

STUDIO SULLE PRESTAZIONI DI PELLAMI IGNIFUGHI

“Il problema della densità e tossicità dei fumi sviluppati dai cuoi ignifughi”

Marco Nogarole¹, Alessandro Stefani¹

¹Stefani Chimis Srl

Via Vigazzolo 82, 36054 Montebello Vic.(VI)

nogarole@stefanichimis.com

Adriano Peruzzi²

²Analitycal Srl

Viale Industria, 24 36071 Arzignano (VI)

adriano@analytical.it

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, è stato registrato un crescente interesse del mercato delle pelli per prodotti definiti genericamente ignifughi. Di considerevole importanza è stabilire l'infiammabilità di un cuoio specialmente quando questo viene impiegato in articoli per tappezzeria di auto, poltrone di locali e mezzi di trasporto pubblici. Nel caso appunto di incendi oltre al pericolo di ustioni sussistono problemi di avvelenamento dai gas di combustione e di produzione di gas densi. I fumi oscuranti, infatti, sono spesso la causa primaria dei decessi impedendo agli occupanti la rapida evacuazione dei locali.

Fornitori di prodotti chimici e concerie hanno già svolto molto lavoro in questo settore, al fine di soddisfare i requisiti di diverse normative di riferimento utilizzate nei settori aeronautico, ferroviario e dei locali pubblici, limitandosi però ad analizzare la reazione al fuoco dei cuoi in termini di propagazione della fiamma e trascurando invece le caratteristiche dei gas prodotti nella combustione la cui indagine è più recente.

L'obiettivo del progetto è quello di approfondire le conoscenze sulla reazione al fuoco delle pelli ignifugate e sulle emissioni generate dalla combustione del cuoio allo scopo di individuarne i fattori critici di intervento.

L'intervento ha interessato l'acquisizione di informazioni riguardo:

1. l'influenza sul potere ignifugante e sulla densità dei fumi generata dai prodotti tradizionalmente impiegati in riconcia ed ingrasso;
2. le prestazioni dei prodotti ignifuganti attualmente disponibili;
3. l'individuazione dei parametri critici della lavorazione impiegando agenti ignifuganti;
4. ricerca e verifica delle prestazioni di prodotti ignifughi innovativi.

2 LA COMBUSTIONE DEL CUOIO

La reazione di combustione è una particolare reazione chimica esotermica tra un composto combustibile ed un comburente. L'avvio della reazione è possibile solo in presenza di una ignizione che fornisca l'energia necessaria all'attivazione della reazione il cui calore prodotto ne garantirà la successiva propagazione.

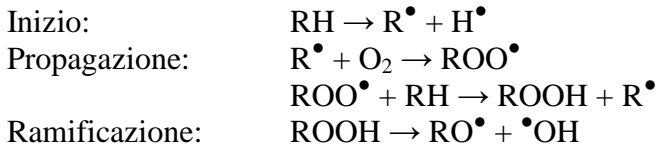
Focalizzando l'attenzione sulla combustione di materiali solidi si possono distinguere quattro fasi::

- a) preriscaldamento
- b) decomposizione
- c) ignizione
- d) combustione e propagazione

Nel caso più specifico della combustione della pelle le generiche fasi possono essere schematizzate come in fig. 1.

La reazione di pirolisi, innescata dal calore, è una reazione di decomposizione a meccanismo radicalico nel corso della quale si formano specie molto reattive come i radicali H^\bullet e OH^\bullet responsabili della propagazione della fiamma.

Le reazioni esotermiche coinvolte nella combustione in fase gas si possono schematizzare in:



i radicali ottenuti nella reazione appena descritta generano prodotti di reazione sia gassosi che solidi (particelle carboniose)

