

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

Comportamento al fuoco di compounds in PVC standard e a bassa emissione di fumi acidi vs
compounds halogen free per cavi elettrici, II: Focus su effluenti organici sviluppati

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Pasquale Lombardi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Dott.ssa Francesca Delchiaro

Dott. Gianluca Sarti

Anno Accademico 2023-2024

Abstract

La sicurezza degli edifici in caso di incendi deve essere una priorità, oggi. I materiali utilizzati nelle nuove costruzioni risultano avere un impatto cruciale per determinare la sicurezza in caso di incendi; a tal proposito, con il Regolamento n. 305 del 2011, l'Unione Europea (UE) detta i requisiti di sicurezza necessari per questi materiali.

I cavi elettrici risultano componenti fondamentali negli edifici. Nella stragrande maggioranza dei casi sono realizzati in poli-vinilcloruro (PVC), polimero versatile, economico e durevole. Tuttavia, lo sviluppo di acido cloridrico dovuto alla combustione di questo materiale ne ha posto un freno all'impiego in determinati scenari a rischio di incendio, dove sono state introdotte mescole realizzate in materiali *Halogen Free*, (HF).

Lo scopo dello studio è quello di confrontare compounds di PVC correntemente usati, a bassa emissione di fumi acidi (LSA) e HF, in termini di infiammabilità e di rilascio di volatili, con misure di indice di ossigeno e di pirolisi accoppiata con gas cromatografia e spettrometria di massa (PY-GC/MS). Le temperature scelte per la PY-GC/MS sono rappresentative di una situazione di *pre-flashover* (500 °C) e una che si colloca nella situazione di un incendio nel pieno del suo vigore (950 °C).

Dallo studio sono emerse le differenti tipologie e concentrazioni di effluenti organici rilasciati dai compounds alle due temperature scelte, in azoto e aria. Gli idrocarburi aromatici, gli alifatici e il plastificante dei compounds in PVC classici e LSA rilevati in pirolisi sono quasi completamente combusti in aria in maniera analoga agli effluenti dagli HF, che risultano essere a concentrazione minore. È interessante comunque notare che gli effluenti dai compounds LSA risultano molto vicini in quantità a quelli HF, in linea con quello emerso da altri studi. Non è stato quantificato il contenuto dei plastificanti in pirolisi e in combustione a 950 °C per una serie di contaminazioni durante la fase di campionamento.

Today, building fire safety must be a priority. The materials used for building and construction appear to have a crucial impact on determining safety in case of fire. With Regulation no. 305 of 2011, the European Union (EU) dictates the safety requirements necessary for these materials.

Electrical cables are fundamental components in buildings. In most cases they are made of PVC, a versatile, economical and durable polymer. However, the development of hydrogen chloride due to the combustion of this material has put a brake on the use of PVC in certain scenarios with medium-high fire risk, where compounds made of halogen-free materials (HF) have been introduced.

The aim of the present study is to compare currently used PVC compounds, new compounds with low smoke acidity (LSA) and HF ones, in terms of flammability and volatile release, with measurements of oxygen index and pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry (PY-GC/MS). In PY-GC/MS, thermal decomposition and combustion tests were carried out at two temperatures representing respectively a pre-flashover situation (500 °C) and one which is in the situation of a fully developed fire (950 °C).

The study revealed the different types and concentrations of organics effluents released by the compounds at the two temperatures chosen, in nitrogen and air. The aromatic and aliphatic hydrocarbons and the plasticizer from classic and low-emission PVC compounds detected in pyrolysis are almost completely combusted in air. The effluents from HF are also completely oxidized in air but are at a lower concentration. It is interesting to note, however, that the organics effluents from LSA compounds emissions are very close in quantity to HF ones. This data is in line with that emerging from other studies. The content of plasticizers in pyrolysis and combustion at 950 °C was not quantified due to a series of contaminations during the sampling phase.

