

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Caratterizzazione di compounds in PVC e valutazione del loro  
comportamento al fuoco con particolare attenzione al confronto tra  
i valori di acidità dei fumi ottenuti attraverso EN 60754-1 e  
EN 60754-2

**CANDIDATO**

Iacopo Bassi

**RELATORE**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

Dott. Gianluca Sarti

Dott.ssa Francesca Delchiaro

(Reagens S.p.A)

---

Anno Accademico 2020-2021

## ABSTRACT

Il Regolamento europeo N. 305/2011 (CPR, Construction Product Regulation) [1] fissa le condizioni per l'immissione o la messa a disposizione sul mercato dell'Unione Europea (UE) dei prodotti da costruzione. Il CPR ha sostituito nel 2017 la direttiva europea 89/106/CEE, o direttiva prodotti da costruzione, comunemente detta CPD. Uno fra i sette requisiti di base richiesti dal CPR è la sicurezza in caso di incendio, per garantire la quale i prodotti da costruzione devono soddisfare certi requisiti specifici in termini di reazione al fuoco. Test, requisiti, marcatura, controlli ecc. sui prodotti da costruzione devono essere uguali in tutti i paesi della UE, a partire dalla classificazione in termini di reazione al fuoco. Fra i prodotti da costruzione rientrano anche i cavi in posa fissa all'interno degli edifici. La norma di prodotto EN 50575 [2] definisce le modalità con cui i cavi sono gestiti, dalla produzione alla immissione sul mercato in accordo al CPR. La norma EN 13501-6 [3] fornisce invece le tipologie di classificazioni per i cavi, le norme tecniche da usare con cui effettuare le misure e i requisiti che devono essere raggiunti per ottenere una specifica classe o una classe aggiuntiva di reazione al fuoco.

Nel lavoro di ricerca alla base della presente tesi sono state confrontate due norme tecniche: EN 60754-1 [4] e EN 60754-2 [5].

EN 60754-2 è la norma da utilizzare per la determinazione della classe aggiuntiva di acidità dei fumi per i cavi in accordo al CPR.

EN 60754-1 invece è la norma usata specificamente per i cavi in PVC al di fuori del regolamento CPR.

Le due norme tecniche utilizzano la stessa tipologia di forno tubolare ma con diverse velocità di riscaldamento e temperature finali. Considerando il meccanismo attraverso il quale gli acid scavengers presenti nei compound in PVC per cavo intrappolano l'HCl e valutando i dati sperimentali, l'aspettativa è ottenere una chiara evidenza su come le diverse condizioni di riscaldamento e le temperature adottate dai due standard impattino sulla quantità di HCl liberato in fase di combustione. La norma tecnica IEC 60754-3, basata sulla cromatografia ionica, è stata utilizzata per verificare quali sono le sostanze che hanno un impatto sull'acidità del fumo. È stata valutata infine l'influenza degli scavengers di acidi sul ritardo di fiamma e sulla emissione di fumo.

# INDICE

<b>Il PVC.....</b>	<b>1</b>
INTRODUZIONE .....	1
SINTESI DEL PVC .....	3
DEGRADAZIONE DEL PVC.....	4
STABILIZZANTI TERMICI DEL PVC .....	7
<b>POLIMERI DURANTE UN INCENDIO .....</b>	<b>9</b>
COMPORTEMENTO AL FUOCO DEI POLIMERI .....	9
TEST E REQUISITI .....	11
COMPORTEMENTO AL FUOCO DI UN COMPOUND IN PVC .....	15
ADDITIVI ANTIFIAMMA E ANTIFUMO .....	18
ACID SCAVENGERS .....	20
<b>CAVI ELETTRICI .....</b>	<b>24</b>
I CAVI IN PVC .....	24
CPR E CAVI IN PVC .....	25
CLASSIFICAZIONE ADDIZIONALE ACIDITA' .....	29
<b>SCOPO DELLA TESI .....</b>	<b>31</b>
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>32</b>
PREPARAZIONE DRY BLENDS E PROVINI .....	32
CARATTERIZZAZIONE CAMPIONI .....	33
PROVE DI DUREZZA .....	33
PROVE DI TRAZIONE .....	34
VALUTAZIONE DEL COLORE .....	36
DENSITA' RELATIVA .....	37
TEST AL PLASTICORDER .....	38

## TEST SUL COMPORTAMENTO AD ALTE TEMPERATURE E AL FUOCO DEI COMPOUNDS 40

STRUMENTAZIONE E METODI .....	40
FORNO WERNER-MATHIS .....	40
LOI .....	41
STABILITA' TERMICA .....	42
FORNO TUBOLARE .....	43
ANALISI DEI RISULTATI .....	45

CONCLUSIONI .....	53
-------------------	----

BIBLIOGRAFIA .....	54
--------------------	----

# 1. II PVC

## 1.1 INTRODUZIONE

Il PVC è la terza materia plastica prodotta a livello europeo, subito dopo il polietilene (PE) e il polipropilene (PP) [6]. Al polimero sono aggiunti additivi che ne permettono la trasformazione in semilavorati (compounds) e/o in articoli finiti. Possono esserci articoli rigidi (PVC-U) o articoli flessibili (PVC-P).

Oggetti di uso comune o specialistico presenti nelle abitazioni, nelle auto, negli uffici, negli ospedali e indossati sono fatti in PVC. Il consumo maggiore è nel settore dell'edilizia e delle costruzioni e coinvolge, ad esempio, i cavi elettrici, i profili finestra, le tapparelle, le gronde, i tubi e i raccordi rigidi, le pavimentazioni, i rivestimenti murali, le coperture per tetti e tubi plastificati.

Ma data la sua versatilità, il PVC è utilizzato ampiamente anche nel settore dell'imballaggio tecnico e alimentare, nel medicale, nei trasporti, nella produzione di materiale elettrico ed elettronico, nella telefonia e nell'IT, nel vestiario. La Figura 1 fornisce il consumo per articolo nella UE nel 2019.

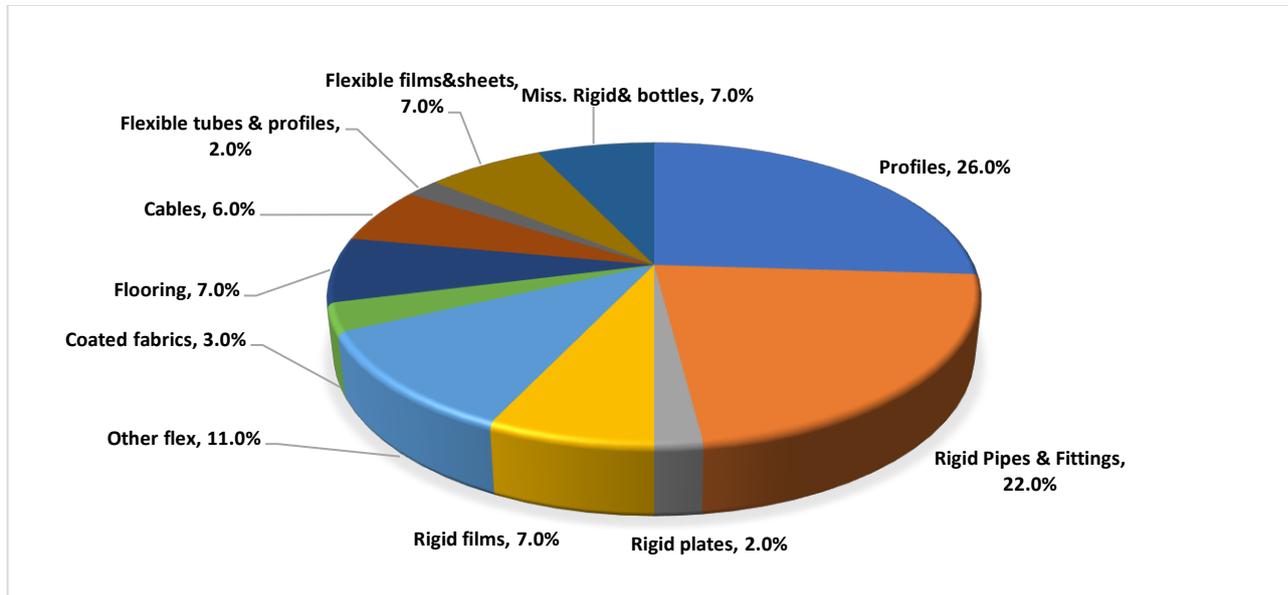


Figura 1: consumo di resina di PVC per articolo nel 2019: dati da Plastic Europe non pubblicati.

Uno dei settori di impiego del PVC è nei cavi elettrici come isolamento, guaina e riempitivo. Quando bruciano, i compound rilasciano HCl e successivamente il fumo diventa acido.

La concentrazione dell'HCl emesso può variare a seconda degli additivi presenti nei compound, come cariche, plastificanti, ritardanti di fiamma, assorbitori di acidi ecc. e scendere nei cavi standard in PVC a valori compresi fra il 12% e il 26%.

È un dato di fatto che l'HCl gassoso rilasciato in fase di combustione decade rapidamente nell'ambiente circostante e che il grande killer presente nel fumo è di fatto il monossido di carbonio (CO) [7,8,9]. Comunque, l'acidità sviluppata durante la combustione dei cavi in un incendio può portare a irritazione delle vie respiratorie e generare panico causando incapacità delle persone coinvolte ad uscire dalla zona investita dall'incendio [10]. Ma dalla maggior parte dei ricercatori del settore la valutazione dell'acidità dei fumi non è considerata affatto una misura che può salvarvi la vita in caso di incendio. Altre sono le grandezze che devono essere misurate negli articoli per valutarne il comportamento al fuoco e la loro capacità a trasformare un piccolo incendio gestibile e facilmente arginabile in un grande incendio non più controllabile (dopo il punto di non ritorno detto flashover). Fra queste grandezze sono di estrema importanza la misura del calore rilasciato dall'articolo (Total Heat Release – THR), il tasso con cui viene rilasciato (Heat Release Rate – HRR), il picco massimo del calore rilasciato (pHRR) e la densità del fumo [7,11, 12]. Il controllo di queste grandezze negli articoli avviene grazie all'uso di particolari additivi detti ritardanti di fiamma e soppressori di fumo [13] e permette alle persone di uscire illese dall'incendio prima dello sviluppo del “flashover” senza rimanere bloccate a causa di fumi densi che nascondono agli occhi le vie di uscita. Per queste ragioni in molti paesi l'acidità dei fumi non è un parametro che viene misurato.

In UE con il CPD nel 2006 [14] e dopo l'entrata in vigore del CPR nel 2017 è stata introdotta solo per i cavi una classificazione addizionale in termini di acidità dei fumi, che preclude l'ingresso dei cavi in PVC in luoghi specifici quali ferrovie, gallerie e parcheggi, metropolitane, strutture sanitarie e di intrattenimento, data center. Pertanto, in passato [15] ma anche recentemente [16], sono stati compiuti sforzi per creare compound con minore acidità del fumo e per produrre cavi in PVC capaci di raggiungere basse classi di acidità. Ciò si spera possa garantire ai cavi in PVC la possibilità di entrare nei mercati destinati esclusivamente ai cavi privi di alogeni, per la loro caratteristica principale di non sviluppare affatto fumi acidi. Per capire perché quando brucia il PVC libera HCl, occorre fornire indicazioni sulla sua sintesi, sulla degradazione e sulla stabilizzazione.

## 1.2 SINTESI DEL PVC

Il PVC è un polimero alogenato che ha la struttura riportata in Figura 2:

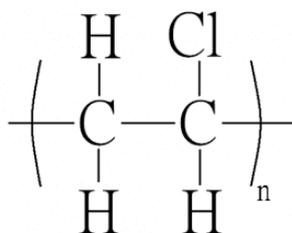


Figura 2: struttura del PVC

Industrialmente è ottenibile tramite tre differenti steps.

Il primo step prevede l'utilizzo di una cella elettrochimica a cloro-alcali per la produzione di NaOH e Cl<sub>2</sub>. Circa il 30% di tutto il Cl<sub>2</sub> mondiale prodotto attraverso tale processo è utilizzato per la sintesi del PVC [17].

Il secondo step riguarda la sintesi del vero e proprio monomero della polimerizzazione partendo dal dicloroetano (DCE): il cloruro di vinile (CVM).

Il terzo step è quello della polimerizzazione radicalica del cloruro di vinile.

Il prodotto risultante è costituito circa da 400-1000 unità di monomero disposte per lo più in maniera atattica e quindi responsabili della struttura amorfa.

La sintesi del PVC prevede una reazione di poliaddizione tra i monomeri che può essere eseguita seguendo diverse tecniche di polimerizzazione [17]:

- polimerizzazione in massa
- polimerizzazione in emulsione
- polimerizzazione in sospensione

La polimerizzazione in massa non usa solventi, agenti sospendenti o emulsionanti bensì prevede solamente l'utilizzo del monomero che col procedere della reazione forma il polimero insolubile nel monomero che non ha ancora reagito.

La polimerizzazione in emulsione prevede l'utilizzo di un agente emulsionante che crea micelle all'interno delle quali avviene la polimerizzazione del monomero.

La polimerizzazione in sospensione consiste nel mantenere il monomero disperso in acqua tramite agitazione e presenza di sostanze tensioattive; con l'aggiunta dell'iniziatore, ogni goccia di monomero polimerizza separatamente e si trasforma in una sferetta di polimero, recuperata per filtrazione e asciugatura.

Le quote di consumo delle differenti tipologie sono le seguenti:

- PVC in massa, costituisce circa l'8% del totale consumato. Data la tipologia di sintesi possiede ottime proprietà dielettriche e buona trasparenza;
- PVC in emulsione, costituisce circa il 12% del totale consumato. Ha una granulometria molto fine ( $d=0,1\mu\text{m}$ ) ed è utilizzato per processi particolari come la spalmatura (coating) per produrre articoli come carta da parati e pavimentazioni viniliche;
- PVC in sospensione, è utilizzato nella maggior parte degli articoli in PVC (80% del totale consumato). Cavi, profili finestra, profili tecnici, tubi ecc. sono prodotti usando questa tipologia di materiale plastico.

### 1.3 DEGRADAZIONE PVC

Quando il PVC è processato ad elevate temperature può subire processi di degradazione termica per via della presenza di difetti presenti nella catena che si creano durante la polimerizzazione: quelli principali sono gruppi cloro-allilici e i cloruri terziari [18, 19]. Da questi difetti si instaura, a partire da  $70^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ , una reazione a gabbia chiamata *zip elimination* che porta alla formazione di sequenze polieniche, al rilascio di HCl, al progressivo imbrunimento del colore e ad un aumento della viscosità e temperatura del fuso durante la lavorazione. Dalle sequenze polieniche si possono inoltre verificare due tipi di reazioni secondarie:

- crosslinking della matrice polimerica (tramite ciclizzazioni Dies-Alder intermolecolari e alchilazioni di Friedel-Craft), che porta ad un ulteriore peggioramento del colore del compound e ad un aumento della viscosità del fuso polimerico e conseguentemente un elevato aumento di temperatura;
- emissione di benzene tramite reazioni intramolecolari tra sequenze cis-trans (emissione di circa 1 mole di benzene per 100 moli di HCl).

I meccanismi fino ad ora proposti per descrivere il processo di degradazione termica del PVC sono tre:

- radicalico
- concertato a sei centri
- ionico

Le prime ipotesi indicavano meccanismi radicalici come responsabili della degradazione e furono proposte negli anni 50 del secolo scorso da Arlman [20], Stromberg [21] e Winkler [22]. I meccanismi radicalici sono stati superati per via di differenti considerazioni:

- non è possibile dimostrare la presenza di radicali durante la degradazione termica del PVC a temperature inferiori a 200°C [23];
- la zip elimination è un meccanismo selettivo che si oppone alla non selettività delle specie radicaliche [23,24];
- non è dimostrata l'attività catalitica che ha l'HCl sulla degradazione del PVC, anzi Arlman, cercando di difendere il suo modello, arrivava alla conclusione che essa semplicemente non esisteva affatto [25].

Il meccanismo concertato a sei centri fu proposto per la prima volta da Amer e Shapiro nel 1980 e successivamente modificato da Bacaloglu e Fisher [23].

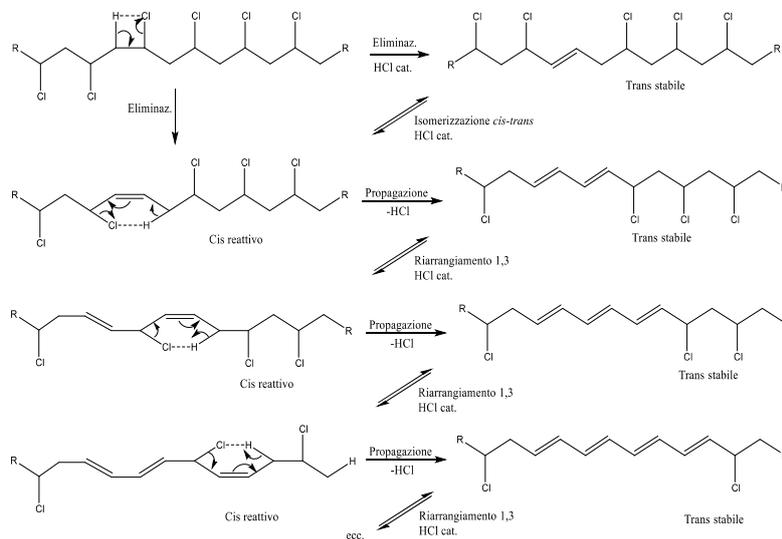


Figura 3: meccanismo concertato a sei centri

Come si evince dalla Figura 3 il meccanismo è piuttosto complesso e si basa sull'iniziale formazione di un doppio legame nella catena polimerica in posizione *random* tramite reazione di eliminazione catalizzata dalla presenza di HCl o da acidi di Lewis, seguita da una ulteriore eliminazione di acido cloridrico con una struttura intermedia a sei centri. Ottenuto il diene, l'HCl reagisce con la catena per dare un riarrangiamento 1,3, uno stato di transizione a sei centri che provvede ad una nuova eliminazione, allungando la catena di poliени coniugati. Questa reazione a catena può proseguire fino alla scomparsa di HCl e la sua eliminazione blocca il riarrangiamento 1,3 e la catena rimane nella configurazione trans stabile.