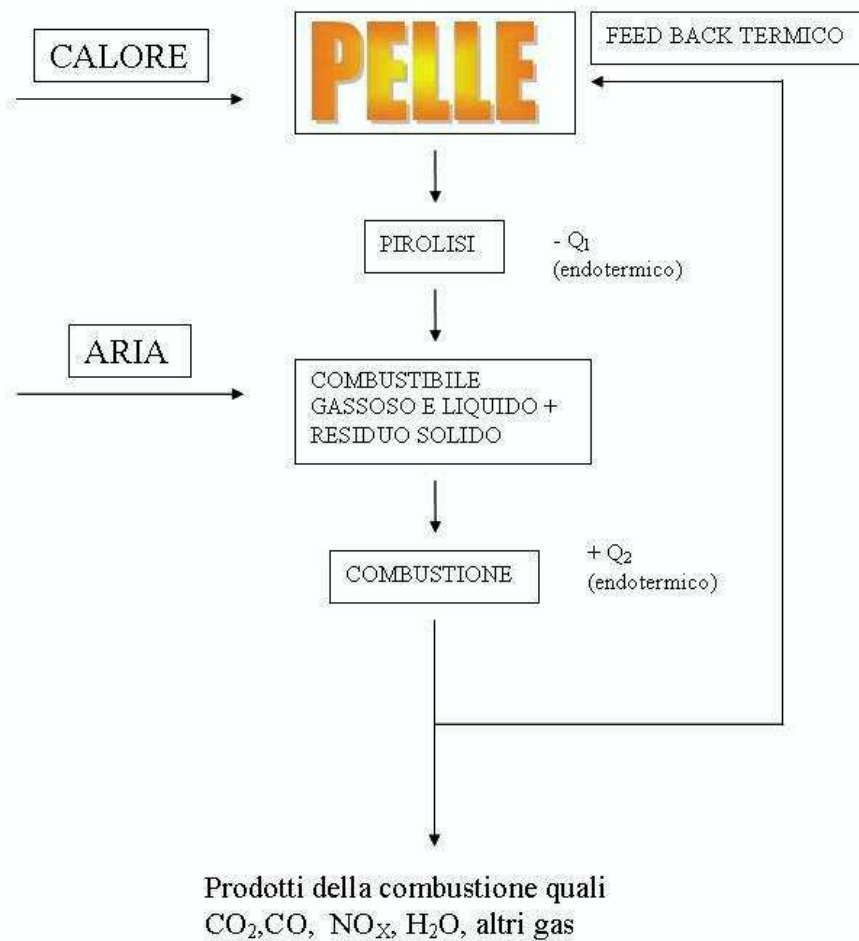


fig. 1

La vera e propria reazione di combustione avviene tra i gas prodotti dalla pirolisi e l'ossigeno, l'energia liberata da questa trasformazione chimica viene consumata localmente per alimentare ulteriormente la reazione di pirolisi ed in parte liberata nell'ambiente circostante come calore radiante e come surriscaldamento dei gas prodotti.

Dopo aver compreso nei principi più generali si sono individuati i possibili meccanismi per migliorare il comportamento al fuoco:

1. Diluizione del combustibile con gas inerti;
2. Avvelenamento della fiamma (inibizione di fiamma);
3. Riduzione del combustibile prodotto;

4. Riduzione del feed back termico per formazione di intumescenza superficiale;
Due sono le strade percorribili:

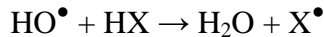
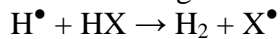
Lo sviluppo della tecnica di altri settori industriali ha permesso di individuare nei composti contenenti atomi di silicio, azoto, fosforo o alogeni i prodotti più idonei allo scopo.

Si tratta nella generalità dei casi di additivi specifici utilizzati solo nel caso in cui si intenda conferire al prodotto delle specifiche caratteristiche di reazione al fuoco. Qui di seguito ve ne sono alcuni nel dettaglio:

- Cariche inerti tipo ossidi idrati ed idrossidi di alluminio e magnesio, silice, talco: agiscono come sottrattori di calore diminuendo la temperatura della fase solida e quindi la velocità di propagazione della fiamma, inoltre diluiscono il combustibile con H₂O e CO₂ (prodotti di ossidazione finale). Alcuni sono attivi anche nella formazione di residui catramosi ad alta temperatura.

INCONVENIENTI: Elevata concentrazione richiesta per avere effetti utili (es. 20-40 %).

- Composti alogenati (composti organici od inorganici): agiscono in fase gassosa e grazie all'azione degli acidi alogenidrici interrompono il meccanismo a catena radicalico:



In qualche caso possono agire anche in fase condensata riducendo la velocità di degradazione della pelle.

INCONVENIENTI: sviluppo di fumi tossici, corrosivi e densi;

- Ossidi di Antimonio: agiscono come inibitori di fiamma come gli alogeni ma in modo più efficace. Esistono tipologie di ossido con diverso grado di tossicità.

INCONVENIENTI: Alcuni ossidi presentano un effetto pigmentante non indicato per pelli chiare.

- Composti del Fosforo organici ed inorganici (sia liquidi che solidi): agiscono sia in fase condensata con formazione di legami stabilizzanti e evoluzione di acqua, che in fase gassosa con formazione di radicali PO[•] e P[•] che catalizzano la ricombinazione di 2 H[•] in H₂ interrompendo la termo-ossidazione.

INCONVENIENTI: effetto pigmentante verde e deconciante.