INDICE

1.0	Introduzione	- 7 -
1.1	Regolamento (UE) n. 305/2011	- 7 -
1.2	Scalabilità	- 10 -
1.3	Struttura e denominazione di un cavo elettrico	- 12 -
1.4	Scopo della tesi	- 13 -
2.0	Inizio e sviluppo di un incendio.....	- 14 -
2.1	Pericolosità di un incendio	- 15 -
2.2	Criteri per stabilire la tossicità del fumo derivante da un incendio	- 18 -
3.0	Il PVC	- 20 -
3.1	Sintesi del S-PVC	- 21 -
3.2	Morfologia del S-PVC.....	- 21 -
3.3	Gelificazione del PVC	- 22 -
3.4	Lubrificanti del PVC	- 22 -
4.0	Degradazione termica del PVC.....	- 23 -
4.1	Stabilizzanti termici del PVC	- 24 -
5.0	Processo di decomposizione e di combustione del PVC	- 26 -
5.1	Additivi ritardanti di fiamma e soppressori di fumo	- 29 -
5.2	Valutazione dell'acidità dei fumi a seguito di combustione	- 31 -
5.3	Acid scavengers	- 33 -
5.4	Differenza tra lo standard EN 60754-1 ed EN 60754-2.....	- 34 -
6.0	Materiali e metodi	- 36 -
6.1	Descrizione e composizione dei compounds testati.....	- 36 -
6.2	Preparazione dryblend (Reagens).....	- 39 -
6.3	Preparazione delle foglie di PVC- calandratura	- 41 -
6.4	Preparazione dei pressati	- 42 -
6.5	Aging dei compounds	- 45 -
7.0	Caratterizzazioni dei compounds.....	- 46 -
7.1	Caratterizzazioni generali	- 46 -
7.1.1	Determinazione della durezza	- 46 -
7.1.2	Determinazione della densità.....	- 47 -
7.1.3	Determinazione del colore	- 49 -
7.1.4	Determinazione delle proprietà reologiche- Plasticorder.....	- 50 -
7.1.5	Determinazione delle proprietà meccaniche	- 52 -

7.2	<i>Caratterizzazioni ad alta temperatura</i>	- 53 -
7.2.1	<i>Test di Congo Red</i>	- 53 -
7.2.2	<i>Forno Werner-Mathis</i>	- 54 -
7.2.3	<i>Determinazione del LOI</i>	- 55 -
7.2.4	<i>PY-GC/MS e messa a punto della metodica di estrazione</i>	- 59 -
8.0	<i>Risultati e discussione</i>	- 65 -
8.1	<i>Commento ai risultati delle caratterizzazioni generali</i>	- 65 -
8.1.1	<i>Risultati Plasticorder-prove reologiche</i>	- 65 -
8.1.2	<i>Risultati delle prove meccaniche</i>	- 66 -
8.2	<i>Commento ai risultati delle caratterizzazioni ad alta temperatura</i>	- 68 -
8.2.1	<i>Risultati CR prima e dopo aging</i>	- 68 -
8.2.2	<i>Risultati forno Werner-Mathis</i>	- 69 -
8.2.3	<i>Risultati LOI</i>	- 70 -
9.0	<i>Risultati PY-GC/MS</i>	- 73 -
9.1	<i>Cromatogrammi dei bianchi di analisi: soluzione di DCM e cartuccia vuota.</i>	- 73 -
9.2	<i>Risultati pirolisi e combustione a 500 °C</i>	- 74 -
9.2.1	<i>Cromatogramma del compound R16 a 500 °C in aria e in azoto.</i>	- 74 -
9.2.2	<i>Cromatogramma del compound R16 LSA a 500 °C in aria e azoto.</i>	- 74 -
9.2.3	<i>Cromatogramma del compound M16 a 500 °C in aria e azoto</i>	- 75 -
9.2.4	<i>Confronto dei tre cromatogrammi a 500 °C in aria e azoto e discussione risultati..</i>	- 76 -
	-	
9.3	<i>Risultati pirolisi e combustione a 950 °C</i>	- 79 -
9.3.1	<i>Cromatogramma del compound R16 a 950 °C in aria e azoto.</i>	- 80 -
9.3.2	<i>Cromatogramma del compound R16 LSA a 950 °C in aria e azoto.</i>	- 81 -
9.3.3	<i>Cromatogramma del compound M16 a 950 °C in aria e azoto</i>	- 81 -
9.3.4	<i>Confronto dei tre cromatogrammi a 950 °C in aria e azoto e discussione risultati ..</i>	- 82 -
9.4	<i>Commenti sulle prove di PY-GC/MS</i>	- 84 -
10	<i>Conclusioni</i>	- 90 -
11	<i>Bibliografia</i>	- 92 -
12	<i>Appendice</i>	- 103 -