Le evidenze sperimentali che supportano questo meccanismo di reazione sono due: in primo luogo è dimostrata l'attività catalitica dell'HCl e si fornisce anche una spiegazione della selettività della *zip elimination*, al contrario di quanto accadeva nel meccanismo radicalico.

Il meccanismo proposto da Bacaloglu e Fischer fu smontato attraverso varie dimostrazioni da Starnes negli anni 90 e inizi anni 2000, [24, 26, 27, 28], il quale a sua volta propose il meccanismo ionico. Ad oggi il meccanismo ionico è di fatto quello più accettato dalla comunità scientifica [18, 19, 29].

Il meccanismo ionico prevede la formazione di coppie ioniche distribuite in modo casuale lungo tutta la catena della macromolecola, ma che, data la debolezza del legame, interessano in particolar modo i clori allilici. Queste coppie ioniche fanno sì che si crei un carbocatione accoppiato ad uno ione cloruro. Segue la reazione di eliminazione promossa dall'attacco del Cl all'H metilenico con successiva formazione di un doppio legame ed eliminazione di HCl. Tale meccanismo è in grado di formare 14-20 sequenze polieniche prima di fermarsi.

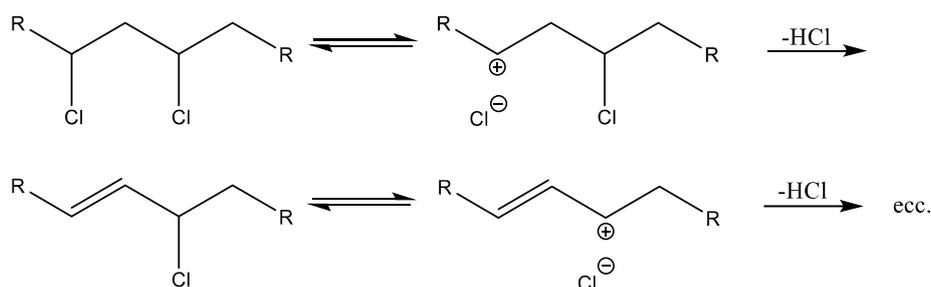


Figura 4: meccanismo ionico

L'HCl riattiva le sequenze polieniche "morte" creando radicali cationici polienilici [27] che sono in grado di generare altri radicali in altri punti della catena o in catene vicine per estrazione degli idrogeni metilenici. Per beta eliminazione si creano nuovi clori allilici dai quali la degradazione prosegue col meccanismo ionico. La riattivazione delle sequenze polieniche morte estende dunque la degradazione in maniera catastrofica in tutta la matrice polimerica [27].

Come l'HCl anche gli acidi di Lewis catalizzano la degradazione del PVC. La formazione delle sequenze polieniche e le successive reazioni di reticolazione modificano il colore del polimero che via via vira al giallo, al rosso e poi al bruno, innalzando in modo esponenziale la sua viscosità e la sua temperatura durante il processo. Per questa ragione è di primaria importanza una categoria di additivi chiamati stabilizzanti termici.

## 1.4 STABILIZZANTI TERMICI PVC

Il PVC, per essere lavorato alle temperature di processo e trasformato in articoli, deve essere addizionato con vari additivi quali lubrificanti, plastificanti, cariche, aiuti di processo e gli stabilizzanti termici.

I plastificanti sono le sostanze che vengono aggiunte al polimero per renderlo flessibile, abbassando la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) sotto alla temperatura di esercizio dell'articolo. I più importanti sono gli ftalati, i trimellitati, i citrati, gli adipati, i tereftalati e gli esteri epossidici.

I lubrificanti sono aggiunti per facilitare la lavorazione della miscela di PVC. I più diffusi sono le cere polietileniche, le cere Fischer-Tropsch, alcuni acidi carbossilici come l'acido stearico e oleico, alcuni esteri di acidi carbossilici, ecc...

La tipica carica utilizzata nel compound è  $\text{CaCO}_3$  alla quale si possono aggiungere cariche antinfiamma come  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Possono essere aggiunti antinfiamma quali  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , cloroparaffine a catena media, composti bromurati, borato di zinco, ecc...

*UV adsorbers* (benzofenoni e benzotriazoli) e pigmenti come il diossido di titanio e il carbon black sono aggiunti per migliorare la "weatherability" degli articoli destinati all'esterno.

Come detto in precedenza gli stabilizzanti termici hanno la funzione di rallentare la degradazione termica del PVC e sono costituiti da stabilizzanti primari e secondari. In alcuni casi l'azione di stabilizzante primario e secondario può essere fornita da una unica molecola.

Gli stabilizzanti primari sono costituiti da un gruppo di sostanze in grado di sostituire i cloruri allilici, instaurare un legame più forte con l'atomo di carbonio e "inibire" la zip-elimination nelle sue fasi iniziali [18,19].

Gli stabilizzanti secondari sono costituiti da un gruppo di sostanze che assorbono l'acido cloridrico, che disinnescano gli acidi di Lewis, che riparano le sequenze polieniche addizionandosi ai doppi legami e che disattivano i radicali responsabili della creazione di nuovi difetti.

In base alla chimica dello stabilizzante primario possono essere divisi in:

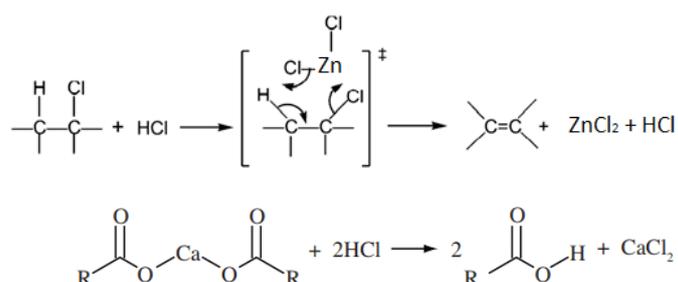
- stabilizzanti allo stagno
- stabilizzanti al piombo
- stabilizzanti al cadmio
- stabilizzanti bario-zinco

- stabilizzanti calcio-zinco
- stabilizzanti organici

Gli stabilizzanti allo stagno sono costituiti da composti organostannici ed alcuni di loro sono finiti negli ultimi anni sotto i riflettori dell'ECHA (European Chemicals Agency) per la loro reprotossicità: uno degli scenari possibili dei prossimi anni potrebbe essere la loro completa esclusione dal mercato della UE. Gli stabilizzanti al piombo sono costituiti da sali di piombo quali solfato tribasico di piombo, ftalato dibasico di piombo, fosfito dibasico di piombo ecc. [17]. Nel 2003 la direttiva 2002/95/CE (RoHS I) [30] ha proibito l'utilizzo di stabilizzanti al piombo nelle formulazioni per gli articoli elettrici ed elettronici (Electrical and Electronic Equipment, EEE), comportando, per ragioni produttive, l'eliminazione di questi stabilizzanti da tutti i cavi in PVC. Nel dicembre del 2015 ESPA (l'associazione europea dei produttori di stabilizzanti per il PVC) ha completato la sostituzione degli stabilizzanti a base di piombo destinati al mercato Europeo, come percorso conclusivo del "Vinyl 2010, The voluntary commitment of the PVC industry" concordato dai produttori nel 2000 [30]. Grazie al Vinyl 2010, anche gli stabilizzanti a base di cadmio sono stati gradualmente eliminati nel 2001 (in EU15) nel 2007 (in EU27) [31].

Gli stabilizzanti calcio zinco, bario zinco ed organici rappresentano al momento gli unici stabilizzanti con una prospettiva futura in UE. In particolar modo i COS (gli stabilizzanti calcio zinco e calcio organico solidi) costituiscono una soluzione innovativa per la stabilizzazione termica con una solida prospettiva futura.

A titolo di esempio di seguito è riportato il meccanismo di stabilizzazione nel PVC della coppia calcio stearato – zinco stearato. Lo  $ZnCl_2$  che si viene a formare catalizza la degradazione del PVC secondo la seguente reazione. Questi sistemi sono, in grado di neutralizzare l'HCl che catalizza la zip elimination, grazie alla sinergia tra sapone di zinco e sapone di calcio. Si forma così  $CaCl_2$  che è un acido di Lewis debole.



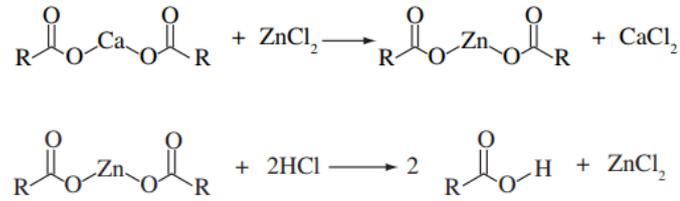


Figura 5: meccanismo di stabilizzazione del PVC tramite la sinergia calcio stearato - zinco stearato

## 2 POLIMERI DURANTE UN INCENDIO

### 2.1 COMPORTAMENTO AL FUOCO DEI POLIMERI

I polimeri, quando esposti a una sorgente di calore di sufficiente entità, tendono a degradare e decompongono dando origine a composti volatili. Questi si mischiano con l'aria circostante e, se la temperatura è sufficientemente elevata, raggiunta una concentrazione critica innescano la fiamma. La fiamma è alimentata da radicali come  $\text{H}\cdot$  e  $\text{OH}\cdot$  che sono i maggiori responsabili dell'esotermicità delle reazioni a catena coinvolte, come l'ossidazione di  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ . La Figura 6 mostra le reazioni radicaliche presenti in una fiamma idrocarburica che rappresenta una buona approssimazione di quello che accade quando i polimeri bruciano [17].

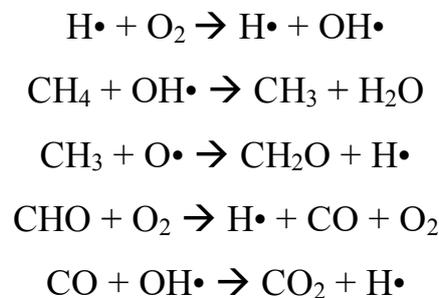


Figura 6: reazione radicaliche durante la fiamma

L'innescò può avvenire in maniera spontanea (autoinnescò) o a causa della presenza di una sorgente esterna, come una scintilla o una fiamma (flash ignition). Se la temperatura che si raggiunge durante la combustione è uguale o superiore alla temperatura di degradazione del polimero si ottiene un ciclo di combustione auto-alimentato.

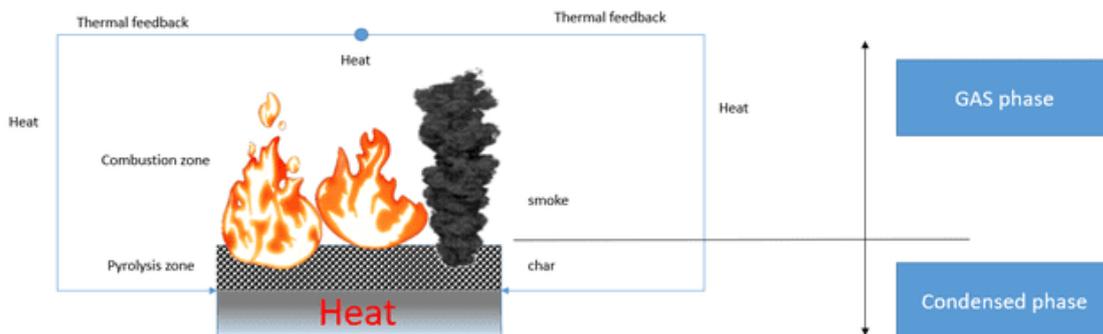


Figura 7: ciclo di combustione auto-alimentato

Un incendio può essere alimentato sia da materiali plastici sia da altri materiali combustibili quali legno e carta presenti nell'ambiente. I materiali plastici sono presenti in oggetti in posa fissa come cavi, pannelli, pavimentazioni, isolati lineari, rivestimenti murali, o in posa non fissa quali mobili, tendaggi, tappeti, materassi, elettrodomestici. Tutti questi oggetti contenenti plastica, se non opportunamente additivata, contribuiscono alla propagazione dell'incendio.

Si possono distinguere quattro fasi in un incendio di compartimento:

- *Ignizione*, è la fase in cui la combustione non è stabile.
- Quando la reazione di combustione si stabilizza si passa alla *fase di propagazione*, quando l'incendio inizia ad estendersi all'interno del compartimento e la temperatura aumenta. In questa fase l'incendio è ancora controllabile ed estinguibile.
- Si passa alla fase di *incendio generalizzato*, dopo il flashover, quando tutti gli oggetti presenti nel compartimento raggiungono più o meno contemporaneamente la temperatura di accensione ( $500\text{ °C} - 600\text{ °C}$ ) a seguito della combustione improvvisa dei gas emessi dalla pirolisi dei materiali. In questa fase le temperature salgono rapidamente, il fuoco dilaga in tutto il compartimento in tempi brevissimi e l'incendio non è più controllabile ed estinguibile.
- La parte conclusiva di un incendio si chiama *estinzione e raffreddamento*. Qui diminuisce l'emissione termica per esaurimento del combustibile e la temperatura inizia a calare. Quando la temperatura dell'ambiente scende sotto i  $300\text{ °C}$  l'incendio può considerarsi estinto.

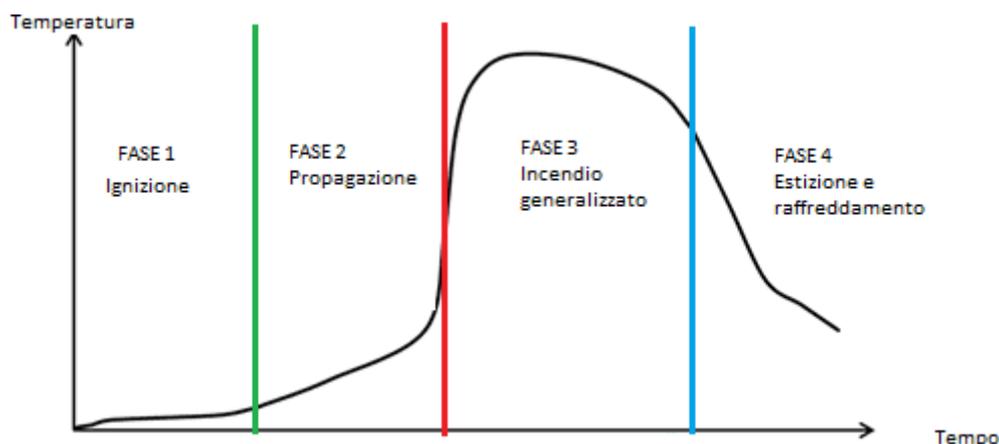


Figura 8: dinamica di un incendio

Come si sottolineava, dopo il flashover non si ha più la possibilità di estinguere l'incendio, ma solo di controllarlo, evitando la sua diffusione alle zone circostanti. Il maggiore numero di vittime si ha quando gli incendi diventano troppo grandi e raggiungono questo punto di non ritorno. Di qui la necessità di usare materiali ritardanti alla fiamma che allontanino nel tempo il raggiungimento del “flashover” e diano la possibilità alle persone di uscirne incolumi [17].

## 2.2 TEST E REQUISITI

Un aspetto da considerare in una analisi di rischio incendio è la scelta dei giusti materiali e una valutazione del loro comportamento al fuoco è delineata dai seguenti parametri:

- incendiabilità, facilità di accensione;
- facilità di estinzione della fiamma;
- infiammabilità;
- propagazione della fiamma;
- rilascio di calore;
- tendenza a produrre fumo e dare oscuramento;
- tossicità ed acidità dei fumi;

### *Incendiabilità, facilità di accensione*

Se un materiale richiede alta energia (e dunque alta temperatura) per generare l'innesco di una fiamma contribuirà meno alla dinamica dell'incendio. Uno dei tanti test su piccola scala che possono essere usati per valutare la facilità ad accendere la fiamma è la calorimetria a cono (ASTM E 1354, ISO 9660) nella valutazione del TTI (Time To Ignition), ovvero del tempo necessario ad un materiale esposto ad una fonte di energia ad "accendersi". Fra i materiali plastici il PVC e molti compound in PVC presentano i più elevati valori di TTI [17]

### *Facilità di estinzione della fiamma*

Se un materiale innesca la fiamma ma ha un'alta propensione a spegnersi contribuirà meno alla dinamica dell'incendio. Uno dei tanti test su piccola scala che possono essere usati per valutare la facilità con cui un materiale tende a spegnersi è l'indice di ossigeno (ASTM D 2863).