- Agenti intumescenti: formano uno strato carbonioso protettivo superficiale che impedisce al calore e all'ossigeno di raggiungere la zona di pirolisi e rallenta la diffusione del combustibile verso l'atmosfera. Composti adatti a questo scopo sono del tipo ammonio polifosforati polifosfati.

All'impiego di singoli agenti sono inoltre noti alcuni esempi di sinergia tra composti quali:

- Antimonio-Fosforo
- Fosforo-Alogeni
- Fosforo-Azotati

3 IL PROBLEMA DELLA PRODUZIONE DI FUMI DALLA COMBUSTIONE

Alla combustione di qualunque materiale è correlato lo sviluppo di fumi che sono caratterizzati da una certa opacità e da una certa composizione (tossicità) entrambe correlabili al combustibile e alle specifiche condizioni nella quale avviene la combustione.

Si registra sviluppo di fumo sia in presenza di fiamma (in inglese flaming) che in presenza di sola brace (in inglese smouldering). I composti maggiormente responsabili della opacità e tossicità dei fumi sono acidi alogenidrici e composti aromatici non sostituiti.

Per ridurre al minimo l'opacità dei fumi si deve favorire la formazione di anidride carbonica e vapore acqueo (prodotti di ossidazione totale), mentre i composti carboniosi (composti policiclici aromatici a basso peso molecolare) devono essere limitati al massimo.

Allo scopo sono utili, ad esempio, alcuni ossidi metallici che promuovono il processo intermolecolare di reticolazione favorendo la formazione di CO₂ e composti catramosi.

Nelle applicazioni tecnologiche esistono poi limiti specifici per la tossicità dei fumi di combustione dovuta essenzialmente a: CO (responsabile del 60-80% dei decessi), CO₂, HX, SO₂, H₂S, HCN, fenolo, benzene. Oltre al problema della sicurezza si vuole anche limitare l'aggressività chimica dei gas limitando in particolare HCl, HBr, HF che corrodono oltre alle strutture investite dall'incendio anche le parti investite dai soli fumi.

4 LE NORMATIVE

Per quanto riguarda la resistenza dei cuoi alla fiamma, in Italia la normativa di riferimento è la UNI 9175 applicabile ai mobili imbottiti. Molto utilizzata e conosciuta nel settore è anche la normativa FAR/JAR che fissa le caratteristiche dei test e i limiti da rispettare a seconda del materiale e dell'utilizzo cui è destinato, con particolare attenzione all'ambiente in cui si verrà a trovare. Per i manufatti destinati alle cabine e agli scompartimenti di carico, ad esempio, è previsto un test con fiamma verticale da 12 o 60 secondi di innesco, mentre oggetti destinati ad ambienti più ampi devono essere testati con una fiamma a 45°. Secondo la normativa, nella prova devono essere misurati tre parametri fondamentali:

- il tempo di post-combustione, ovvero l'intervallo di tempo che trascorre dall'allontanamento dell'innesco dal campione fino alla completa estinzione della fiamma;
- il verificarsi o meno del fenomeno del gocciolamento;
- l'altezza della zona danneggiata, intesa come la zona alterata dal calore della fiamma, costituita da un residuo carbonioso del materiale combusto che si rompe facilmente alla minima sollecitazione.

Nella ricerca si è deciso di verificare anche il tempo di post-incandescenza, ovvero l'intervallo di tempo che trascorre dall'allontanamento dell'innesco alla completa estinzione di ogni fenomeno d'incandescenza (brace).

Esistono anche molti altri test di resistenza alla fiamma imposti da normative nazionali non uniformate che possono essere considerate varianti dei due presi in esame nel progetto in oggetto.

Per quanto riguarda i test dei fumi, la normativa di riferimento è l'ASTM E-662, anch'essa americana. Questo documento descrive le caratteristiche dello strumento e le condizioni della prova che dovranno portare all'analisi della densità ottica dei fumi emessi dalle pelli durante la combustione. Tale norma descrive l'attrezzatura alla quale si ispirano numerose altre normative quali il FAR 25853 e requisiti interni applicabili agli arredi per aerei, treni, navi. LA prova può essere eseguita in due condizioni:

- NO FLAMMING, nel quale il provino viene investito dal calore generato da un fornello radiante, che, dalla distanza di circa 20 cm, induce sulla pelle una temperatura di circa 400°C;
- FLAMMING, nel quale all'azione del fornello elettrico si aggiunge quella di sei ugelli, differentemente orientati, dai quali fuoriescono delle fiammelle (aria – metano) di circa 2 mm di altezza che lambiscono direttamente il provino.