1.0 Introduzione

1.1 Regolamento (UE) n. 305/2011

Nel 2022 i Vigili del Fuoco hanno eseguito 270.068 interventi del tipo “Incendi ed esplosioni”, di cui il 4.2% (11.468) per cause di natura elettrica (1). Vien da sé, quindi, che una progettazione attenta e l’utilizzo di prodotti sicuri e conformi risulta cruciale per limitare l’impatto di questi eventi in termini di vite umane, di danni ambientali ed economici. A tal proposito, il Regolamento (UE) n. 305/2011 (Construction Product Regulation, o CPR) (2) stabilisce condizioni armonizzate per la classificazione, vendita, e installazione dei prodotti da costruzione in tutta l’Unione Europea (UE). Il secondo articolo del CPR fornisce una definizione di prodotto da costruzione, che viene inteso come “qualsiasi prodotto o kit fabbricato e immesso nel mercato per essere incorporato in modo permanente in opere di costruzione le cui performance incidono sulla prestazione delle opere di costruzione rispetto ai requisiti di base delle opere stesse”.

I prodotti da costruzione devono rispondere a sette requisiti, e per i cavi per le prestazioni al fuoco è rilevante il secondo requisito, “Sicurezza in caso di incendio” (Allegato I). I cavi elettrici, di controllo e di comunicazione sono soggetti agli obblighi del CPR (Allegato IV), mentre sono esclusi i cavi destinati a una posa non permanente, come prolunghe o cavi per i macchinari o apparecchiature.

Lo standard di prodotto EN 50575 (3) stabilisce gli obblighi relativi al produttore di cavi affinché il cavo sia compatibile con i criteri delineati dal CPR. Lo standard tecnico EN 13501-6 (4) fornisce invece le tipologie di classificazione e la classe di reazione al fuoco dei cavi elettrici. Questo Standard, a differenza dello standard EN 13501-1 (5), utilizzato per tutti gli altri materiali da costruzione, prevede anche una classificazione addizionale relativa all’acidità dei fumi (parametro “a”).

Il principale standard utilizzato per valutare il comportamento al fuoco di un cavo CPR è lo standard EN 50399 (6), un *medium scale fire test* che prevede la bruciatura dei cavi a fascio con cui si definisce la classe di reazione al fuoco, le classificazioni addizionali per fumo e gocce ardenti. Si utilizzano anche altri standard. In modo particolare, lo standard EN 61034-2 (7) è utilizzato per affinare il parametro fumo mentre lo standard EN 60754-2 (8) viene utilizzato per la classificazione addizionale acidità.

I parametri valutati nell'articolo finito applicando la norma EN 50399 (6), utilizzati per stabilire la reazione al fuoco di un cavo, sono:

- **Flame spread** (FS), definita come la distanza percorsa da un fronte di fiamma durante la sua propagazione nell'arco dei 20 minuti della prova. Rappresenta la capacità del cavo di propagare l'incendio ad altri materiali vicini.
- **Heat Release Rate** (HRR), velocità con la quale il calore viene liberato durante la combustione.
- **pHRR** (*Peak Heat Release Rate*), picco massimo della velocità di rilascio di calore.
- **Total Heat Release** (THR), quantità totale di calore liberato durante la combustione.
- **FIGRA** (*Fire GRowth RAte*), la crescita del fuoco, la velocità con cui il tasso di rilascio di calore aumenta.
- **Smoke Production Rate** (SPR), velocità di produzione di fumo.
- **pSPR** (*Peak Smoke Production Rate*), picco massimo della velocità di produzione di fumo.
- **Total Smoke Production** (TSP), quantità di fumo prodotto durante la combustione, necessario per stabilire la classificazione addizionale "s" prevista dal regolamento CPR.
- **Produzione di gocce e/o particelle ardenti**, necessaria per stabilire la classificazione addizionale "d" prevista dal regolamento CPR.