L'indice di ossigeno (LOI) è definito come la minima concentrazione di ossigeno, espressa in percentuale, che supporta la combustione del polimero. La Tabella 1 illustra il valore di LOI per i materiali plastici più comuni, mostrando che il PVC è fra i polimeri quello che presenta i valori più alti di indice di ossigeno.

*Tabella 1: valore di LOI per i più comuni polimeri*

POLYMERS	LOI [%O <sub>2</sub> ]
FEP	96
PTFE	95
C-PVC	70
PVC	45
PC	26
NYLON 6.6	25
WOOL	25
EVA	19
PP	18
PE	17

*Tabella2: valore di LOI per formulazioni di PVC*

PVC 100, STAB 3, DIDP X (phr)	LOI [%O <sub>2</sub> ]
0	45
30	28
50	24
100	20

Semplificando la composizione dell'aria come una miscela 79/21 azoto-ossigeno, tutti i materiali plastici che hanno valore di LOI inferiore a 21 sono in grado di propagare la fiamma all'aria.

Il PVC ha un carattere intrinseco antifiamma grazie alla presenza di Cl nella catena principale, che appartiene alla categoria degli alogeni in grado di ritardare lo sviluppo delle fiamme: proprio per questo il valore di LOI è molto alto ed è di circa 45.

Aggiungendo al PVC i plastificanti di uso comune come gli esteri ftalici, cioè plastificanti organici e non alogenati e non contenenti fosforo, il valore di LOI si abbassa notevolmente come si nota dalla Tabella 2. È importante quindi inserire nel compound di PVC-P additivi ritardanti di fiamma e soppressori di fumo.

### *Infiammabilità*

L'infiammabilità è la capacità di un materiale di bruciare con una fiamma [32]. Una volta innescata la fiamma, più grande è l'infiammabilità di un materiale, più grande sarà il suo contributo all'incendio. Sulla piccola scala uno dei test più utilizzati per misurare l'infiammabilità è l'UL 94. Il test è eseguito su un provino normalizzato di un certo spessore innescando la fiamma con un becco bunsen con procedure e requisiti definiti nella norma. I compound in PVC raggiungono facilmente le classi più severe previste dalla UL 94 su spessori sottili [17].

### *Propagazione della fiamma*

Se un materiale tende a diffondere il fronte di fiamma lontano dalla sorgente dell'incendio, contribuisce a propagare l'incendio nelle aree circostanti [17]. La dinamica con cui la propagazione della fiamma può avvenire può essere fisica (ad esempio la forma e la geometria di un particolare articolo) o chimica (ad esempio la sua tendenza a spegnersi o al contrario a favorire la formazione di gocce ardenti).

Esiste una infinità di test per valutare questa caratteristica in funzione degli articoli. Ad esempio, con la EN 50399 [33] si brucia un fascio di cavi per valutare la loro propensione a diffondere il fronte di fiamma. I cavi, per la loro lunghezza, passando da un ambiente ad un altro, possono propagare l'incendio su larga scala. I compound in PVC opportunamente additivati hanno una bassa tendenza a diffondere le fiamme.

### *Rilascio di calore*

Il rilascio di calore è l'energia termica sviluppata a seguito di una combustione [32]. Quando un materiale brucia, il calore emesso e la velocità con cui è emesso contribuiscono ad aumentare la temperatura nell'ambiente circostante ed innescare la fiamma a materiali vicini. Come detto in precedenza, la misura del tasso di rilascio del calore da parte di un materiale (HRR), il picco della curva pHRR, il tempo al quale si raggiunge il picco tHRR e il rilascio di calore totale (THR) sono parametri fondamentali da misurare in un materiale per prevedere quanto grande possa diventare un incendio [17]. Tutte queste grandezze possono essere determinate tramite il calorimetro a cono (ASTM E 1354, ISO 5660) che rappresenta uno degli strumenti più completi per la caratterizzazione al fuoco dei materiali. Il campione che si vuole analizzare viene investito da un flusso di calore ed acceso con un accenditore a scintilla (*spark igniter*). I prodotti della combustione vengono catturati da una cappa (*exhaust hood*) ed incanalati in una tubazione dove vengono analizzati. Dalla velocità con cui l'ossigeno viene consumato a seguito della combustione si riesce a determinare il calore rilasciato [34].

### *Tendenza a produrre fumo e dare oscuramento*

Il fumo denso emesso da un materiale a seguito della sua combustione è un pericolo durante le fasi iniziali di un incendio, perché potrebbe oscurare le vie d'esodo, ritardare l'uscita delle persone dal perimetro coinvolto dall'incendio ed ostacolare le procedure di soccorso. Il fumo denso, dunque, allunga i tempi richiesti per la fuga sicura dall'area coinvolta dall'incendio. Ci sono tantissime norme tecniche per misurare la densità dei fumi (ASTM D 2843, ASTM E 1354 ecc.). Lo strumento più usato è la camera NBS (ASTM E 662, ISO 5659) [35]. Questo strumento di prova misura la densità ottica specifica del fumo generato da un campione di materiale plastico solitamente piatto (fino a 25mm di spessore) che viene esposto verticalmente a una fonte di calore radiante in una camera chiusa con o senza l'utilizzo di una fiamma pilota. Un sensore misura la densità del fumo accumulato durante la combustione del provino. I compounds di PVC, se non opportunamente additivati con soppressori di fumo, hanno una grande tendenza a produrre fumo denso e scuro, soprattutto se come ritardante di fiamma è usato il triossido di antimonio.

### *Tossicità ed acidità dei fumi*

La maggior parte delle vittime è causata da incendi che hanno superato il punto di flashover ovvero piccoli incendi diventati troppo grandi per permettere l'uscita in sicurezza delle persone coinvolte [17]. Paradossalmente la maggior parte delle vittime muore per intossicazione a

seguito dell'aspirazione di fumo, e dunque a causa di particolato che tende ad ostruire le vie respiratorie e delle sostanze tossiche rilasciate durante la combustione. La tossicità dei fumi può essere misurata con la dose efficace frazionata (FED) [17], proporzionale alla concentrazione e al potenziale tossico delle singole sostanze liberate durante la combustione. Tali parametri di misurazione su piccola scala non sono in grado di prevedere quale siano le concentrazioni di tali gas negli incendi reali [17, 36]. È noto però che dopo il flashover ogni polimero emette circa il 20% del suo peso come CO [7, 37, 38] ed è statisticamente provato che 2/3 dei decessi in un incendio sono dovuti principalmente all'inalazione di CO. Quindi il CO è considerato il maggior responsabile delle morti o delle intossicazioni a seguito dell'aspirazione di fumo durante gli incendi.

Per la maggior parte dei ricercatori del settore, l'acidità dei fumi è un parametro secondario rispetto al calore rilasciato e alla densità dei fumi [17], per via della difficoltà nel prevedere la reale concentrazione in fase gassosa di HCl per la sua tendenza a decadere nel tempo. Generalmente la quantità di HCl gassoso negli incendi "reali" è molto meno rispetto a quella teorica sviluppabile, perché assorbito dagli stessi filler contenuti nel compound, dilavato dall'acqua sviluppata a seguito della combustione e trattenuto dalle superfici di molti materiali presenti nell'ambiente dove si è sviluppato l'incendio quali cemento, gesso e residui carboniosi. Anche la dinamica con cui l'HCl si sviluppa a seguito della combustione di articoli in PVC è del tutto particolare. Data la loro difficoltà ad innescare, al basso calore generato e alla bassa tendenza a propagare la fiamma, spesso gli articoli in PVC bruciano dopo che altri articoli più infiammabili hanno già iniziato a sviluppare fumo, calore e gas quali CO e CO<sub>2</sub> [44]. Questa particolare dinamica mostra come la CO raggiunga spesso concentrazioni letali quando ancora i livelli di HCl sono del tutto trascurabili. Dunque, la quantità di HCl emessa non compromette il limite di sostenibilità, grandemente influenzato invece da CO, ma anche da calore, temperatura e fumo [44].

### **2.3 COMPORTAMENTO AL FUOCO DI UN COMPOUND IN PVC**

Come visto nei paragrafi precedenti il compound in PVC ha ottime prestazioni al fuoco per quello che riguarda la sua difficoltà all'innescare, la sua tendenza a spegnersi, il basso calore sviluppato, la bassa infiammabilità. Persino il PVC flessibile opportunamente additivato può migliorare ulteriormente la reazione al fuoco ed abbattere notevolmente il fumo, raggiungendo altissime prestazioni in alcuni casi migliori del PVC rigido [17], ma il punto debole rimane di fatto l'acidità dei fumi. Purtroppo, il segreto delle sue alte prestazioni al fuoco

risiede proprio nel fatto che il PVC libera HCl, che è il “responsabile” nell’avvelenare la fiamma.

Infatti, il PVC durante la combustione rilascia HCl che intrappola i radicali H• e OH•, che alimentano la fiamma, attraverso un processo di *radical trapping* [39]. Di seguito si riporta il meccanismo di azione del HCl, derivante dalla combustione di PVC.

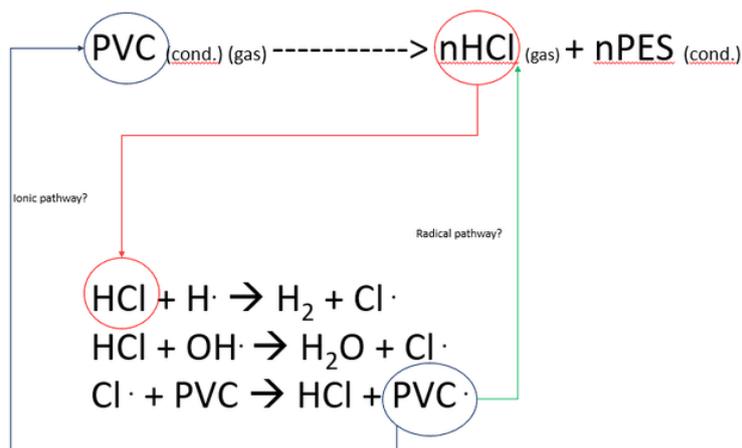


Figura 9: meccanismo di azione dell'HCl

Inoltre, molti soppressori di fumo usati nel PVC sono acidi di Lewis incipienti che reagendo con HCl creano forti acidi di Lewis [40].

Gli acidi di Lewis così formati durante la combustione non solo catalizzano la degradazione del PVC promuovendo la zip elimination, ma promuovono reazioni intermolecolari di reticolazione (Diels-Alder e Friedel-Craft) delle sequenze polieniche.

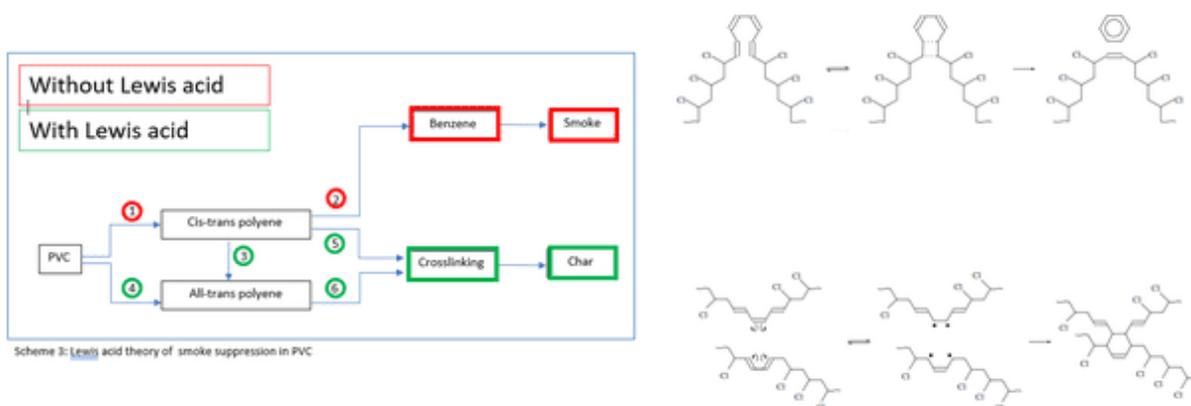


Figura 10: schema di degradazione del PVC

Le matrici reticolate, degradando ulteriormente durante la combustione, promuovono la formazione di un residuo carbonioso che inibisce la formazione di fiamme, fumo e gocce ardenti durante la combustione.

In Figura 10 si riporta lo schema di degradazione del PVC in presenza o in assenza di acidi di Lewis all'interno della formulazione. Come riportato sopra gli acidi di Lewis catalizzano la degradazione del PVC portando alla formazione di sequenze trans-polieniche (pattern verde in Figura 10) che favoriscono reazioni intermolecolari di reticolazione (Dies-Alder e Friedel-Craft) che producono il residuo carbonioso [40]. Al contrario in assenza di acidi di Lewis (pattern rosso in Figura 10) sono promosse reazioni intramolecolari che favoriscono la produzione di benzene e di fumo.

## 2.4 ADDITIVI ANTIFIAMMA E ANTIFUMO

Come descritto sopra, il PVC è un polimero intrinsecamente antifiamma, ma certi additivi come i plastificanti di uso generico aumentano la tendenza a “bruciare” e a favorire la produzione di fumo.

Al fine di ritardare la fiamma in un materiale plastico esistono due tipi di approcci: l’approccio fisico e l’approccio chimico. Si può inoltre agire sia sulla fase condensata sia sulla fase gas e di conseguenza inserire additivi che operino principalmente da soppressori di fumo o da veri e propri antifiamma.

Nella Figura 11 si mostra le possibilità di azione di un additivo antifiamma o antifumo in fase gas o in fase condensata.

In Tabella 3 si riporta il meccanismo di azione dei principali ritardanti antifiamma e antifumo.

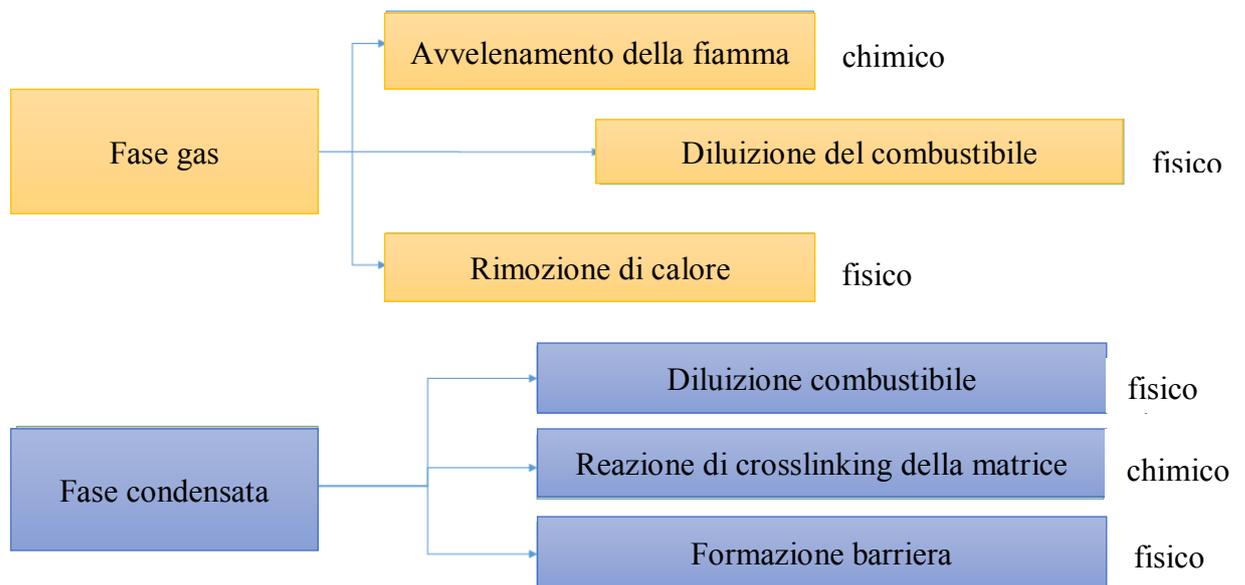


Figura 11: possibilità di azione di un additivo antifiamma ed antifumo

Tabella 3: meccanismo di azione dei soppressori di fumo e dei ritardanti di fiamma

ADDITIVO	AZIONE	FUNZIONAMENTO	PROBLEMI
Triossido di antimonio (ATO) SB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fase gas <ul style="list-style-type: none"> <li>RADICAL TRAPPING</li> </ul>	Sinergia con Cl del PVC	Non protegge la superficie del polimero e impedisce ossidazione da CO a CO <sub>2</sub>
Cloroparaffine	Fase gas <ul style="list-style-type: none"> <li>RADICAL TRAPPING</li> </ul>	Aumento concentrazione di Cl per aumentare la sinergia con ATO	Abbassano la stabilità termica del compound
Acidi di Lewis MoO <sub>3</sub> ZnO Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fase condensata <ul style="list-style-type: none"> <li>FORMAZIONE DI CHAR</li> </ul>	Reticolazione sequenze polieniche a seguito di Dies-Alder e Friedel Craft catalizzate da acidi di Lewis ZnO e Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Abbassano la stabilità termica del compound, alcuni sono colorati e impediscono la trasparenza del manufatto
Organofosfati	Fase gas <ul style="list-style-type: none"> <li>RADICAL TRAPPING</li> </ul> Fase condensata <ul style="list-style-type: none"> <li>FORMAZIONE DI CHAR</li> </ul>	Agiscono sia in fase condensata, (l'acido fosforico catalizza la formazione di char e diluisce il combustibile) sia in fase gas (i radicali PO• e HPO• agiscono come scavenger degli <i>hot radicals</i> ). A seconda che operino in fase condensata o in fase gas agiscono da soppressori di fumo o da ritardanti di fiamma.	Il loro effetto è sinergico con gli altri additivi ma non possono essere usati singolarmente
Composti di Rame	Fase condensata <ul style="list-style-type: none"> <li>FORMAZIONE DI CHAR</li> </ul>	Reductive coupling	Colore verde/blu che impedisce trasparenza
Idrossidi metallici Mg(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	Fase gas <ul style="list-style-type: none"> <li>ASSORBIMENTO DI CALORE</li> <li>DILUIZIONE DI COMBUSTIBILE</li> </ul> Fase condensata <ul style="list-style-type: none"> <li>DILUIZIONE DI COMBUSTIBILE</li> <li>BARRIERA FISICA</li> </ul>	L'assorbimento di calore è dovuto al fatto che la degradazione di questi additivi è una reazione endotermica, che produce vapore acqueo che diluisce i gas combustibili. Oltre a ciò questi additivi formano una patina di ossido che fornisce protezione al materiale.	