A differenza della prova alla fiamma per la quale le due tipologie non sono vincolate tra loro, la prova della densità dei fumi richiede che entrambe le modalità diano esito positivo.

5 SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE SUI PRODOTTI RICONCIANTI ED INGRASSANTI

Al fine di stabilire quali siano le reali influenze dei prodotti chimici impiegati nella produzione della pelle si è provveduto a selezionare una serie di riconcianti e di ingrassi comunemente impiegati per l'ottenimento di pellami per arredamento.

La loro reazione al fuoco è stata valutata con la prova di reazione al fuoco verticale da 12 sec secondo le specifiche della normativa aeronautica FAR 25,853 B.

La generazione di fumo è stata valutata in termini di densità sempre secondo le specifiche FAR 25,853 confrontando i valori ottenuti con quelli delle richieste del capitolato ATS 1000.001 del consorzio AIRBUS.

I prodotti esaminati e la loro valutazione sono riassunti nelle tabelle seguenti secondo una classificazione in categorie stabilita appositamente per il progetto al fine di semplificare l'interpretazione dei risultati.

tabella 1

	Reazione al fuoco		Opacità dei fumi	
	Postcombustione	Zona danneggiata	No flaming	Flaming
Solfosuccinato	B	A+	D	D
Solfitato di pesce	B	A	D	D
Estere fosforico	C	D	B	D
Solfitato sintetico 1	A	A++	B	D
Solfitato sintetico 2	A	A++	D	D
Lecitina	C	A	D	D
Solfitato sintetico 3	A	A+	B	D
Glutaraldeide 50%	C	A	A	D
SALCROMO 26/33	C	A	B	A
TARA	B	A	D	D
MIMOSA	B	A	B	B
QUEBRACHO	C	A	A	A
CASTAGNO	C	A	D	D
Tannino sintetico (condensazione del 1,4 diidrossi-difenil-sulfone)	B	A+	A	A
Tannino sintetico (condensazione fenol-solfonico)	A	A	D	D
Tannino sintetico (condensazione di naftalen-solfonico)	A	A+	D	D
Resina melamminica	B	A	A	A
Resina diciandiammidica	B	A	A	C
Resina acrilica morbida	C	D	D	C
Resina acrilica dura	A	A+	A	C
Resina stirolo-maleica	C	D	A	C
SILICATO DI SODIO	A	A+	D	D
SOLFATO DI ALLUMINIO	C	A	A	C
SALI DI FOSFONIO	C	A	A	A

tabella 2

Classificazione fiamma verticale 12 sec.		
	<i>Tempo postcombustione (sec.)</i>	
Classe A	< 15 sec.	Esito positivo
Classe B	15 – 30 sec.	Esito negativo
Classe C	> 30 sec.	Esito fortemente negativo
	<i>Zona danneggiata (mm)</i>	
Classe A++	< 50 mm	Esito positivo
Classe A+	50-100 mm	Esito positivo
Classe A	100- 203 mm	Esito positivo
Classe D	> 203 mm	Esito Negativo
Classificazione opacità dei fumi		
	<i>Densità ottica Ds</i>	
Classe A	Ds < 100 a 90sec; Ds < 200 a 240 sec.	Esito positivo
Classe B	Ds < 100 a 90sec; Ds > 200 a 240 sec.	Esito negativo
Classe C	Ds > 100 a 90sec; Ds > 200 a 240 sec.	Esito negativo
Classe D	Non misurabile	Non misurabile

Le prove eseguite hanno confermato come gli ingrassi siano tra gli ausiliari di riconcia i maggiori responsabili della combustione della pelle, sia per quanto riguarda la loro reazione al fuoco che per l'evoluzione di fumi densi.

Fra questi ve ne sono comunque alcuni che presentano dei risultati interessanti.

Il solfitato sintetico riesce a dare una pelle morbida ma comunque resistente alla fiamma (positivo al FAR B). Anche come antifumo presenta un comportamento soddisfacente.

Tra i riconcianti esaminati si registrano risultati negativi per resine acriliche e per le stirolo maleiche, sia per il FAR B che per la densità dei fumi.

La resina Melamminica anche se non ottima alla fiamma da buoni risultati alla densità dei fumigrazie probabilmente al suo alto contenuto in azoto.

Fra i tannini sintetici quelli da acidi fenol-solfonici condensati e naftalen solfonici sono soddisfacenti per la resistenza alla fiamma ma negativi alla densità dei fumi.

Molto promettente fra tutti è il il tannino sintetico da diidrossi-difenil-sulfone sia per quanto riguarda la resistenza alla fiamma che la densità dei fumi.

