale, a titolo puramente indicativo si considera un materiale ritardato alla fiamma quando il parametro risulta superiore al 25%.

In Tabella 2 sono raccolti i valori di OI medi per diversi materiali polimerici.

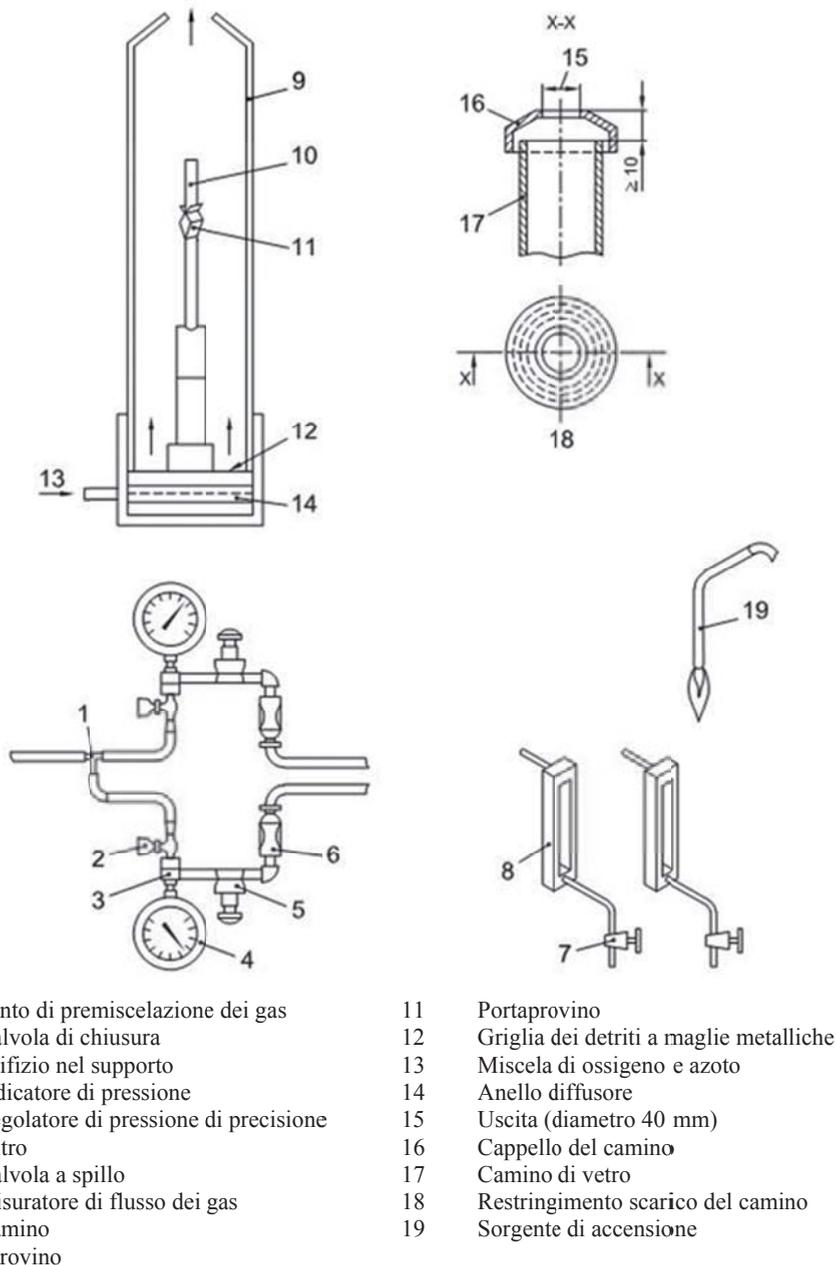


Figura 9 - Apparecchiatura per la misura dell'Indice di Ossigeno

Tabella 2 - Valori di Indice di Ossigeno (%) per diversi polimeri

Polimero	Indice di Ossigeno	Polimero	Indice di Ossigeno
PU (schiuma)	16.5	PA6.6	24-29
PMMA	17.3	PC	25-44
PE	17.4	Nomex	28.5
PP	17.4	PVC (rigido)	45-49
PS	17.8	EVA	19.0
PA6	25-26	PTFE	95

1.8.2 Cono calorimetro a consumo di ossigeno

In questa prova normata (ASTM E 1354, ISO 5660-1 e ISO 5660-2) si impiega un materiale a forma di lastra quadrata (generalmente 100 mm x100 mm e fino a 50 mm di spessore), posizionato su di un portacampione appoggiato sul piatto di una bilancia: il campione è quindi esposto all'irraggiamento termico di un radiatore a forma di cono (di qui il nome dell'apparecchiatura); un arco elettrico provvede a fornire la scintilla necessaria per l'innesco della combustione dei gas prodotti dalla degradazione termica del polimero stesso.