Un'altra norma tecnica utilizzata nel CPR è la EN 60332-1-2 (13) nella quale un cavo singolo viene bruciato valutando l'altezza di bruciatura dello stesso (H).

Il CPR, essendo un regolamento, è stato recepito immediatamente in ogni stato dell'UE; in Italia, è stato recepito dal Comitato Elettrotecnico Italiano (CEI), tramite lo standard CEI UNEL 35016 (14). Il CPR ripartisce i cavi destinati a una posa fissa in sette classi di reazione al fuoco, secondo lo standard EN 13501-6 (4): A_{ca}, B_{ca}, B_{2ca}, C_{ca}, D_{ca}, E_{ca}, F_{ca}, in ordine decrescente di prestazione (**Tabella 1.1**). A ogni classe è associato il pedice "ca" che intende "cable". Sono state previste le seguenti classificazioni addizionali:

- "s" (*smoke*), quantità dei fumi di combustione. Può assumere i seguenti valori: s₁, s_{1a}, s_{1b}, s₂ e s₃, con prestazioni decrescenti. I parametri s_{1a} e s_{1b} sono determinati per mezzo dello standard EN 61034-2.
- "d" (*droplets*), parametro che stabilisce il gocciolamento di particelle e/o gocce ardenti che possono propagare l'incendio. Varia da d₀ a d₂ in ordine decrescente di prestazione.
- "a" (*acidity*), parametro che definisce l'acidità dei fumi di combustione. Varia da a₁ ad a₃ in ordine decrescente di prestazione, determinata dallo standard EN 60754-2 (8).

Classe	Metodo (i) di test	Criteri di classificazione	Classificazioni aggiuntive
Aca	EN ISO 1716	PCS≤2,0 MJ/kg	
B1ca	EN 50399 (30 kW)	FS≤1,75 m THR (1200s)≤10 MJ pHRR≤20 kW FIGRA≤130 W ^s ⁻¹	Produzione di fumo, particelle ardenti e acidità
	EN 60332-1-2	H≤425mm	
B2ca	EN 50399 (20,5 kW)	FS≤1,50 m THR (1200s)≤15 MJ pHRR≤30 kW FIGRA≤150 W ^s ⁻¹	Produzione di fumo, particelle ardenti e acidità
	EN 60332-1-2	H≤425mm	
Cca	EN 50399 (20,5 kW)	FS≤2,0 m THR (1200s)≤30 MJ pHRR≤60 kW FIGRA≤300 W ^s ⁻¹	Produzione di fumo, particelle ardenti e acidità
	EN 60332-1-2	H≤425mm	
Dca	EN 50399 (20,5 kW)	THR (1200s)≤70 MJ pHRR≤400 kW FIGRA≤1300 W ^s ⁻¹	Produzione di fumo, particelle ardenti e acidità
	EN 60332-1-2	H≤425mm	
Eca	EN 60332-1-2	H≤425mm	/
Fca	EN 60332-1-2	H>425mm	/

Tabella 1.1 Cavi CPR, metodi di test, criteri di classificazione e classificazioni aggiuntive.

Dalle possibili combinazioni delle classi principali e aggiuntive si potrebbero ottenere 183 classi di reazione al fuoco. Se le classificazioni a livello UE sono armonizzate, ogni stato dell'Unione si è scelto un ristretto gruppo di cavi con determinate classificazioni. In Italia, lo standard CEI UNEL 35016 (14) ha scelto quattro classi di reazione al fuoco per i cavi soggetti al regolamento CPR, riportati in **Tabella 1.2**.