I tannini vegetali condensati, diversamente da quelli idrolizzabili, sviluppano fumi poco densi. Si ipotizza che gli anelli aromatici condensati del tannino, in presenza di un opportuno catalizzatore acido e ad alte temperature, possano formare dei prodotti policondensati ad alto peso molecolare che contribuirebbero a formare uno strato "catramoso" inerte e contribuire perciò a dare più resistenza alla fiamma e limitare lo sviluppo di fumi densi e scuri.

I riconcianti a base di sali di Fosfonio mostrano proprietà antifumo tipiche dei prodotti contenenti fosforo, mentre le pelli riconciate con silicati rivelano una particolare resistenza alla fiamma.

6 SPERIMENTAZIONE SUI PRODOTTI IGNIFUGANTI

Nei laboratori della Stefani Chimis e degli altri partner partecipanti al progetto sono stati collaudati, attraverso i test alla fiamma verticale (FAR 25,853), i test sulla densità dei fumi (ASTM E-662), analisi TGA e ESEM, più 30 prodotti chimici ignifuganti impiegati in diversi settori merceologici oltre a quello del cuoio.

I prodotti sono stati suddivisi in due classi principali di comportamento ignifugante. Coloro i quali agivano prevalentemente sulla fase condensata, producendo un effetto preponderante sullo spegnimento della brace, e quelli che agivano nella fase gassosa favorendo lo spegnimento della fiamma. Nel primo gruppo i capostipiti, quelli che funzionano in maniera più efficace, sono i composti contenenti l'elemento fosforo, inorganici od organici di varia composizione.

Fra i prodotti del secondo gruppo i più importanti sono quelli alogenati, organici od inorganici, ed i composti a base di Antimonio.

La sperimentazione ha permesso di trarre alcune indicazioni importanti per una scelta efficace dei prodotti ignifuganti.

- Gli alogenati (inorganici od organici) contribuiscono in modo determinante allo spegnimento della fiamma ma in modo molto meno importante allo spegnimento della brace.
- Esistono alogenuri organici efficaci, solubili in acqua, i quali si legano stabilmente a gruppi amminici della pelle o al cromo che vi è contenuto e perciò definiti ignifuganti non dilavabili.
- Il binomio Alogeni-Antimonio agiscono come antibrace con efficacia insufficiente.
- Prodotti antibrace più promettenti sono i composti a base di fosforo che formano uno strato polimerico resistente ed isolante.
- La sinergia fra composti a base di fosforo ed ammonio risulta determinante nelle prestazioni antibrace.

6.1 ANALISI TGA

Per comprendere più a fondo il meccanismo di azione di questi prodotti sul comportamento alla fiamma della pelle sono stati effettuati inoltre delle analisi **TGA** (analisi termo-gravimetrica). Le analisi hanno confermato l'ipotesi che un composto agisce in modo ottimale, nello spegnimento della fiamma quando si trasforma nella sua fase gassosa in un tempo il più vicino possibile a quello della degradazione della pelle alla stessa temperatura. Le prestazioni migliori le hanno date i composti o miscele di essi che esibisce un'analisi TGA che tende a sovrapporsi a quella della pelle da trattare. Si è di fatto osservato come composti ad alto contenuto di antifiama, alogenato inorganico ad esempio, tenda ad essere meno efficace se la sua totale decomposizione termina prima dei 300 °C, temperatura cui, invece, la pelle è ancora al 70-60% della sua degradazione. Allo stesso modo prodotti a degradazione troppo lenta, con temperature superiori a 500 °C, presentano prestazioni inferiori.

Da notare che i gradini iniziali della degradazione della pelle è relativa all'acqua contenuta nella pelle.

In sintesi si può affermare che è determinante coprire tutto l'intervallo di decomposizione ossidativa della pelle con prodotti adeguati. Un esempio potrebbe essere una miscela dei prodotti ignifuganti denominati A e B come nella figura 2.