Lo strumento (Figure 8c e 10) è in grado di descrivere in modo esauriente il processo di combustione in funzione del tempo, misurando la velocità di rilascio del calore, il calore svolto (sulla base dell'ossigeno consumato dalla combustione), la diminuzione del peso del campione, l'opacità e la composizione dei fumi. La correlazione calore svolto/ossigeno consumato si basa sul fatto che molti materiali combustibili (incluso la maggior parte dei polimeri naturali e di sintesi, nonché gli elastomeri e i tessuti) a seguito della combustione sviluppano una quantità di calore pressoché costante e pari a 13.6 kJ per grammo di ossigeno consumato.

I fumi sono captati da un collettore e incanalati in un condotto dove sono analizzati in termini di ossigeno non consumato dalla combustione, di gas che si sono formati (con particolare riferimento a CO e CO₂) e di potere oscurante (misurato mediante un sistema ottico). Il flusso termico radiante può essere fatto variare da 10 a 100 kW/m² (tipicamente risulta compreso tra 15 e 75 kW/m²), dove 100 kW/m² può rappresentare il flusso termico generato da un incendio completamente sviluppato. Il tipico output dello strumento è rappresentato in Figura 11 in termini di curva della velocità di rilascio del calore in funzione del tempo. I principali parametri di combustione sono raccolti in Tabella 3.

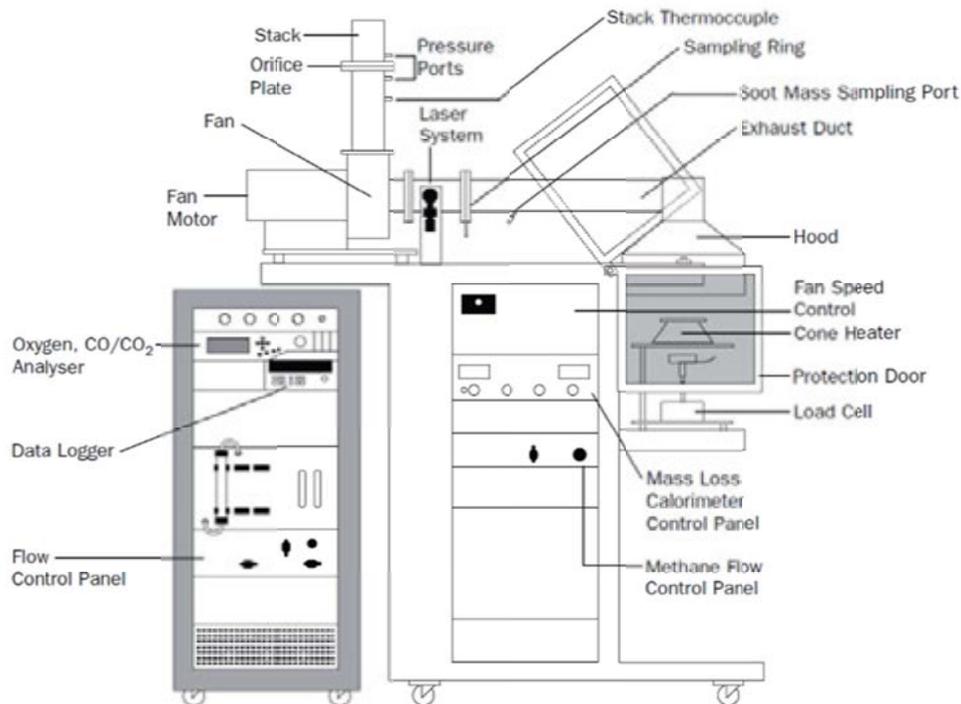


Figura 10 - Schema del funzionamento di un cono calorimetro a consumo di ossigeno