## 2.5 ACID SCAVENGER

Per capire come avviene la cattura dell'HCl in fase condensata occorre comprendere il meccanismo di degradazione del PVC ed in particolare dei compounds in PVC durante la combustione. La termogravimetria in isoterma o con varie rampe di riscaldamento è la tecnica usata da diversi gruppi di ricerca per tale scopo e il modello più accettato dalla comunità scientifica è il modello a due stadi di Wu [41].

La degradazione di un compound in PVC sarà molto più complessa in funzione degli additivi presenti, che interagiranno con l'HCl sviluppato o che potranno evaporare e/o decomporsi influenzando le curve termogravimetriche in un pattern spesso di difficile comprensione. La formulazione in Tabella 4, ad esempio, presenta la degradazione indicata dalla TGA-FTIR in Figura 12 e in Figura 13.

Nel primo step, tra 223°C e 323°C, si ha il rilascio dei seguenti gas:

- HCl a causa della zip elimination,
- CO<sub>2</sub> derivante dalla reazione tra HCl e CaCO<sub>3</sub>,
- Idrocarburi volatili generici che derivano dalla pirolisi del PVC
- plastificante DINP che inizia ad evaporare a 230°C.

L'ultimo step riguarda una massiccia emissione di CO<sub>2</sub> dovuta alla decomposizione di CaCO<sub>3</sub>.

*Tabella 4: una formulazione di PVC*

Formulation (phr)	
PVC	100
DINP	50
Stabilizer	5
CaCO <sub>3</sub>	90

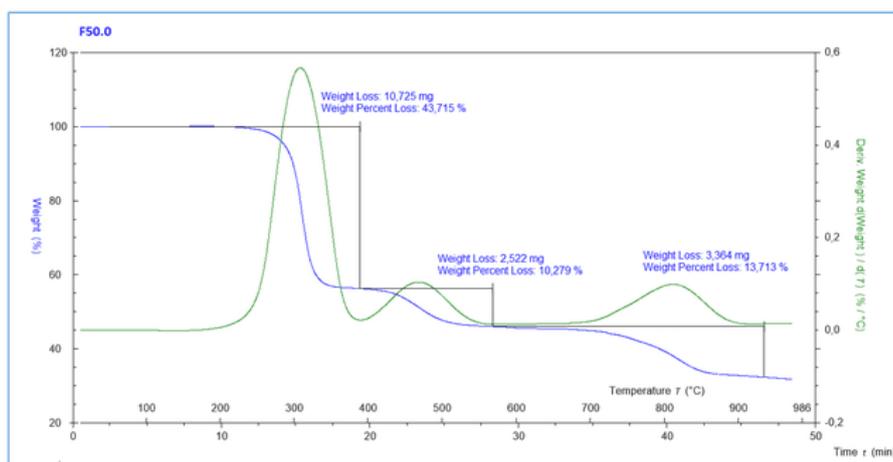


Figura 12: TGA della formulazione in Tabella 4

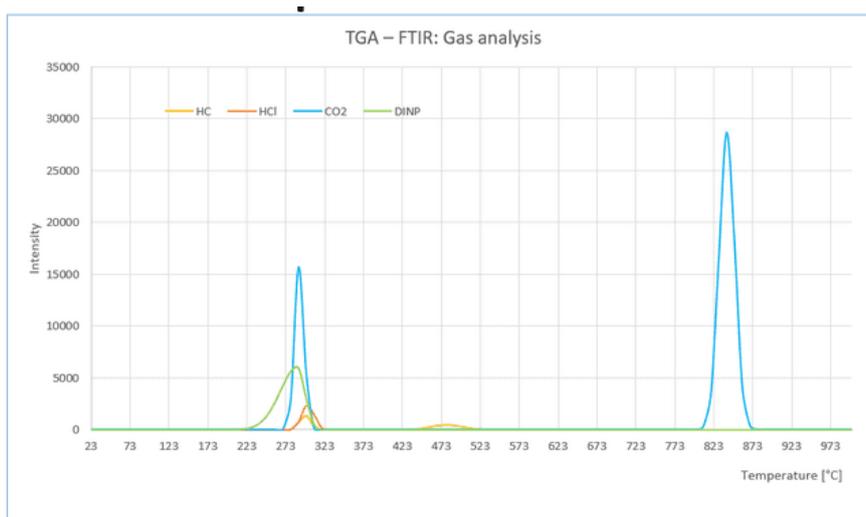


Figura 13: TGA-FTIR della formulazione in Tabella 4

Un buon acid scavenger, che si comporta in maniera ottimale secondo le norme EN 60754-1 e EN 60754-2, deve quindi assorbire quanto più HCl possibile durante il processo di combustione del PVC, in un intervallo di temperatura compreso tra 250°C e 360°C e deve dare prodotti di reazione stabili in un range che va da 360 °C fino alla temperatura massima del test eseguito (ad esempio 810 °C nella norma EN 60754-1 e 965 °C nella norma EN 60754-2).

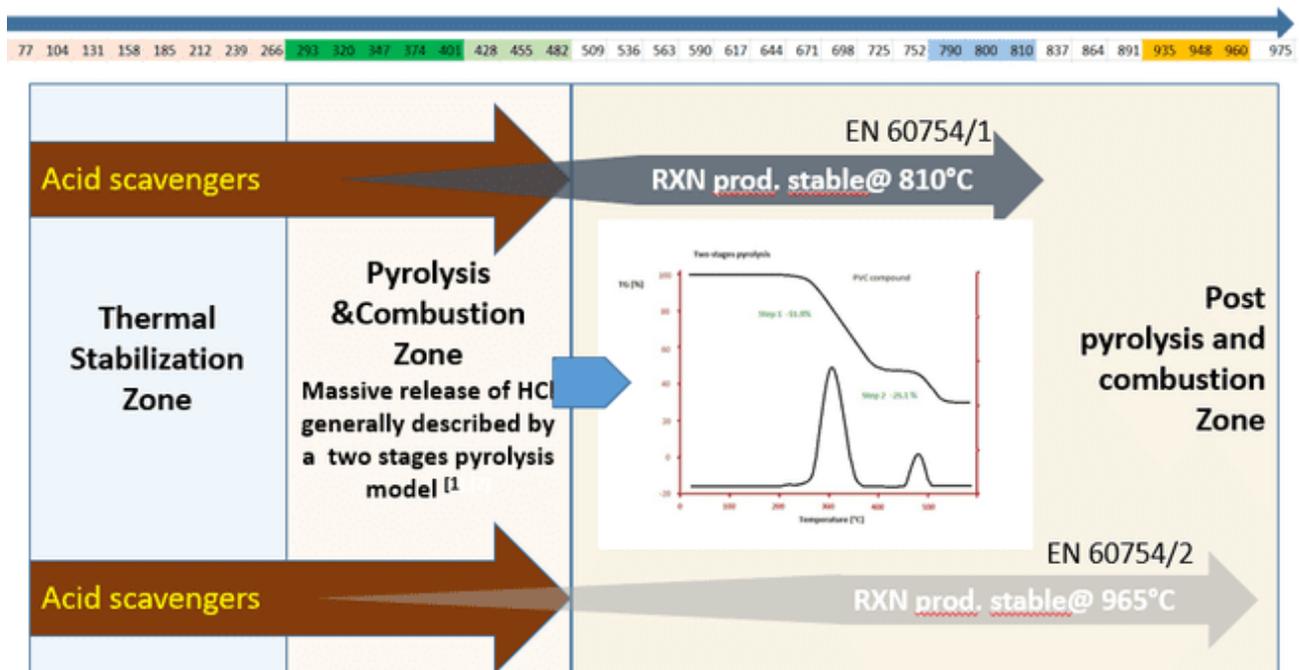


Figura 14: azione di un acid scavenger

Spesso le reazioni che coinvolgono il processo di assorbimento di HCl sono parecchio complicate da essere interpretate e sono costituite da una serie di passaggi di HCl fra i vari attori che partecipano al processo. Capire come interagiscono gli acid scavengers fra loro e con la matrice polimerica è uno dei modi per migliorare l'efficienza del processo di cattura dell'acido cloridrico.

Gli acid scavengers si dividono in due classi:

- 1) acid scavengers per stabilizzare termicamente il PVC (saponi metallici, idrossidi di metalli alcalini e alcalini terrosi, idrotalciti, zeoliti, idrocalumiti ecc.);
- 2) acid scavengers impiegati come assorbitori di HCl ad alte temperature.

Questi ultimi sono miscele di assorbitori di acidi che agiscono in maniera sinergica in grado di intrappolare l'HCl in un range di temperatura che va dai 200°C fino a 1000 °C, impedendone il rilascio in fase gassosa durante la combustione del compound.

Gli esempi più semplici di acid scavengers per le alte temperature sono i carbonati di calcio fini, da sempre utilizzati nel PVC per produrre compounds a bassa emissione di fumi acidi da utilizzare in specifiche applicazioni. Cavi a bassa emissione di fumi acidi sono ad esempio

richiesti nelle piattaforme petrolifere, in accordo a specifici capitolati di fornitura richiesti da Exxon, Eni, Agip, ecc. e in alcuni standard nazionali.

Altri additivi utilizzati sono formule contenenti due o più acid scavengers per le alte temperature che lavorano in maniera sinergica fra loro e con il polimero in un ampio intervallo di temperature. Tali miscele sono generalmente formule proprietarie di produttori di cavi o di compound per cavi che hanno aperto settori di ricerca finalizzati ad abbattere i fumi acidi scaturiti dalla combustione dell'articolo, per aprirsi nuove fasce di mercato dove vendere i loro prodotti.

### 3 CAVI ELETTRICI

#### 3.1 I CAVI IN PVC

Un cavo elettrico è uno strumento che serve per trasportare energia e informazioni in diversi settori: energia, segnale e controllo, telecomunicazioni, ferroviari, miniera, automotive ecc.

E' formato da un conduttore elettrico che consiste in un insieme di uno o più fili avvolti tra di loro e rivestiti da uno o più strati di materiale che funge da isolante, che potrebbe contenere riempitivi, armature e schermi e che è avvolto da una protezione esterna che si chiama guaina.



*Figura 15: un cavo elettrico*

In quasi tutti i cavi elettrici si impiegano metalli con una resistività elettrica molto bassa per i fili conduttori (per esempio rame o alluminio). Questi ultimi hanno uno spessore variabile a seconda della portata di corrente e a seconda che sia richiesta una maggiore resistenza alle sollecitazioni meccaniche, o una maggiore flessibilità e possono essere intrecciati a spirale, appiattiti o sagomati. Isolamenti riempitivi e guaine possono essere prodotti con diversi materiali polimerici termoplastici e termoindurenti (PVC, HEPR, NBR, XLPE, PE, CPE cloroprene, teflon, polimeri fluorurati, siliconi ecc.) Tra questi, il materiale plastico non solo più usato, ma anche in grado di garantire il miglior rapporto costi/prestazioni è il PVC. Per quanto riguarda la sostenibilità del materiale nelle formulazioni utilizzate per produrre i cavi, è importante considerare come tutta la filiera del

PVC abbia operato negli ultimi 10 – 20 anni per rendere non solo le produzioni ma anche i prodotti sempre più sostenibili [31].

Nonostante questo, nelle ultime decadi si è registrata una diminuzione notevole dell'utilizzo di PVC nei cavi per via dell'uso di materiali che non producono fumi acidi chiamati *halogen free*. Nel Grafico 1 si evidenzia la diminuzione del consumo (in percentuale) di *compounds* in PVC rispetto agli altri polimeri nel settore dei cavi. [42][44]

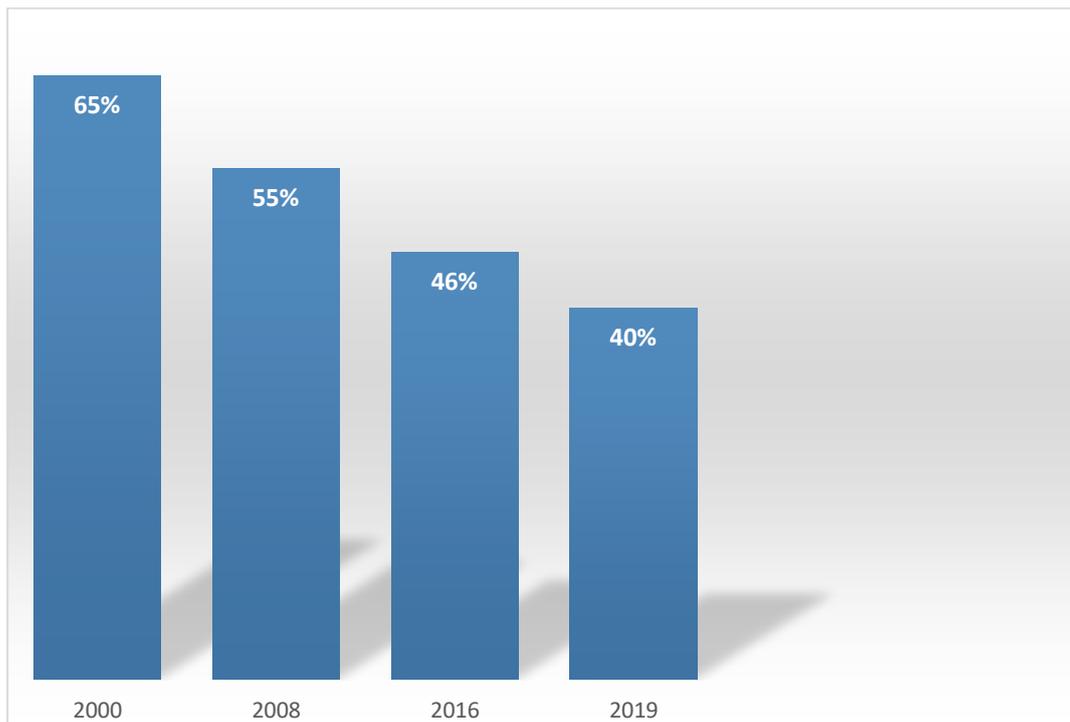


Grafico 1: consumo percentuale di compounds in PVC per cavi

### 3.2 CPR E CAVI IN PVC

Il CPR (Construction Product Regulation) [1] è un regolamento Europeo (UE/305/2011) che fissa le condizioni per la commercializzazione dei prodotti da costruzione e che ha sostituito la Direttiva del Consiglio 89/106/CEE (CPD) nel 2017. L'obiettivo del Regolamento è di garantire la libera circolazione dei prodotti da costruzione nell'Unione Europea, adottando un linguaggio tecnico armonizzato capace di definire prestazioni e caratteristiche essenziali, al fine di ridurre al minimo i rischi per persone e beni. Le opere da costruzione devono soddisfare sette requisiti ([1] allegato I del CPR), tra i quali la sicurezza in caso di incendio. Il punto due dell'allegato I del CPR dice testuale:

*“Le opere di costruzione devono essere concepite e realizzate in modo che, in caso di incendio:*

- *La capacità portante dell'edificio possa essere garantita per un periodo di tempo determinato*
- *La generazione e la propagazione del fuoco e del fumo al loro interno siano limitate*
- *La propagazione del fuoco a opere vicine sia limitata*
- *Gli occupanti possano abbandonare le opere di costruzione o essere soccorsi in altro modo*
- *Si tenga conto della sicurezza delle squadre di soccorso"*

Gli elementi chiave del CPR per garantire la sicurezza in caso di incendio sono una classificazione armonizzata dei prodotti da costruzione in termini di prestazioni al fuoco, la presenza di standard e requisiti comuni, l'uso delle medesime procedure di controllo da parte delle autorità competenti, la presenza sul prodotto finito di una marcatura CE che implica una dichiarazione di prestazione (DoP) senza la quale la marcatura CE non può essere apposta.

Tra i vari prodotti a cui si applica la CPR, ci sono anche i cavi elettrici. A questo proposito il CPR ha attivato due norme tecniche:

- EN 50575, una norma di prodotto che "specifica i requisiti di reazione al fuoco, i metodi di prova e di valutazione dei cavi elettrici utilizzati per la fornitura di elettricità e per il controllo e la comunicazione";
- EN 13501-6, che definisce classi, classi aggiuntive, norme tecniche e requisiti.

Tutti i cavi in posa fissa presenti negli edifici (energia, comunicazione e ottici), quindi, dovranno essere classificati in base alle euro classi previste dalla EN 13501-6. Per la reazione al fuoco sono previste 7 classi, identificate dal pedice «ca» (cables) in funzione delle loro prestazioni decrescenti: Aca, B1ca, B2ca, Cca, Dca, Eca, Fca.