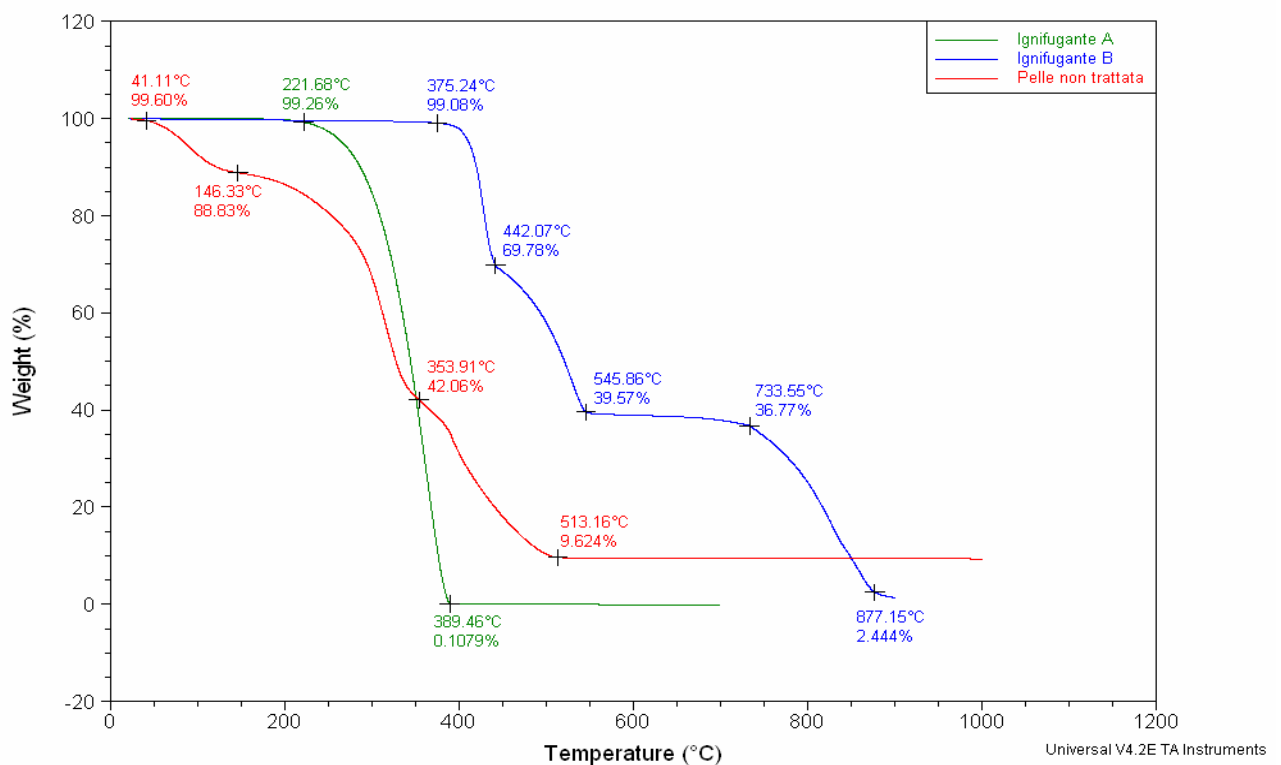


Fig 2

6.2 ANALISI E.S.E.M.

Ulteriori analisi sulle pelli sono state effettuate attraverso l'analisi E.S.E.M. ossia microscopia a scansione elettronica che permette di ricercare i costituenti elementari del materiale in esame. L'obiettivo era quello di rilevare e quantificare la presenza e la distribuzione dei prodotti ignifuganti sulla superficie della pelle e al suo interno.

Come era prevedibile l'analisi E.S.E.M ha rivelato che, dopo la decomposizione per combustione, gli alogenuri ed altri composti ammoniacali utilizzati si dissolvono, mentre i composti a base fosforica (ad es. APP polifosfato di ammonio) si individuano ad una concentrazione invariata anche dopo la combustione (fig.3).

Questo avvala l'ipotesi sulla prerogativa esclusiva che alcuni composti hanno di agire, o in fase condensata come antibrace, o in fase gassosa come antifiamma.

Inoltre si è notato come alcuni alogenati di tipo organico si distribuiscono in maniera più uniforme e profonda sulla pelle (fig.4)