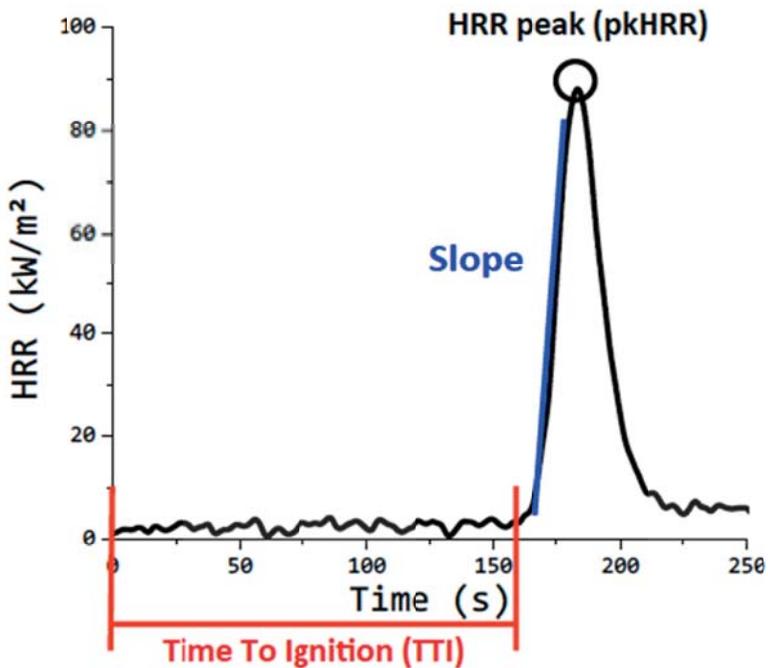


Figura 11 - Tipica curva cono calorimetrica

Tabella 3 - Tipici valori dei principali parametri di combustione al cono calorimetro

Parametro	Valori tipici
Tempo all'innesco (TTI)	3-600 s
Tempo di flameout	fino a 1200 s
Tempo al picco di velocità di rilascio del calore	Spesso dopo l'innesco per materiali non ritardati alla fiamma
Picco di velocità di rilascio del calore (pkHRR)	~250 kW/m ² (fino a 650 kW/m ²)
Velocità di rilascio del calore (media, 3 min)	~100 kW/m ²
Calore totale rilasciato	~100 MJ/m ²

1.9 Valutazione del comportamento alla fiamma dei polimeri

In genere si fa riferimento al test UL 94, prodotto dall'Istituto americano Underwriters Laboratories che definisce il test e le classi di infiammabilità per le materie plastiche. La norma classifica le materie plastiche in funzione del loro comportamento al fuoco, dalla meno resistente alla più resistente alla fiamma. In Figura 12 è schematizzata la prova nelle diverse configurazioni (HB = combustione su provino orizzontale, VB = combustione su provino verticale); di seguito sono riassunte le caratteristiche principali del test.

Classe HB – Combustione su provino orizzontale

Il provino è posizionato orizzontalmente ed esposto alla fiamma di un Bunsen (h = 20 mm) per 30 secondi. La classificazione HB è definita sulla base della velocità di combustione dei provini di spessore fino a 13 mm (6 provini aventi dimensioni 125 mm x 13 mm). I criteri di attribuzione della classe UL 94 HB sono così riassumibili:

- la velocità di combustione dei provini di spessore tra 3 e 13 mm su una distanza di 75 mm deve essere ≤ 40 mm/min oppure
- la velocità di combustione dei provini di spessore fino a 3 mm su una distanza di 75 mm deve essere ≤ 75 mm/min oppure
- la combustione si deve arrestare prima della marcatura dei 100 mm.

Classi V0, V1 e V2 – Combustione su provino verticale

In questo test il provino è posizionato verticalmente ed esposto alla fiamma di un Bunsen (h = 20 mm) per due periodi di 10 secondi (il secondo periodo è applicato dopo estinzione della fiamma). I criteri di attribuzione della classe sono il tempo di combustione, il tempo totale di combustione e il gocciolamento di particelle combuste di provini di spessore fino a 13 mm (10 provini di 125 mm x 13 mm di dimensione). In particolare si ha:

Classe di autoestinguenza **V2** (o **V-2**): il materiale testato si spegne autonomamente entro 30 secondi dopo la rimozione della sorgente di innesco. Sono possibili fenomeni di dripping.

Classe di autoestinguenza **V1** (o **V-1**): il materiale testato si spegne autonomamente entro 30 secondi dopo la rimozione della sorgente di innesco. Sono possibili fenomeni di dripping di particelle di materiale fuso, purché non si tratti di materiale incendiato.