In Tabella 5 sono messe in relazione le varie classi con i test necessari per la valutazione e i requisiti.

Oltre alla classificazione principale riportata in Tabella EN 13501-6, sono presenti anche le seguenti classi aggiuntive:

- s = valutazione opacità dei fumi. Varia da s1a, s1b, s2 e s3 con prestazioni decrescenti
- d = valutazione del gocciolamento di particelle incandescenti. Varia da d0 a d2 con prestazioni decrescenti

a = valutazione acidità dei fumi. Varia da a1 a a3 con prestazioni decrescenti

La CPR porta all'ottenimento di un sistema di classificazione per i cavi in posa fissa valido in tutto il territorio dell'Unione Europea.

In Italia, in base alla CEI UNEL 35016, sono presenti quattro tipologie di classificazioni per cavi (Tabella 6) in termini di prestazioni al fuoco.

Tabella 5: classi di reazione al fuoco secondo EN 13501-6

CLASSI	TEST	CRITERI CLASSIFICAZIONE
A <sub>ca</sub>	EN ISO 1716	PCS ≤ 2,0 MJ/kg
B1 <sub>ca</sub>	EN 50399	FS ≤ 1,75 m THR 1200s ≤ 10 MJ Peak HRR ≤ 20 kW FIGRA ≤ 150 W/s
B2 <sub>ca</sub>	EN 60332 1-2	H ≤ 425 mm
C <sub>ca</sub>	EN 50399	FS ≤ 2,0 m THR 1200 ≤ 30 MJ PEAK HRR ≤ 60 kW FIGRA ≤ 300 W/s
D <sub>ca</sub>	EN 60332 1-2 EN 50399	H ≤ 425 mm THR 1200s ≤ 70 MJ PEAK HRR ≤ 400 kW FIGRA ≤ 1300 W/s
E <sub>ca</sub>	EN 60332 1-2 EN 60322 1-2	H ≤ 425 mm
F <sub>ca</sub>	EN 60322 1-2	H > 425 mm

Prestazione decrescente

Tabella 6: classificazione italiana per le performance dei cavi in un incendio secondo la CEI UNEL 35016

CPR Class	Additional classes	Who?
B2ca	s1a d1 a1	LSZH
Cca	s1b d1 a1	LSZH
Cca	s3 d1 a3	PVC
Eca	none	PVC

In base ad una valutazione del rischio incendio fatta in accordo alle specifiche normative dei vari paesi Europei, si scelgono gli opportuni cavi secondo il criterio “maggior rischio incendio”, “cavo a prestazioni più alte”. La Tabella 7 tratta da [42] fornisce alcune indicazioni per la scelta dei cavi in funzione dei luoghi dove devono essere posti.

Tabella 7: location per cavi elettrici in PVC

<b>HIGHLY FREQUENTLY INTERCHANGE PLACES</b>		<b>RAILWAYS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Railway and maritime stations</li> <li>▪ Subways</li> <li>▪ Terminals</li> </ul>	HIGH RISK	
<b>TRANSPORT AND COMMUNICATION</b>		<b>GALLERIES AND PARKING LOTS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Railways</li> <li>▪ Railway tunnels with a length of more than 1,000 m</li> <li>▪ Road tunnels with a length exceeding 500 m</li> <li>▪ Garages</li> </ul>	HIGH RISK	
<b>HEALTH FACILITIES</b>		<b>HEALTH</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Hospital and nursing homes with hospitalisation</li> <li>▪ Assisted residences for the elderly and disabled</li> <li>▪ Rehabilitation facilities</li> </ul>	MEDIUM RISK	
<b>ENTERTAINMENT, SHOW AND CULTURE</b>		<b>ENTERTAINMENT</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cinemas, theatres, discos</li> <li>▪ Sports centres and gyms</li> <li>▪ Museums, galleries, exhibition spaces</li> <li>▪ Exhibition areas</li> <li>▪ Libraries</li> <li>▪ Shopping centres</li> </ul>	MEDIUM RISK	
<b>SCHOOLS</b>		<b>SCHOOLS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ School buildings of every order and degree</li> </ul>	MEDIUM RISK	
<b>HIGH BUILDINGS</b>		<b>HIGH BUILDINGS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Buildings for civil use with fire-fighting &gt; 24 m to 28 m</li> <li>▪ Companies and offices with over 300 people</li> </ul>	MEDIUM RISK	
<b>ACCOMMODATION FACILITIES</b>		<b>HOTELS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Hotel, motel, guesthouses</li> <li>▪ Tourist villages, holiday homes, campgrounds</li> <li>▪ Student accommodation</li> <li>▪ Holiday farms and bed &amp; breakfast</li> </ul>	MEDIUM RISK	
<b>RESIDENTIAL BUILDINGS</b>		<b>RESIDENCE</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Houses and residential buildings &lt; 24 m to 28 m</li> <li>▪ Small companies, professional offices</li> <li>▪ Shops, bars and restaurants</li> </ul>	LOW RISK	

### 3.3 CLASSIFICAZIONE ADDIZIONALE ACIDITA'

La EN-60754-2 è lo standard tecnico previsto dal CPR per la classificazione addizionale acidità per i cavi. Lo standard tecnico EN-60754-1 era utilizzato in passato per la misura dell'acidità dei fumi cavi in PVC ed è ancora utilizzato per la valutazione di alcune tipologie di cavi nazionali.

Lo standard tecnico EN 60754-2, in accordo con la CPR, prevede la bruciatura di una porzione del cavo in PVC in un forno tubolare in condizioni isoterme a una temperatura scelta tra 935°C e 965°C come mostrato in Figura 16. I fumi sono poi raccolti in due gorgogliatori contenenti acqua bidistillata. Si porta a volume la soluzione contenente i fumi emessi dal PVC e si effettuano misure di pH e conducibilità.

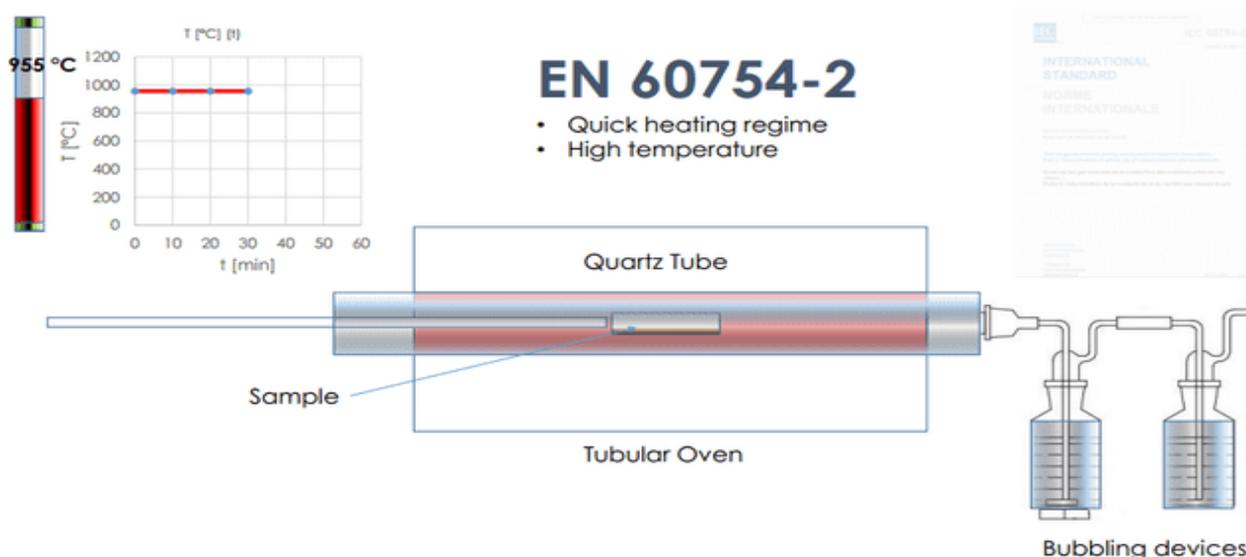


Figura 16: standard tecnico EN 60754-2

Si distinguono così le tre classi di acidità dei fumi:

- Class a1: pH > 4,3, Conducibilità [ $\mu\text{S}/\text{mm}$ ] < 2,5;
- Class a2: pH > 4,3, Conducibilità [ $\mu\text{S}/\text{mm}$ ] < 10;
- Class a3: no a1, no a2

Lo standard tecnico EN 60754-1, prevede la bruciatura di una porzione del cavo tramite un aumento di temperatura graduale con una rampa di riscaldamento (40 min fino al raggiungimento della temperatura di 800°C) e poi un mantenimento a tale temperatura per altri 20 minuti come mostrato in Figura 17. I fumi sono poi raccolti in due gorgogliatori contenenti una soluzione 0,1 N di NaOH e l'acidità dei fumi è determinata con una titolazione che permette

di determinare i mg di alogenuro di idrogeno per grammo di compound. La titolazione misura HCl e HBr (senza avere la possibilità di distinguerli) ed è suggerita solo per valori di acidità maggiori di 5 mg/g, al di sotto dei quali diventa poco accurata. Nel caso della presenza di fluoro occorre completare l'analisi con altri standard quali IEC 60684-2.

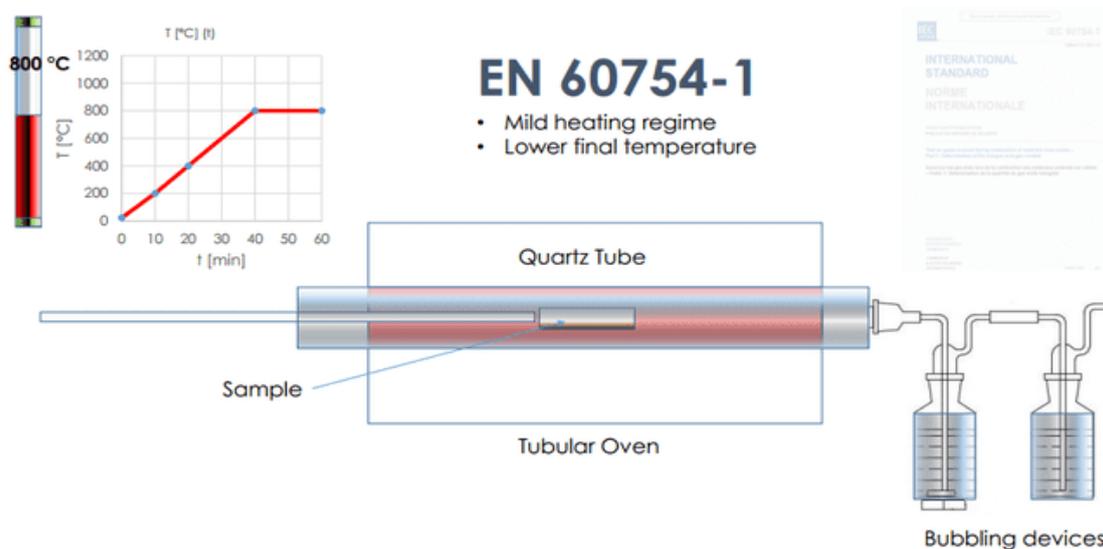


Figura 17: standard tecnico EN 60754-1

La Figura 18 mostra la IEC 60754-3 che ha le stesse condizioni di riscaldamento della EN 60754-2. L'unica differenza è che la quota raccolta dai gorgogliatori è analizzata in cromatografia ionica (IC) mediante il metodo indicato in ISO10304-1. F, Cl e Br sono dunque determinabili singolarmente.

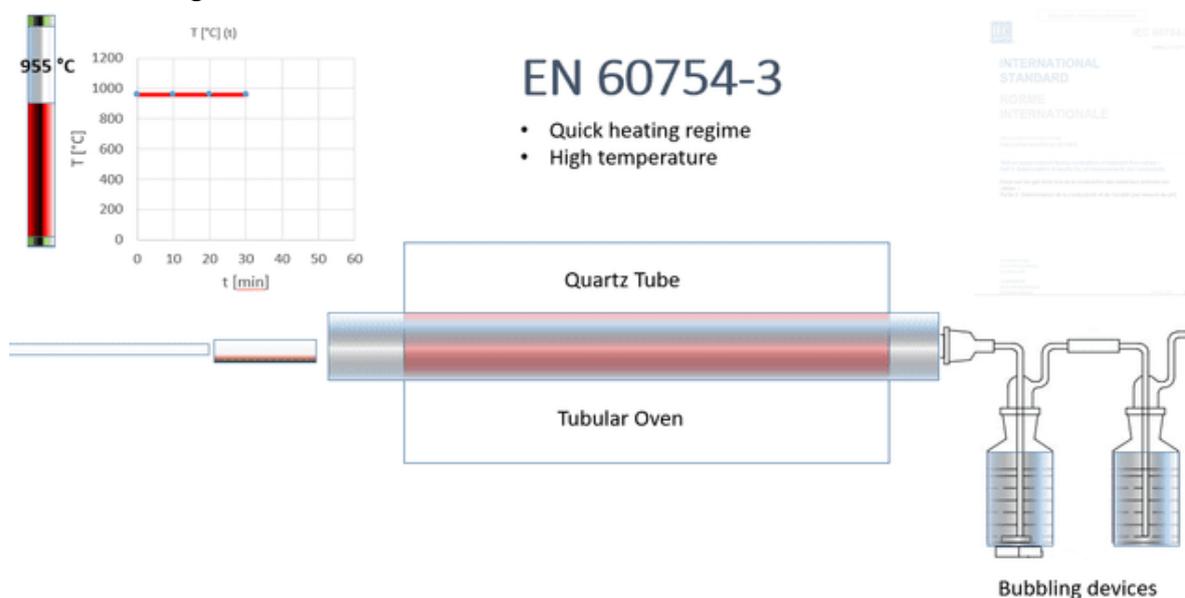


Figura 18: standard tecnico EN 60754-3

## 4 SCOPO DELLA TESI

In un arco di tempo che va dal 2013 al 2020, il Gruppo Italiano Compound per Cavi (GICC, gruppo di ricerca che riunisce i maggiori compoundatori di PVC Italiani), con il supporto dell'Istituto Giordano (Ente Tecnico all'avanguardia nel testing di Prodotto, Certificazione, Ricerca e Progettazione), il PVC Forum Italia (l'associazione che riunisce la filiera italiana del PVC) e il PVC4cables (la piattaforma di EVCM dedicata alla filiera dei cavi in PVC), ha confrontato le due norme tecniche su una serie di compound in PVC per cavi e su alcune tipologie di cavo. I dati sono stati presentati in una serie di conferenze tenutesi fra il 2017 e il 2020 [16].

GICC ha messo in evidenza come eseguendo la EN 60754-1, i campioni di prova con acid scavengers forniscono valori di pH più elevati e valori di conducibilità inferiori. Il divario tra i valori ricavati applicando EN 60754-2 ed EN 60754-1 dipende dal meccanismo di azione degli acid scavengers utilizzati: in loro assenza le differenze sono praticamente nulle, invece in loro presenza le differenze sono importanti. Infatti, EN 60754-2 non ha una rampa di riscaldamento e opera ad alte temperature; questo impedisce agli assorbitori di interagire in maniera efficiente con HCl. Al contrario, EN 60754-1, prevede una rampa di riscaldamento e opera a temperature più basse, fatto che garantisce agli acid scavengers più tempo per intrappolare l'HCl in fase condensata, come avviene normalmente negli incendi reali, dove la temperatura non raggiunge istantaneamente 955°C.

Lo scopo della presente tesi è:

- verificare l'impatto degli acid scavengers sulle principali proprietà dei compounds in PVC e sulle proprietà di resistenza alla fiamma.
- verificare la differenza tra la EN 60754-1 e la EN 60754-2 misurando l'acidità dei fumi di alcuni compounds di PVC per cavi in isoterma a 950 °C (EN 60754-2) e con rampa di riscaldamento (EN 60754-1).

La ragione di questa ipotesi risiede nel fatto che gli acid scavengers hanno bisogno di tempo per reagire con l'HCl gassoso. La presenza di una rampa di riscaldamento e le temperature più basse utilizzate nella EN 60754-1 conferiscono una cinetica più lenta nel rilascio di HCl. Ciò comporta che l'acidità dei fumi misurata seguendo tale norma tecnica è inferiore a quella ottenuta con la EN 60754-2. Tutto ciò serve a giustificare la procedura di advocacy, da parte delle associazioni dei produttori di PVC, per modificare la norma EN 60754-2 con

l'introduzione di una rampa di riscaldamento e una temperatura di prova inferiore: infatti, i cavi classificati a3 e testati con EN 60754-1 sono risultati in classe a2 [16].

## 5. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 5.1 PREPARAZIONE DRY BLENDS E PROVINI

Basandosi su formulazioni già note in azienda, si sono preparati 10 differenti dry blends riportati in Tabella 8. I dry blends sono stati preparati al Grindomix per 3 minuti a 1200 rpm.

In Figura 19 sono riportati schematicamente i passaggi necessari per le analisi alle quali sono stati sottoposti i dry blends.