Fig. 3

Pelle trattata da bruciare

Residuo bruciato

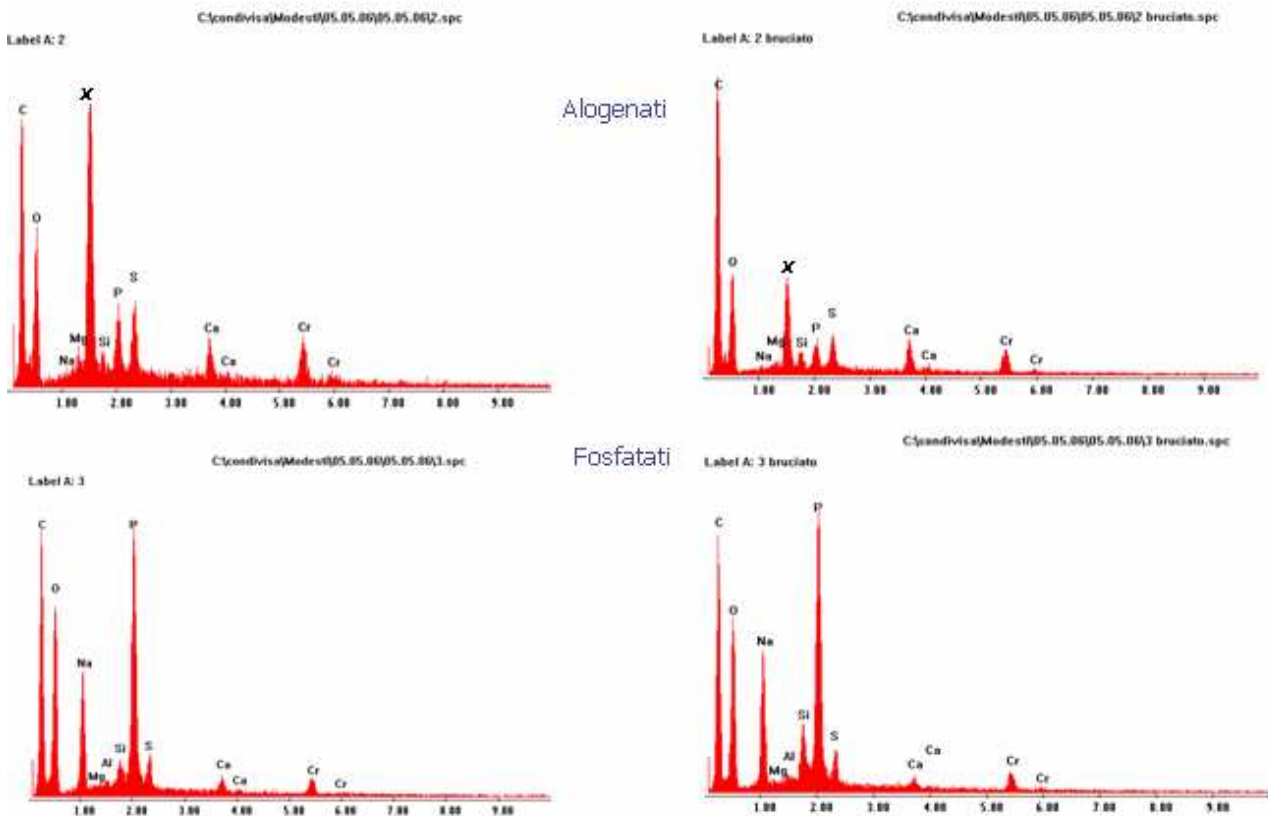
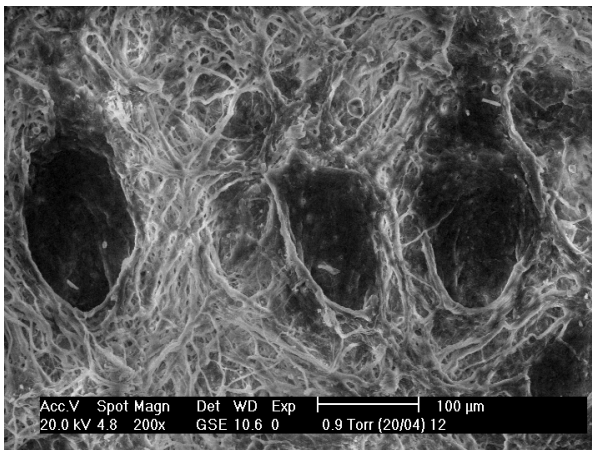