Classificazione di reazione al fuoco				
Classe	Requisito principale	Classificazioni aggiuntive		
	Prove al fuoco	Fumo (s)	Gocce (d)	Acidità (a)
B2ca-s1a,d1,a1	B2ca FS $\leq 1,5$ m THR 200 s ≤ 15 MJ PHRR ≥ 30 kW FIGRA ≤ 150 Ws ⁻¹ H ≤ 425 mm	s1a TSP 200 ≤ 50 m ² pSPR $\leq 0,25$ m ² /s trasmittanza $\geq 80\%$	d1 assenza di gocce/particelle ardenti persistenti oltre i 10 s entro 1200 s	a1 cond. < 2,5 μ S/mm, pH > 4,3
Cca-s1b,d1,a1	Cca FS $\leq 2,0$ m THR 200 s ≤ 30 MJ PHRR ≥ 60 kW FIGRA ≤ 300 Ws ⁻¹ H ≤ 425 mm	s1a TSP 200 ≤ 50 m ² pSPR $\leq 0,25$ m ² /s trasmittanza $\geq 80\%$	d1 assenza di gocce/particelle ardenti persistenti oltre i 10 s entro 1200 s	a1 cond. < 2,5 μ S/mm, pH > 4,3
Cca-s3,d1,a3	Cca FS $\leq 2,0$ m THR 200 s ≤ 30 MJ PHRR ≥ 60 kW FIGRA ≤ 300 Ws ⁻¹ H ≤ 425 mm	no s1 o s2	d1 assenza di gocce/particelle ardenti persistenti oltre i 10 s entro 1200 s	no a1 o a2
Eca	Eca H ≤ 425 mm	Non richiesti	Non richiesti	non richiesti

Tabella 1.2 Classificazione e requisiti dei quattro cavi nazionali secondo la CEI UNEL 35016 (14)

La scelta del cavo da posare con una specifica classificazione viene effettuata in base alla tipologia e al rischio di incendio dell'ambiente di installazione. Non esiste un cavo elettrico realizzato in PVC che abbia una classificazione aggiuntiva per acidità migliore della a₃.

1.2 Scalabilità

Con lo scopo di prevedere se un materiale è conforme per realizzare un articolo che soddisfi i requisiti per una certa classificazione CPR, i compounds utilizzabili possono essere valutati con specifici test in scala da banco (*bench scale tests*), utilizzando alcuni parametri, definiti secondo la ISO 13943 (9).

Il primo parametro è la facilità di accensione (*ignitability, ease of ignition*) che rappresenta la facilità con la quale un provino può essere incendiato. Si può valutare con la calorimetria a cono

applicando l'ISO 5660 (10) misurando il TTI (Time To Ignition) che rappresenta il tempo necessario per incendiare il materiale esposto a una fonte energetica a intensità nota.

La facilità di estinzione (*ease of extinction*) rappresenta la tendenza del materiale a estinguere il fuoco, bruciando in maniera peggiore. Viene valutata attraverso la norma ASTM D 2863 (11) considerando il LOI (*Limiting Oxygen Index*), che rappresenta la quantità minima di ossigeno, in percentuale volumetrica con azoto, necessaria per mantenere la combustione del materiale. Più è alto questo valore, più il materiale ha una buona performance al fuoco.

L'infiammabilità (*flammability*) rappresenta l'abilità del materiale di bruciare con una fiamma in determinate condizioni. Si determina tramite lo standard UL 94 (12), che classifica le materie plastiche in base a come bruciano, a seconda dei diversi orientamenti (verticale o orizzontale) e dello spessore del materiale plastico.

Il rilascio di calore (*heat release*) rappresenta l'energia termica sviluppata dal materiale in fase di combustione. Si può misurare ad esempio in *bench scale tests* come *fire growth rate* (FIGRA) o *total heat release* (THR) con la calorimetria a cono applicando l'ISO 5660 (10).

La diffusione della fiamma (*flame spread*) è la tendenza del materiale a propagare l'incendio per caratteristiche geometriche (articoli lunghi che attraversano più ambienti come i cavi) o legata al comportamento del materiale mediante, ad esempio, un veloce fronte di fiamma o perché produce gocce ardenti.

La produzione di fumo (*smoke production*) è la quantità di fumo rilasciata durante la combustione. Può essere determinata dinamicamente ad esempio in *bench scale tests* come *smoke production rate* (SPR) o *total smoke production* (TSP) in calorimetria a cono applicando l'ISO 5660 (10), o staticamente usando *smoke density chambers* in accordo a ASTM E 662 (75) o ASTM D 2843 (76)

La tossicità dei fumi (*smoke toxicity*) rappresenta la tossicità del fumo prodotto dalla combustione. La ISO/TS 19700 (77) è una norma tecnica su scala di laboratorio che dà indicazioni per la valutazione della tossicità dei materiali durante la loro combustione o decomposizione termica in un forno tubolare.