*Tabella 8: formulazioni dry-blends*

	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
PVC K70	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DINP	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ESBO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
IX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
STABILIZZANTE	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ATO		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
CaCO <sub>3</sub> grossolano			90							
CaCO <sub>3</sub> fine				90						
CaCO <sub>3</sub> ultrafine					90				90	90
ULTRACAL						90				
Mg(OH) <sub>2</sub>							90		30	
Al(OH) <sub>3</sub>								90		30

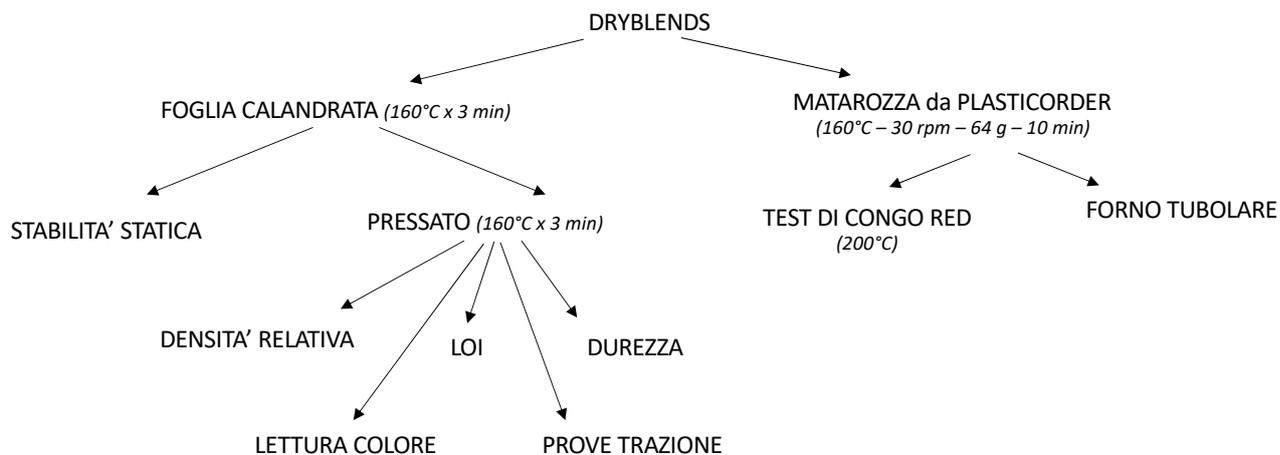


Figura 19: schema preparazione provini da dry-blends

Di seguito vengono riportate e commentate le caratterizzazioni svolte.

## 5.2 CARATTERIZZAZIONI CAMPIONI

### 5.2.1 PROVE DI DUREZZA



Figura 20: strumento utilizzato per le prove di durezza

La durezza shore di elastomeri e polimeri elastici in gomma viene determinata con il metodo di prova in accordo alle norme tecniche ISO 7619-1 e ASTM D2240.

Nel caso dello *Shore A* la prova di durezza è condotta con un penetratore a tronco di cono con apertura angolare del cono di 35°. In questo metodo di prova, si calcola la profondità a cui un penetratore a molla entra nel materiale rispondendo in maniera diversa in funzione della durezza. In modo particolare minore sarà la profondità di indentazione, maggiore sarà la durezza.

I provini sottoposti alle prove di durezza sono stati preparati ritagliando il pressato per ottenere quadrati di dimensioni 4x4 cm, con uno spessore di 6 mm. Lo strumento utilizzato è un durometro manuale digitale (Gibitre Instrument).

*Tabella 9: valori medi di durezza ottenuti (derivanti dalla media di 12 misure)*

REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
80	81	87	88	88	92	90	88	89	90

L'aggiunta di cariche e cariche antifiamma contribuisce all'aumento della durezza del materiale plastico in ugual misura e gli *shore A* sono significativamente differenti rispetto a REA1 e REA2 che, come evidenziato in *Tabella 8*, non ne contengono.

### **5.2.2 PROVE DI TRAZIONE**

La prova di trazione (o prova di trazione uniassiale) è una prova di caratterizzazione dei materiali che consiste nel sottoporre un provino di dimensioni standard (chiamato anche "osso di cane") di un materiale in esame ad un carico  $F$  monoassiale inizialmente nullo, che viene incrementato fino a un valore massimo che determina la rottura del materiale.

La prova di trazione serve a determinare diverse caratteristiche del materiale in esame, tra cui il modulo di Young ( $E$ , definito come il rapporto tra sforzo e deformazione), il carico a rottura e l'allungamento percentuale a rottura. In Figura 21 è mostrato lo strumento utilizzato (Dinamometro H10KS HOUNSFIELD). È stata applicata la norma ISO 527-1 con provini 1A.



*Figura 21: strumento per prove di trazione*

In accordo con la norma ISO 572-1, abbiamo ripetuto cinque volte la prova per ciascun campione della Tabella 8. In Figura 22 si mostrano i provini prima e dopo la prova.

*Figura 22: provini prima e dopo la prova*



In Tabella 10 sono riportati i risultati dei test svolti in laboratorio. I valori ottenuti sono la media delle 4 misure effettuate per ciascun campione.

Tabella 10: risultati sperimentali della prova di trazione

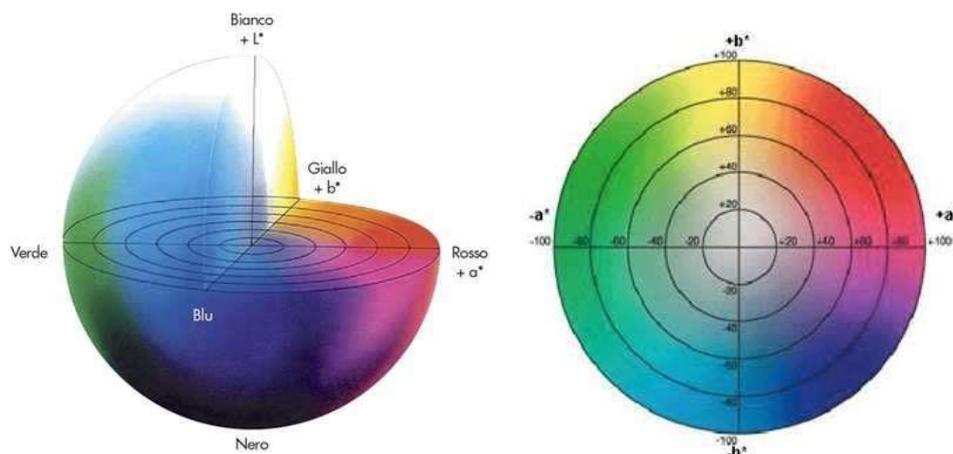
	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
Carico a rottura [N/mm <sup>2</sup> ]	20,3	19,5	13,7	13,2	12,7	12	13,3	12	10,6	10,2
Allung. a rottura [%]	463	439	309	322	258	208	253	283	175	174

Come atteso, l'aggiunta di cariche che induriscono il sistema si riflette in un abbassamento del modulo di Young, con conseguente diminuzione dell'elasticità del materiale plastico.

### 5.2.3 VALUTAZIONE DEL COLORE

Per la valutazione del colore iniziale dei materiali plastici si è effettuata una analisi colorimetrica mediante colorimetro *X-Rite QA2000*. Tramite tale strumento si è in grado di identificare numericamente il colore mediante tre valori appartenenti allo spazio colorimetrico CIE L\*a\*b\*.

Figura 23: rappresentazione grafica dello spazio colorimetrico



L indica la luminosità, espressa in percentuale (0 per il nero e 100 per il bianco), a e b sono le coordinate di cromaticità ed indicano le direzioni del colore, che vanno rispettivamente dal verde (-a\*) al rosso (+a\*) e dal blu (-b\*) al giallo (+b\*).

I risultati ottenuti dall'analisi colorimetrica dei 10 campioni sono riportati in Tabella 11:

Tabella 11: risultati analisi colorimetrica

	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
L	70,14	91,25	88,36	88,96	80,63	63,78	55,98	88,11	68,51	78,53
a	0,61	-0,06	1,38	1,57	2,67	8,32	7,19	1,16	4,82	2,88
b	14,42	5,8	8	9,51	7,2	15,17	3,8	7,61	4,59	7,38



Figura 24: provini dei compounds calandrati

Soffermandosi sull'impatto sul colore, fra le cariche quella che affligge più il colore iniziale è  $Mg(OH)_2$ . Dalla Figura 24 si nota infatti come REA7 presenti un colore tendente al marrone. REA1, essendo privo di cariche, è trasparente al contrario di REA2 che, contendendo il pigmento  $Sb_2O_3$  (ATO), è opaco. Tra tutti i provini, quello dal colore iniziale migliore è quello additivato con  $Al(OH)_3$  (REA8).

### 5.2.4 DENSITA' RELATIVA

La densità relativa può essere determinata in vari modi. I corpi solidi che hanno densità maggiore di quella dell'acqua vengono pesati dapprima in aria e quindi in acqua in condizioni di completa immersione. La densità relativa si ottiene dividendo il peso in aria per la diminuzione di peso del corpo immerso basandosi sul principio di Archimede.



Figura 25: bilancia per calcolo densità relativa

Per ciascun campione sono state effettuate tre pesate in aria e altrettante in acqua in condizioni di completa immersione.

Nella Tabella 12 si riportano i risultati ottenuti.

*Tabella 12: media dei valori di densità relativa ottenuti (derivanti dalla media di tre misure)*

	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
Densità relativa	1,237	1,269	1,552	1,546	1,526	1,484	1,513	1,509	1,581	1,582

### 5.2.5 TEST AL PLASTICORDER

Il plasticorder è lo strumento con il quale si misura lo sforzo (viscosità) di un materiale plastico ad una data temperatura. Una quantità nota di dryblend viene immessa all'interno della camera dello strumento, si inserisce un pistone e su di esso si applica un peso costante. All'interno della camera di 50 cm<sup>3</sup>, il compound viene sottoposto ad uno sforzo torcente da parte di due rotori interni che ruotano con una data *shear rate*.

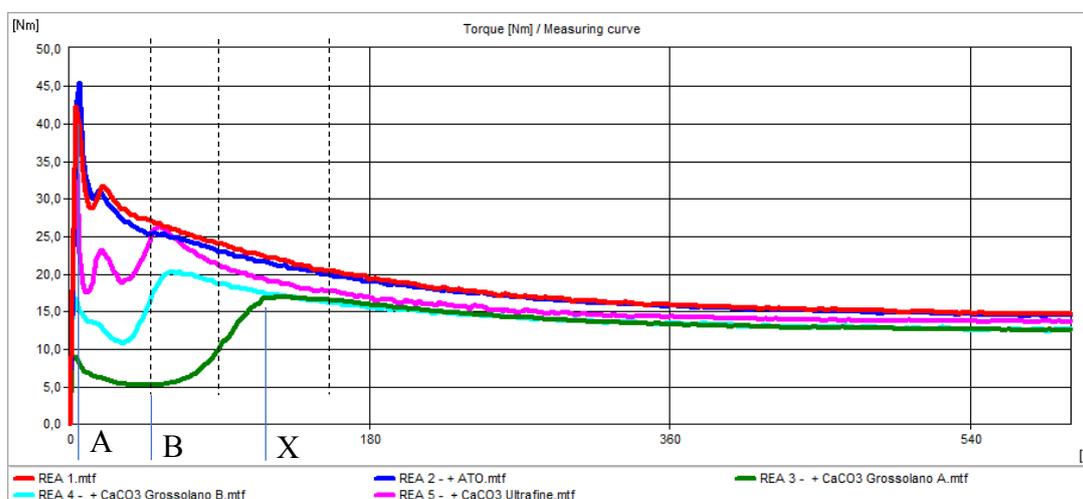


*Figura 26: il plasticorder utilizzato (Brabender Plastograph EC + Mixer W50)*

Da questo test si ottiene un plastogramma che descrive l'andamento del momento torcente [Nm] in funzione del tempo trascorso.

In Figura 27 sono riportati alcuni plastogrammi ottenuti sottoponendo al test i compounds della *Tabella 8*: nelle curve si evidenziano i punti A, B e X discussi di seguito.

Ciascuna curva è caratterizzata da un picco di carico massimo, ossia la zona in cui il momento torcente ha valore massimo, corrispondente al tempo in cui l'operatore applica il peso (punto A), da un punto di minimo sforzo (B) che corrisponde alle fasi iniziali della gelificazione, seguito da un punto di massimo relativo (X), che rappresenta la fine della gelificazione del compound. Il tempo di gelificazione è dato dalla differenza fra il tempo in X e il tempo in A.



*Figura 27: plastogrammi più significativi relativi ai 10 compounds; condizioni di prova 160°C-64g-30 rpm-10 min)*

I plastogrammi di REA1 e REA2 sono praticamente identici essendo privi di cariche e differendo esclusivamente per la presenza di ATO.

All'aumentare delle cariche nel compound aumenta la densità del materiale plastico (Tabella 12) e la camera del plasticorder diventa più vuota causando un ritardo della gelificazione, come confermato dalle curve di REA3/REA4/REA5 rispetto a REA1/REA2.

La Figura 27 mostra inoltre come, a parità di carica totale, il tempo di gelificazione del materiale è funzione della morfologia delle particelle di calcio carbonato.

In modo particolare, più le particelle sono fini maggiore è la frizione che imprimono al compound e più anticipata sarà la gelificazione. Infatti la formula REA5, a base di calcio carbonato ultrafine, presenta un tempo di gelificazione più breve rispetto alle curve a base di calcio carbonato grossolano e fine.

## 5.3 TEST SUL COMPORTAMENTO AD ALTE TEMPERATURE E AL FUOCO DEI COMPOUNDS

### 5.3.1 STRUMENTAZIONE E METODI

#### 5.3.1.1 FORNO WERNER-MATHIS

Le prove di stabilità termica statica vengono eseguite per valutare il colore iniziale, la tenuta di colore e l'entità di degradazione di un manufatto.

Si utilizza un forno WERNER MATHIS (Figura 28), nel quale i provini vengono introdotti a 200°C e vengono mossi verso l'esterno ad una velocità di 0,5 cm ogni 120 secondi.

I provini utilizzati per questo test hanno dimensioni caratteristiche e derivano dalla calandratura dei dryblends preparati a 160°C per 3 minuti.



*Figura 28: forno Werner-Mathis*

### 5.3.1.2 LOI

Il LOI (Limiting Oxygen Index), come definito nella norma tecnica ASTM D 2863, indica la concentrazione minima di ossigeno (espressa in volume percentuale) per supportare la combustione di un dato materiale (temperatura iniziale di  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) in un ambiente in cui è presente un flusso di una miscela di ossigeno-azoto.

Per misurare il LOI è stata applicata la norma tecnica ASTM D 2863 con uno strumento FTT (Fire Testing Technology Limited, Oxygen Index Tester).

Un provino di materiale plastico di specifiche dimensioni (in Figura 29) viene disposto verticalmente in una campana di vetro nella quale scorre un flusso normalizzato di ossigeno/azoto. Si incendia l'estremità superiore e si osserva il comportamento della combustione del provino determinando la durata di bruciatura o il tratto combusto.

Testando una serie di campioni differenti a diverse concentrazioni di ossigeno, si determina la quantità minima di ossigeno, ossia il LOI.

*Figura 29: provino di dimensioni standard per il LOI*



*NOTE: le dimensioni del provino sono definite nella norma tecnica ASTM D2863; nel caso in esame le dimensioni sono: lunghezza = 10.5 cm; larghezza = 6.2 cm; spessore 3 mm)*



*Figura 30: a sinistra: strumento utilizzato per la misurazione del LOI; a destra; provino durante la prova*

Dal punto di vista operativo, si procede prima di tutto con la calibrazione dello strumento (calibrazione gas in termini di concentrazione e flusso) poi si determina il LOI di uno standard interno e successivamente si esegue il test per i campioni in esame.

### 5.3.1.3 STABILITA' TERMICA

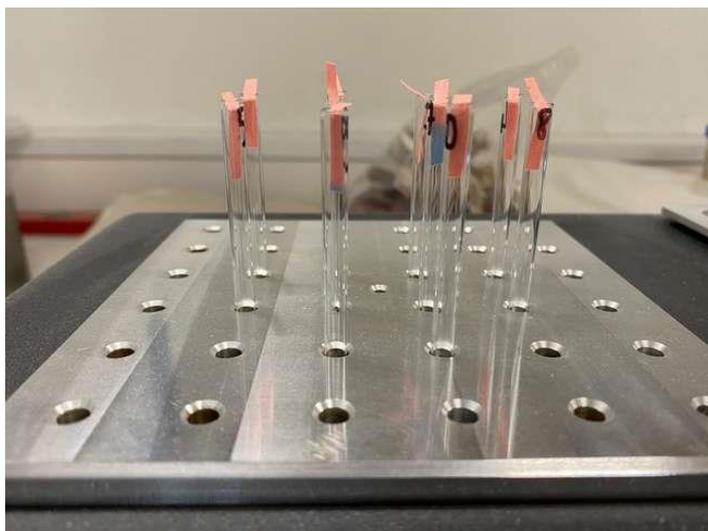
La stabilità termica dei compounds in PVC è misurata in accordo alla norma tecnica EN 60811-405 (gergalmente detta congo red test) utilizzata usualmente nel settore dei cavi elettrici. Consiste nel determinare il tempo di viraggio di una cartina congo rosso a seguito dell'emissione di HCl. Lo strumento utilizzato è un termostato a blocchi Liebisch, Liebisch Labartechnik LT-PVC-210-36-5.