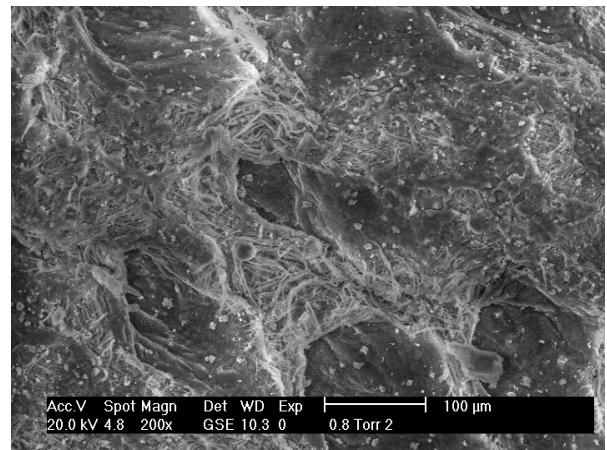
Fig 4

Pelle non trattata

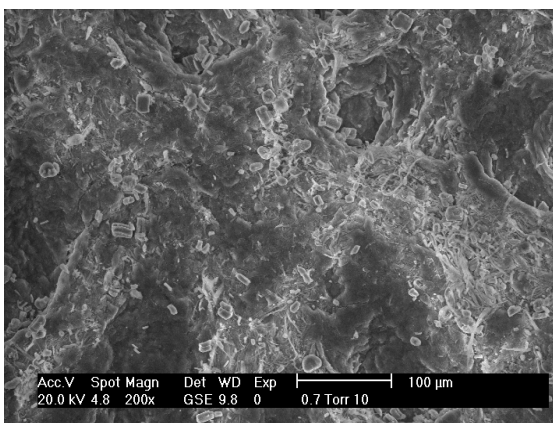


200 x

Pelle trattata con alogenuri inorg.

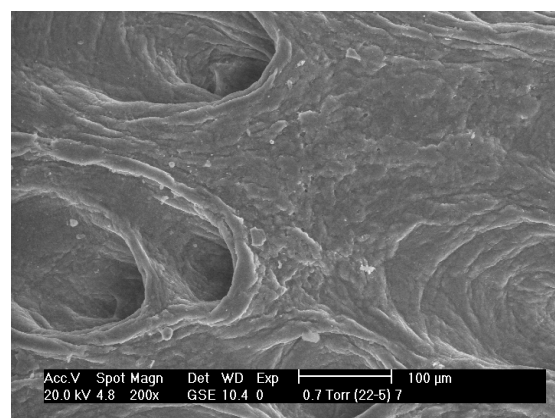


Pelle trattata con Fosfati inorganici



200 x

Pelle trattata con alogenuri organici



INFLUENZA DEI PARAMETRI DI LAVORAZIONE

La sperimentazione sui prodotti ignifuganti ha rivelato come le modalità di utilizzo o i parametri di lavorazione come la concentrazione d'acqua nel bagno ad esempio, giochino un ruolo molto importante nell'ottenimento di pelli ignifughe.

I prodotti ritardanti la fiamma si possono applicare sia in rifinitura a spruzzo che a rullo, sia in fase di riconcia o ingrasso in botte. Per quanto riguarda l'applicazione in botte di sali inorganici solubili o parzialmente solubile i risultati migliori si sono ottenuti utilizzandoli nella fase finale a secco. E' da ricordare anche come la fase di asciugatura determini la buona riuscita del trattamento ignifugante, soprattutto se vengono utilizzati sali inorganici solubili.

CONCLUSIONI

Nonostante il cuoio sia un supporto estremamente eterogeneo e i fattori che possono influire sul suo trattamento siano numerosissimi, è possibile ottenere un prodotto ignifugo efficace studiando in modo opportuno le tipologie e le tempistiche di lavorazione e sfruttando le sinergie tra diversi composti, riconducibili a tre classi fondamentali:

- ❖ Agenti antifiamma
- ❖ Agenti antibrace
- ❖ Agenti antifumo

La combinazione degli effetti di queste sostanze permette di superare test altamente selettivi come il FAR A e l'analisi della densità ottica specifica dei fumi, mentre la caratterizzazione dei prodotti concianti, riconcianti ed ingrassanti permette di lavorare su una ricetta mirata con vantaggi ambientali immediati grazie ai ridotti consumi di prodotti chimici.

L'ottenimento di caratteristiche di eccellenza della pelle come richiesta dal mercato dell'aeronautica, navale e dall'arredamento destinato a locali pubblici di grandi dimensioni sembra ottenibile solo grazie all'impiego di agenti ignifuganti e non con la semplice ricombinazione dei composti di lavorazione. L'individuazione delle sinergie tra i prodotti e i vari metodi di applicazione disponibili ha evidenziato le migliori tecnologie disponibili la cui applicazione permette notevoli riduzioni dei prodotti impiegati con vantaggi ecologici ed economici immediati per l'azienda.

In termini di tossicità ed opacità dei fumi di combustione, che sono considerati dagli utilizzatori di pelli come un requisito ulteriore alla resistenza al fuoco, si rinnova l'importanza di equilibrio assoluto nella scelta e metodologia dei prodotti offerti. Quantità di ignifugante superiori al necessario contribuiscono al miglioramento della estinguenza di fiamma e brace ma possono influire negativamente sui gas di combustione prodotti aumentando l'opacità oltre i limiti consentiti. Quanto osservato per l'opacità è stato confermato anche dalle prove di tossicità per le quali ad una resistenza alla fiamma nettamente superiore ai parametri richiesti si osservano quantità superiori ai valori richiesti di monossido di carbonio, di acido cianidrico e degli acidi alogenidrici.