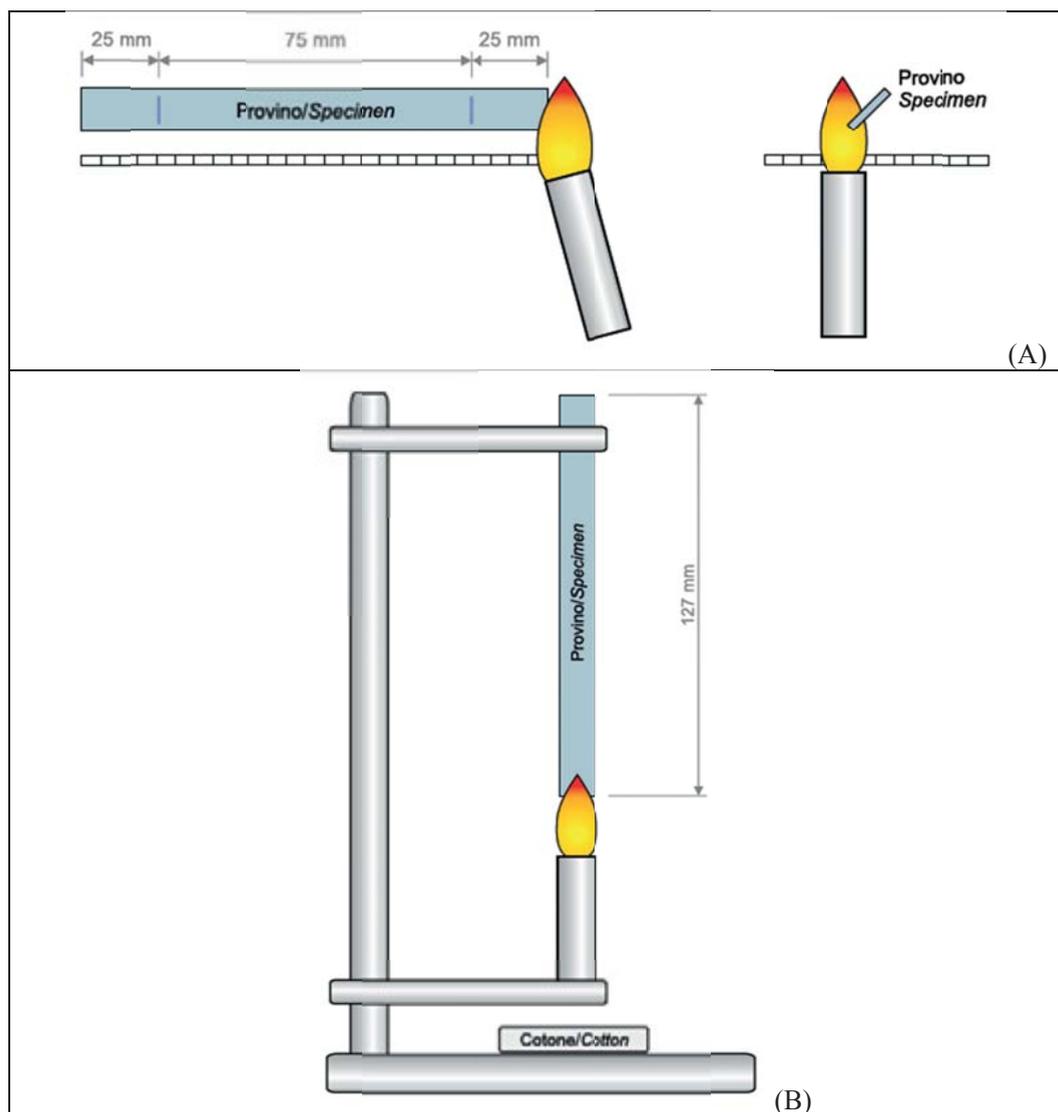


Figura 12 - Test di infiammabilità secondo la norma UL94: combustione su provino orizzontale (A) e combustione su provino verticale (B)

Classe di autoestinguenza **V0** (o **V-0**): il materiale testato si spegne autonomamente entro 10 secondi dopo la rimozione della sorgente di innesco. Sono possibili fenomeni di dripping di particelle di materiale fuso, purché non si tratti di materiale incendiato.

Riferimenti bibliografici

1. UK Fire Statistics, Home Office, London, 2014
2. A. Frache, G. Camino, Degradazione, Stabilizzazione e Ritardo alla Fiamma di Polimeri, Collana AIM Testi, Edizioni Nuova Cultura (2012)
3. R. Horrocks, D. Price, Fire retardant materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge UK (2001)
4. A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Flame retardant polymer nanocomposites, Wiley Interscience, New Jersey USA (2007)
5. R. Horrocks, D. Price, Advances in fire retardant materials, CRC Press, Cambridge UK (2008).
6. T.R. Hull, B.K. Kandola, Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms, RSC Publishing, Cambridge (2009)
7. ASTM D2863 – Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index) (2004)
8. ASTM E 1354 – Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter (2004)
9. C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, Fire and Materials 4(2), 61-65, (1980)
10. A.P. Mouritz, Z. Mathys, A.G. Gibson, Heat release of polymer composites in fire, Composites Part A: Applied science and manufacturing. 37, 1040-1054 (2006)
11. B. Schartel, T.R. Hull, Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. Fire and materials, 31(5), 327-354 (2007)
12. L. Zhao, N.A. Dembsey, Measurement uncertainty analysis for calorimetry Apparatuses, Fire and Materials 32(1), 1-26, (2008)
13. UL 94 Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances (2013)