*Figura 31: strumento utilizzato per la misurazione del valore di congo rosso*

Si inserisce una quantità di campione ( $50 \pm 5$ ) mg all'interno di una provetta di vetro e la si pone nel termostato a blocchi (Figura 31) ad una temperatura di  $200 \pm 0,5$  °C. All'estremità superiore della provetta viene posta una cartina rossa che vira al blu quando il PVC inizia ad emettere HCl.

Il valore di congo rosso è il tempo trascorso tra l'inizio della prova ed il momento in cui la cartina vira.



*Figura 32: termostato a blocchi e viraggio della cartina da rosso a blu*

#### **5.3.1.4 FORNO TUBOLARE**

Quando i compounds di PVC bruciano, rilasciano acido cloridrico (HCl) fra i prodotti di combustione, rendendo i fumi acidi.

Il forno tubolare è uno degli strumenti di prova maggiormente utilizzati per quantificare l'acidità dei fumi che vengono prodotti durante la combustione di un campione ad alta temperatura. Con tale apparecchiatura, oltre a quantificare l'acidità dei fumi emessi, sono stati caratterizzati chimicamente anche i residui dei compounds testati.

Lo strumento utilizzato è prodotto da S.A ASSOCIATES (Halogen Acid Gas Generation Test apparatus ) ed ha dimensioni in accordo alla serie EN 60754. I profili di temperatura e il flusso di aria sono settati in un pannello di controllo touch screen e le temperature sono verificate con una termocoppia tarata.



*Figura 33: forno tubolare*

Da un punto di vista operativo, il campione di materiale plastico viene ritagliato in piccoli pezzettini di dimensioni omogenee per evitare passivazione durante la combustione.

Successivamente è pesato in una bilancia analitica ( $1,000 \pm 0,001$ ) g e viene posto su una navicella di combustione di ceramica (Figura 34) che poi è inserita manualmente nel forno.



*Figura 34: navicella di ceramica per forno tubolare*

Sono state effettuate due serie di misurazioni dei 10 compounds di Tabella 8: per la prima serie è stata applicata fedelmente la EN 60754-2, impostando un profilo di temperatura isoterma a 950 °C, per la seconda serie impostando il profilo di riscaldamento in accordo alla EN 60754-1. In entrambe le serie i fumi della combustione del materiale plastico sono stati raccolti in due gorgogliatori contenenti acqua bidistillata posti a valle del forno. Le acque sono filtrate mediante filtro a pieghe e portate a volume all'interno di un matraccio da 1L. Dalla soluzione filtrata si prelevano aliquote sulle quali vengono condotte le seguenti analisi:

- misurazione del pH (mediante pHmetro) e della conducibilità (mediante conduttimetro) per valutare la quantità di HCl presente;
- cromatografia Ionica (CI) per valutare gli anioni presenti che possono contribuire al pH e alla conducibilità;
- ICP (Inductive Coupled Plasma) per valutare i cationi che possono contribuire alla conducibilità.

I residui solidi sono stati analizzati tramite microscopia SEM-EDX e spettroscopia FTIR-ATR per valutare qualitativamente e quantitativamente il residuo carbonioso.

### 5.3.2 ANALISI RISULTATI

Di seguito si riportano i risultati ottenuti per i test descritti nel paragrafo precedente.

TECHNICAL SERVICE LABORATORY S.GIORGIO DI PIANO (BO)  
 REAGENS – R&D – 21REAV  
 Date: 12 July 2021      Static Thermal Stability (200°C) 0.5 cm/ 2'    WM2

0	80'	CR	
21REAV_01		80'	REA1
		92'	REA2
		107'	REA3
		98'	REA4
		74'	REA5
		445'	REA6
		57'	REA7
		82'	REA8
		60'	REA9
		78'	REA10

Figura 35: risultati test stabilità termica

Tabella 13: valori di rosso congo (media di due misurazioni)

	C.R (min) @ 200°C
REA1	80
REA2	92
REA3	107
REA4	98
REA5	74
REA6	445
REA7	57
REA8	82
REA9	60
REA10	78

Tabella 14: valori di LOI valutati con la procedura descritta nella norma ASTM D 2863

	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
LOI (%O <sub>2</sub> )	25	29	28	27	22	23	35	33-35	24	25

Tabella 15: analisi del residuo solido tramite microscopia SEM/EDX e spettroscopia FT-ATR

	EN 60754-1		EN 60754-2	
	Elementi da SEM/EDX	Sostanze da IR	Elementi da SEM/EDX	Sostanze da IR
REA1	-	-	-	-
REA2	-	-	-	-
REA3	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub>	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>
REA4	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub>	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>
REA5	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub>	Ca, Cl	CaCl <sub>2</sub>
REA6	Non valutate	Non valutate	Non valutate	Non valutate
REA7	Mg	MgCl <sub>2</sub>	Mg	MgO
REA8	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
REA9	Ca, Cl, Mg	MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	Ca, Cl, Mg	CaCl <sub>2</sub> , MgO
REA10	Ca, Cl, Al	CaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca, Cl, Al	CaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

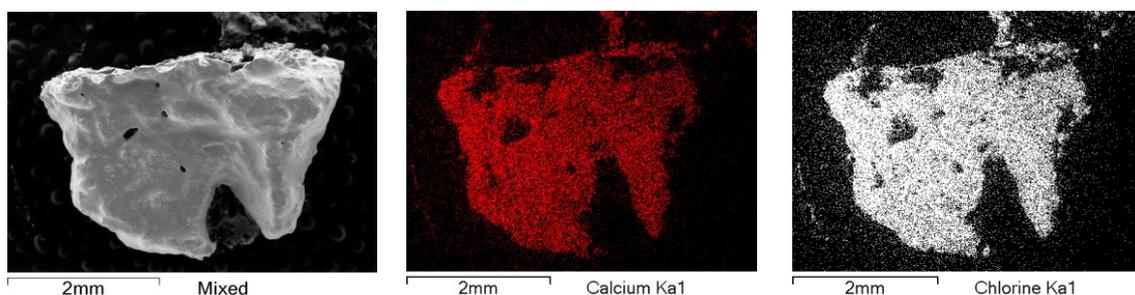
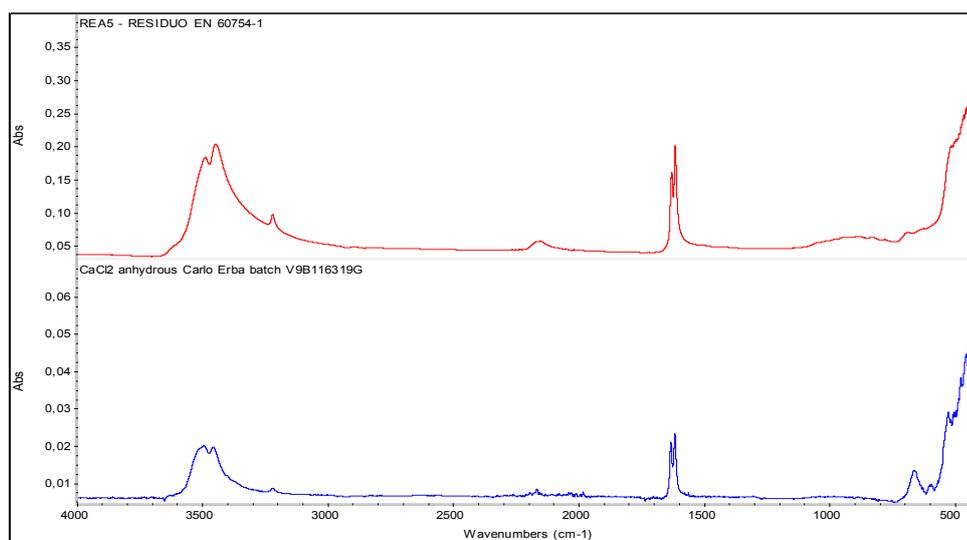
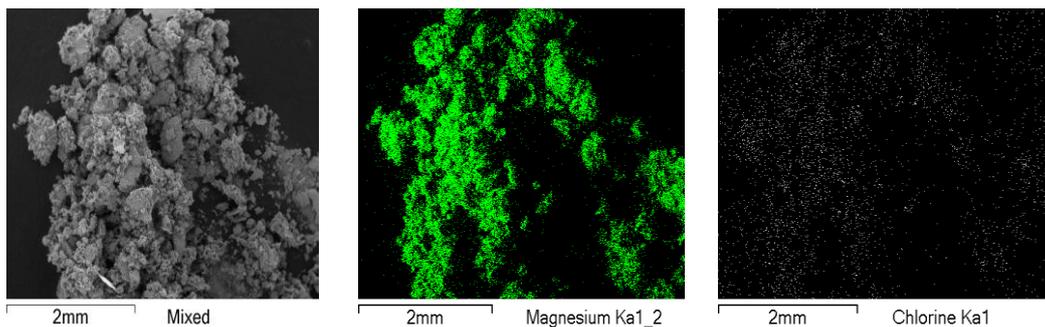


Figura 36: In alto, spettro IR del residuo (profilo rosso) per REA5 dopo EN 60754-1 in confronto a CaCl<sub>2</sub> standard (profilo blu). In basso, la distribuzione degli elementi principali evidenziati all'EDX per REA5 dopo EN 60754-1

Residuo di REA7 @ SEM dopo EN 60754-1



Residuo di REA7 @ SEM dopo EN 60754-2

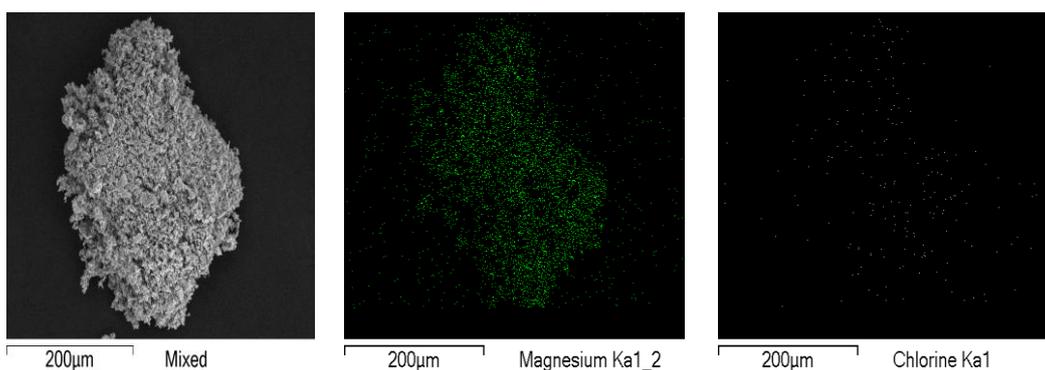


Figura 37: Distribuzione degli elementi principali evidenziati all'EDX per REA7 dopo EN 60754-1 (in alto) e EN 60754-2 (in basso)

Tabella 16: confronto pH per EN 60754-2 e EN 60754-1

pH	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REAv6	REA7	REA8	REA9	REA10
EN 60754-2	2,1	2,1	2,7	2,8	2,7	2,9	2,4	2,4	3,0	3,0
EN 60754-1	2,2	2,3	2,6	2,9	3,2	4,2	2,5	2,4	3,7	2,9

Tabella 17: confronto conducibilità per EN 60754-2 e EN 60754-1

Conducibilità (µS/mm)	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REAv6	REA7	REA8	REA9	REA10
EN 60754-2	368,3	360,3	107,0	85,2	102,6	69,2	223,4	226,6	51,6	60,5
EN 60754-1	359,7	328,5	105,7	70,1	31,1	3,8	180,7	205,2	11,8	25,0

Tabella 18: pH e conducibilità per EN 60754-1

EN 60754/1	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REAv6	REA7	REA8	REA9	REA10
pH	2,2	2,3	2,6	2,9	3,2	4,2	2,5	2,4	3,7	2,9
K (µS/mm)	359,7	328,5	105,7	70,1	31,1	3,8	180,7	205,2	11,8	25,0

L'obiettivo principale delle analisi è evidenziare le proprietà conferite ai compounds dai vari additivi, soffermandosi principalmente sui valori relativi all'acidità dei fumi e cercando di comprendere quali acid scavengers siano in grado di captare l'HCl in maniera più efficiente.

Le prove effettuate al forno tubolare mostrano come la EN 60754-2, condotta a temperature oltre i 900 °C e senza una rampa di riscaldamento, appiattisca le misure livellando le differenze in termini di acidità dei fumi fra i vari acid scavengers (Tabella 16 e 17). Al contrario usando il profilo di temperatura previsto dalla EN 60754-1, si ha un rallentamento dell'emissione di HCl e ciò permette di vedere meglio come lavorano i diversi acid scavengers. Nella Tabella 18 si evidenzia come REA1 abbia i valori di acidità dei fumi più alti fra tutte le formulazioni in esame. Osservando la Tabella 14, relativa al LOI, si osserva anche che REA1 non avendo alcun antifiama, dà un indice di ossigeno molto basso pari a 25 %O<sub>2</sub>. Nel momento in cui si aggiungono 5 phr di ATO (REA2), non si osserva una significativa variazione dei valori di pH e di conducibilità, per il fatto che non ci sono acid scavengers, mentre il LOI sale a 29 %O<sub>2</sub>. Questo è dovuto al fatto che Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha a disposizione tutto l'HCl stechiometrico, generando SbCl<sub>3</sub> gassoso che intrappola i radicali OH• e H• che alimentano la fiamma (avvelenamento della fiamma). Essendo più pesante e permanendo in questo modo più tempo nella fiamma, SbCl<sub>3</sub> è in grado di conferire un maggior ritardo alla fiamma rispetto a HCl. Infatti il LOI passa da 25 in REA1 a 29 in REA2.

Analizzando in confronto con REA2 i dati relativi a REA3 e REA4, contenenti rispettivamente CaCO<sub>3</sub> grossolano e fine, possiamo dedurre che il CaCO<sub>3</sub> riduce leggermente il LOI (Tabella 14), ed ha un impatto su pH e conducibilità in funzione della sua granulometria (Tabella 18). Questo è dovuto alla natura di acid scavenger alle alte temperature del CaCO<sub>3</sub> che toglie dalla fase gassosa una parte di HCl e non lo rende più disponibile a generare SbCl<sub>3</sub>. Se poi si passa al CaCO<sub>3</sub> ultrafine si osserva una miglior acidità dei fumi rispetto a REA2, REA3 e REA4 (Tabella 18), accompagnata ovviamente da un crollo di LOI pari a 22 %O<sub>2</sub> (Tabella 14). Questo è dovuto al fatto che il calcio carbonato ultrafine ha un'elevata area superficiale che lo rende un acid scavenger più efficiente dei precedenti. Il CaCO<sub>3</sub> ultrafine, catturando più velocemente l'HCl gassoso, comporta che:

- i fumi siano meno acidi;
- il meccanismo di avvelenamento della fiamma sia inibito;
- il meccanismo di formazione del residuo carbonioso sia ostacolato.

Riguardo quest'ultimo punto, studi effettuati precedentemente [16] mostrano come il sottrarre HCl inibisca la formazione dello  $ZnCl_2$  e dunque sopprima la produzione di residuo carbonioso, contribuendo alla produzione di fumo.

Ad ulteriore dimostrazione che il  $CaCO_3$  si comporta da acid scavenger in fase condensata, si hanno le analisi FTIR-ATR e SEM-EDX del residuo del compound testato in forno tubolare riportate in Tabella 15 e in Figura 36 che evidenziano la presenza di calcio dicloruro.

Lo stesso calo di LOI accompagnato da un ulteriore riduzione di acidità dei fumi è evidente anche nella formulazione REA 6 che contiene un fortissimo acid scavenger alle alte temperature. In questo caso inoltre possiamo osservare come la presenza di questo fortissimo acid scavenger renda estremamente lungo il test di stabilità termica in accordo a EN 60811-405 (Tabella 13).

REA7 e REA8 hanno i valori di LOI più alti della serie. Simili valori si spiegano considerando che sia  $Mg(OH)_2$  che  $Al(OH)_3$  sono degli ottimi ritardanti alla fiamma che agiscono attraverso un meccanismo di tipo fisico. Essi infatti, rilasciando la loro acqua di cristallizzazione,

- assorbono calore
- diluiscono la fiamma
- creano una barriera fisica di magnesio ossido e allumina rispettivamente.

Diverso è il loro contributo rispetto all'acidità dei fumi. In modo particolare  $Al(OH)_3$  non agisce come acid scavenger: infatti è inerte nel range di temperature "esplorato" dalle due norme e quindi l'acidità dei fumi è tra le più alte delle formulazioni testate. Al contrario  $Mg(OH)_2$  o  $MgO$  reagiscono con HCl formando  $MgCl_2$ , il quale tuttavia non è stabile e si decompone lentamente in  $MgO$  e HCl in temperature comprese fra 450 °C e 550°C. Questo spiega perché anche con  $Mg(OH)_2$ , pur reagendo con HCl, l'acidità dei fumi è alta (Tabella 18). Il residuo nelle navicelle di combustione di REA7 a seguito della EN 60754-1 contiene comunque i segnali di Mg e Cl come evidenziato in Figura 37, segno che in condizioni blande di riscaldamento non tutto il  $MgCl_2$  si decompone in  $MgO$  e HCl. Al contrario, eseguendo la EN 60754-2, nella navicella di combustione la SEM identifica solamente il Mg attribuibile alla presenza del solo  $MgO$  come si nota in Figura 37.

Confrontando REA9 con REA5, si evince che il primo ha 30 phr di  $Mg(OH)_2$ . Sulla base di quanto detto sopra, si riesce subito a capire perché il valore di LOI di REA9 è più alto di REA5 (Tabella 14). Inoltre, REA9 ha un'acidità dei fumi significativamente inferiore sia REA5 sia a REA7 (Tabella 18). Ciò è dovuto al sinergismo che si instaura tra i due *acid scavengers*,  $Mg(OH)_2$  e  $CaCO_3$  ultrafine. Infatti come abbiamo visto sopra,  $MgCl_2$ , che deriva dalla reazione tra  $Mg(OH)_2 / MgO$  con HCl, comincia a decomporsi tra i  $450^\circ C - 550^\circ C$ , rilasciando HCl con una lenta cinetica. L'HCl così rilasciato viene catturato in maniera più efficiente dal calcio carbonato fine che forma nuovamente  $CaCl_2$ , stabile fino a temperature oltre i  $960^\circ C$ .

REA10 contiene un acid scavenger ( $CaCO_3$  ultrafine) ed un ritardante alla fiamma ( $Al(OH)_3$ ). Pertanto, nella REA 10 si osserva un aumento di LOI rispetto alla formula con solo il calcio carbonato ultrafine (REA5), e si osserva una lieve diminuzione in termini di acidità di fumi rispetto REA8 e a REA5, che rientra nelle oscillazioni della misura stessa (Tabella 18).

L'analisi di cromatografia ionica (IC) è stata utilizzata per valutare quali anioni nei gorgogliatori contribuiscono al pH e alla conducibilità (Tabella 19). Di contro l'ICP è stata utilizzata per valutare quali cationi contribuiscono alla conducibilità (Tabella 20).

Tabella 19: risultati analisi IC

EN 60754-1	REA 1	REA 2	REA 3	REA 4	REA 5	REA 6	REA 7	REA 8	REA 9	REA 10
Cl	69,63	93,36	64,47	60,81	23,44	2,98	86,82	17,49	7,02	56,71
F	n.d.									
Br	n.d.									
$NO_3^-$	n.d.									
$NO_2^-$	n.d.									
$SO_4^{2-}$	n.d.									
$PO_4^{3-}$	n.d.									
EN 60754-2										
Cl	83,11	84,97	98,7	70,94	97,07	60,06	41,21	98,56	42,81	43,28
F	n.d.									
Br	n.d.									
$NO_3^-$	n.d.									
$NO_2^-$	n.d.									
$SO_4^{2-}$	n.d.									
$PO_4^{3-}$	n.d.									

Tabella 20: risultati analisi ICP

EN 60754-1	REA 1	REA2	REA3	REA4	REA5	REA6	REA7	REA8	REA9	REA10
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
EN 60754-2										
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Dalla analisi dei dati si evince che le specie più concentrate sono Cl<sup>-</sup> e il conseguente H<sup>+</sup>, mentre tutti gli altri cationi e anioni sono in concentrazioni trascurabili. Assumendo la completa dissociazione di HCl in H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, dalla concentrazione del Cl<sup>-</sup> si ricava facilmente il pH. Le Tabelle 21 e 22 mostrano come i valori di pH calcolati dall'IC siano abbastanza in linea con quelli misurati con il pHmetro, segno che il contributo al pH di altre specie è zero.

Tabella 21: confronto pH misurato vs quello calcolato da Cl per EN 60754-1

EN 60754-1	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REAv6	REA7	REA8	REA9	REA10
pH	2,2	2,3	2,6	2,9	3,2	4,2	2,5	2,4	3,7	2,9
pH da Cl	2,0	2,4	2,7	2,8	3,2	4,1	2,3	2,3	3,5	2,8

Tabella 22: confronto pH misurato vs quello calcolato da Cl per EN 60754-2

EN 60754-2	REA1	REA2	REA3	REA4	REA5	REAv6	REA7	REA8	REA9	REA10
pH	2,1	2,1	2,7	2,8	2,7	2,9	2,4	2,4	3,0	3,0
pH da Cl	2,3	2,3	2,6	2,7	2,6	2,7	2,2	2,3	2,9	2,8

Infine i Grafici 2 e 3 e le Tabelle 17 e 18 mostrano il confronto fra i risultati di acidità dei fumi ottenuti con la EN 60754-2 e EN 60754-1. Quando non sono presenti forti acid scavengers abitualmente usati per abbattere l'acidità nei fumi nei compound di PVC, i dati di pH e conducibilità si equivalgono (REA1, REA2, REA3, REA4).

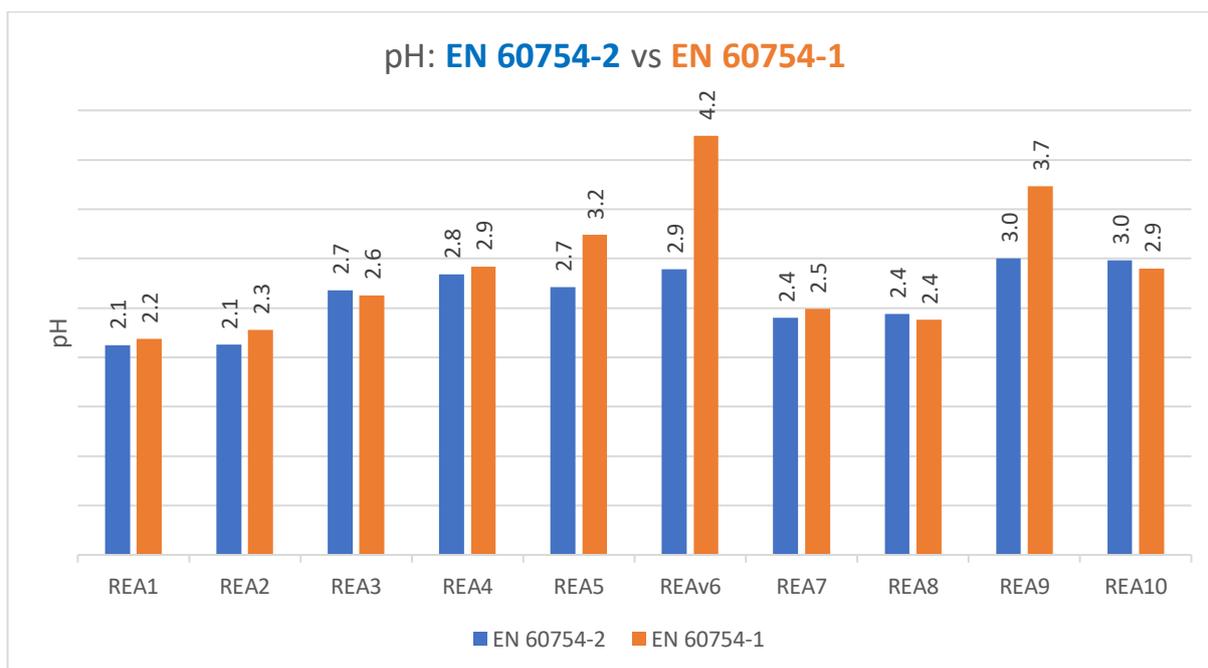


Grafico 2: pH misurato seguendo EN 60754-1 e EN 60754-2

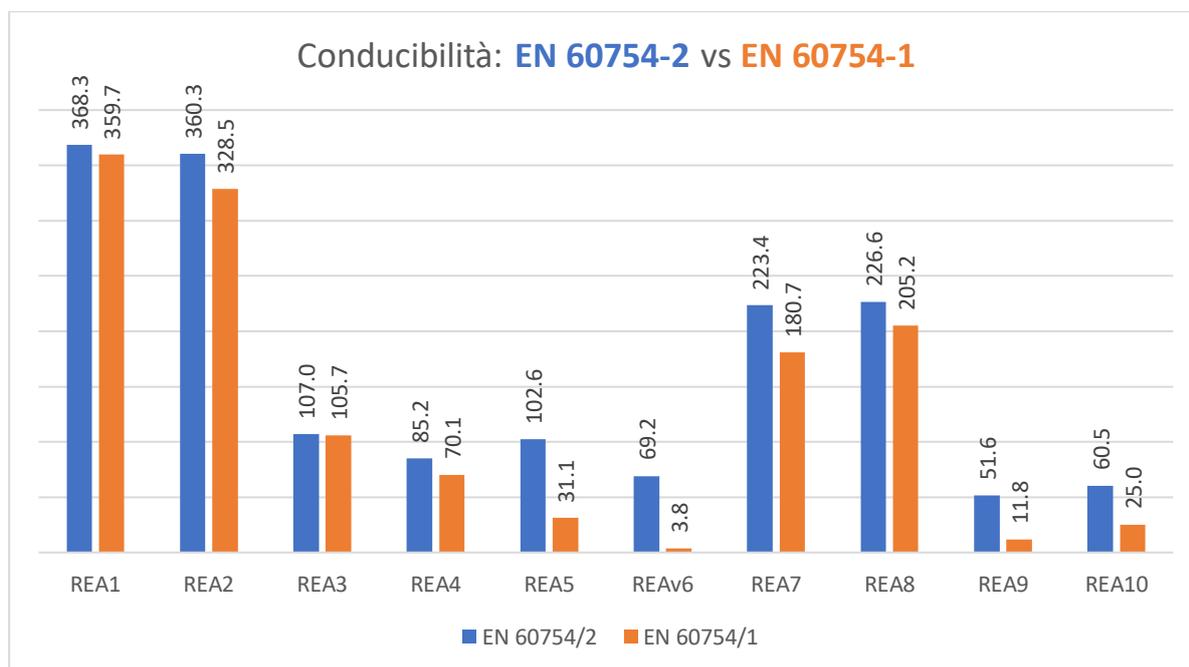


Grafico 3: conducibilità misurata seguendo EN 60754-1 e EN 60754-2

Al contrario, in presenza di forti acid scavengers, ci sono evidenti differenze. Esse sono attribuibili alla cinetica di rilascio dell'HCl (REA5, REA6 e REA9). La presenza di una rampa di riscaldamento e di temperature più basse (EN 60754-1) fa sì che l'evoluzione dell'HCl

avvenga più lentamente, consentendo agli acid scavengers di svolgere la loro funzione più efficientemente.

Un esempio lampante è proprio la differenza di acidità dei fumi nella REA6, dove il fortissimo acid scavenger presente dà la possibilità di raggiungere con la parte 1 un valore di pH pari a 4.2 e di conducibilità pari a 3.8 micro S/mm, dato prossimo ad una classe a2.

EN 60754-2 risulta essere quindi nettamente più severa perché non ha una rampa di riscaldamento ed è condotta a temperature più elevate della EN 60754-1. Il motivo sta nella cinetica di emissione dell'HCl che in condizione isoterme a 950°C è velocissima e inibisce l'azione degli *acid scavenger* utilizzati per ridurre l'acidità dei fumi. Invece in presenza di una rampa di riscaldamento come quella prevista dalla EN 60754-1, l'evoluzione di HCl è lenta e ciò permette agli acid scavengers di intrappolare in modo efficiente l'HCl in fase solida impedendo la produzione di fumi acidi.

## 6 CONCLUSIONI

Il principale scopo del lavoro era dimostrare la netta differenza dei valori di acidità dei fumi ottenuti seguendo EN 60754-1 e EN 60754-2. I risultati ottenuti sono molto esplicitivi ed evidenziano come EN 60754-2 risulti essere nettamente più severa poiché non ha una rampa di riscaldamento ed è condotta a temperature più elevate della EN 60754-1.

La speranza è che il lavoro svolto possa risultare utile per avviare una procedura di *advocacy* da parte delle associazioni dei produttori di PVC per modificare la norma EN 60754-2 con l'introduzione di una rampa di riscaldamento e una temperatura di prova inferiore.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) *Regulation (EU) No 305/2011 of the European parliament and of the council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC*
- 2) <https://shop.bsigroup.com/products/power-control-and-communication-cables-cables-for-general-applications-in-construction-works-subject-to-reaction-to-fire-requirements?pid=000000000030335505>
- 3) [http://store.uni.com/catalogo/uni-en-13501-6-2019?josso\\_back\\_to=http://store.uni.com/josso-security-check.php&josso\\_cmd=login\\_optional&josso\\_partnerapp\\_host=store.uni.com](http://store.uni.com/catalogo/uni-en-13501-6-2019?josso_back_to=http://store.uni.com/josso-security-check.php&josso_cmd=login_optional&josso_partnerapp_host=store.uni.com)
- 4) *IEC 60754-1 Test on gases evolved during combustion of materials from cables (part 1)*
- 5) *IEC 60754-2 Test on gases evolved during combustion of materials from cables (part 2)*
- 6) *Plastic Europe, "Plastics- the fact 2020: an analysis of European plastics production, demand and waste data"*
- 7) *M.M.Hirschler, 2006, "Fire safety, smoke toxicity and acidity"*
- 8) *V.Babrauskas, R.G. Gann, B.C.Levin, M. Paabo, R.H.Harris, R.D.Peacock, S.Yusa, 1998, "Fire safety journal"*
- 9) *J.J Beitel, C.A Bertelo, W.F. Carrol Jr, R.O. Gardner, A.F.Grand, M.M. Hirschler, G.F.Smith, 1986 "Journal of fire sciences: hydrogen chloride transport and decay in a large apparatus I. decomposition of PVC wire insulation in a plenum by current overload"*
- 10) *R.Hull,A.Stec, "Hydrogen Chloride in Fires"*
- 11) *M.M Hirschler, "Fire performance of organic polymers, thermal decomposition and chemical composition"*
- 12) *V. Babrauskas, R. Peacock, 1991, "Heat Release Rate. The single most important variable in fire Hazard"*
- 13) *E.Weil, S,Levchik, 2006, "Flame and smoke retardants in vinyl chloride polymers-commercial usage and current developments"*
- 14) *Official Journal of the European Union, "COMMISSION DECISION of 27 October 2006 amending Decision 2000/147/EC implementing Council Directive 89/106/EEC as regards the classification of the reaction-to-fire performance of construction products"*

- 15) *L.A. Chandler, M.M. Hirschler, G.F. Smith, 1986, "A heated tube furnace test for the emission of acid gas from PVC coating materials: effects of experimental procedures and mechanistic considerations"*
- 16) *G. Sarti, M. Piana, 2020, "PVC cables and smoke acidity: a review comparing performances of old and new compounds"*
- 17) *C.E. Wilkes, C.A. Daniels, J.W. Summers, "PVC Handbook"*
- 18) *E.D. Owen, "Degradation and stabilization of PVC"*
- 19) *George Wypych, 2020, PVC: degradation and stabilization*
- 20) *E.J. Arlman, 1954, "Thermal and oxidative decomposition of polyvinyl chloride"*
- 21) *R. R. Stromberg, S. Straus, and B.G. Achhammer, 1959, "Thermal decomposition of polyvinyl chloride"*
- 22) *Winkler, 1967, "The thermal decomposition of polyvinylchloride—I. Kinetics of dehydrochlorination"*
- 23) *R. Bacaloglu, M. Fish, 1994, "Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation"*
- 24) *W.H. Starnes Jr., 2002, "Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)"*
- 25) *E.J. Arlman, 1954, "Alleged Catalytic Effect of Hydrogen Chloride on Decomposition of PVC at High Temperature"*
- 26) *W. H. Starnes, Jr., J. A. Wallach, and H. Yao, 1996, "Six-Center Concerted Mechanism for Poly(vinyl chloride) Dehydrochlorination"*.
- 27) *W.H. Starnes, Jr., X. Ge, 2004, "Mechanism of Autocatalysis in the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride)"*
- 28) *L. B. Payne, 2000, "The Dehydrochlorination Mechanism of the Internal Allylic Chloride Structure in Poly(Vinyl Chloride)"*
- 29) *Michael Schiller, 2015, "PVC additives"*
- 30) *DIRETTIVA 2002/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 27 gennaio 2003 sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche*

- 31) VINYL 2010, "The Voluntary Commitment of the PVC Industry"
- 32) ISO 13943-2017
- 33) <https://shop.bsigroup.com/products/common-test-methods-for-cables-under-fire-conditions-heat-release-and-smoke-production-measurement-on-cables-during-flame-spread-test-test-apparatus-procedures-results?pid=000000000030329861>
- 34) M.Werrel, J.H. Deubel, S.Kruger, A.Hofmann, U.Krause, 2012, "The calculation of the heat release rate by oxygen consumption in a controlled atmosphere cone calorimeter"
- 35) ASTM E 662. Standard method test for specific optical density of smoke generated by solid materials (p.153-p.181)
- 36) M.M Hirschler, "Toxicity of the smoke of PVC materials: new concept"
- 37) V.Babrauskas, R.G. Gann, B.C. Levin, M.Paabo, R.H. Harris, R.D.Peacock, S.Yusa, "A methodology for obtaining and using toxic potency data for fire hazard analysis"
- 38) C.F. Cullis, M. M. Hirschler, 1981, "The combustion of organic polymers"
- 39) F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites
- 40) William J. Bailey, J. P. Berry, A. T. DiBenedetto, Yolchl Ishida, Frank E. Karasz, Oslas Solomon, 1982, "Polymer additives"
- 41) C.H. Wu, C.Y Chang, J.L Hor, "Two stage pyrolysis model of PVC"
- 42) PVC4Cables, 2018, "CPR-PVC cables document"
- 43) Eric Guillaume et al. "Real-scale fire tests of one bedroom apartments with regard to tenability assessment"
- 44) Overview of the Global Cable Industry – Markets and Materials Astrid Aupetit in The Global Cable Industry (p.xv). Wiley. Edizione del Kindle.