1.3 Struttura e denominazione di un cavo elettrico

Un cavo elettrico è realizzato partendo da un conduttore metallico, tipicamente rame o alluminio, che viene rivestito da un materiale, solitamente plastico, denominato “isolamento”. L’isolamento e il conduttore formano l’anima del cavo. Un cavo unipolare è formato da un unico conduttore avvolto da un unico isolamento.

Un cavo multipolare contiene al suo interno più anime. La guaina è la parte esterna che racchiude le varie anime e il riempitivo è il materiale che riempie lo spazio tra esse e la guaina esterna. In

Figura 1.1 vi è riportato un esempio di cavo multipolare con i vari componenti.

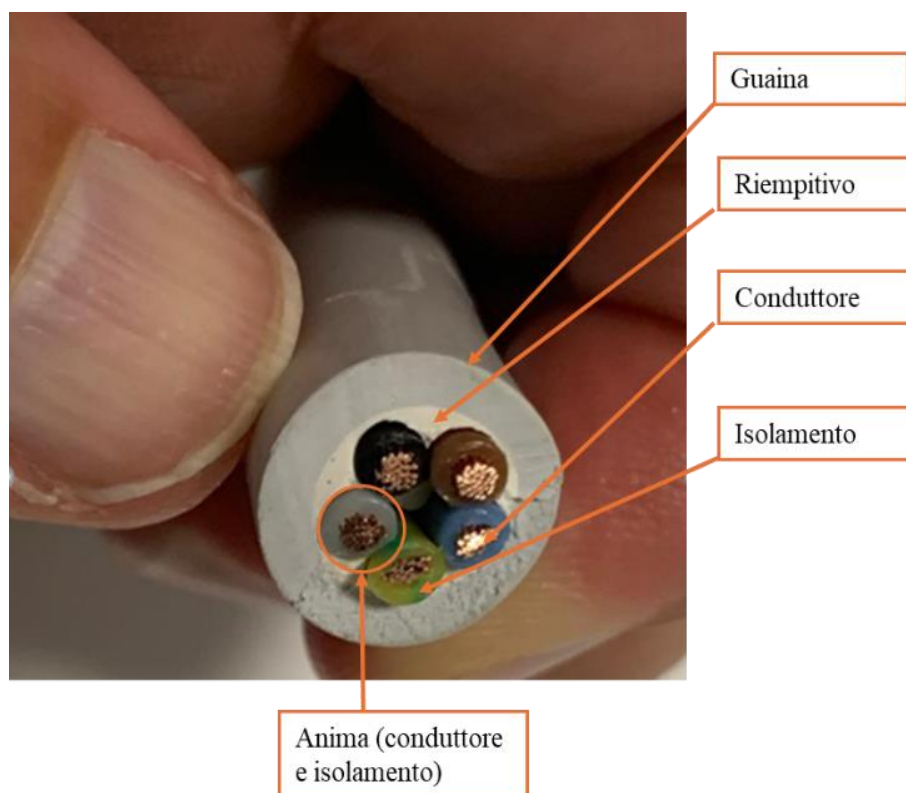


Figura 1.1 Esempio di cavo nazionale FG16OR16 G5x1,5 0,6/ 1,0 kV multipolare con relative parti costituenti.

I compounds per i cavi elettrici nazionali conformi al CPR vengono prodotti in accordo alla norma EN 50363-0 (15) all. nazionale. Tali compounds vengono impiegati per la produzione dei cavi CPR nazionali in accordo alle norme di prodotto della serie CEI UNEL. Per esempio, il cavo in **Figura 1.1** è costruito in accordo alla CEI UNEL 35318 (78) ed è marcato con uno specifico codice parlante, FG16OR16 G5X1.5 0.6 / 1 kV dove:

- **F**, indica la tipologia del conduttore, in questo caso rame flessibile a corda rotonda.
- **G16**, tipologia di materiale utilizzato per la guaina, in questo caso una gomma etilenpropilenica (HEPR).

- **O**, indica la forma del cavo, in questo caso ad anime riunite per un cavo rotondo, dove è usato un riempitivo.
- **R16**, tipologia di materiale utilizzato per l'isolamento, in questo caso mescola a base di PVC.
- **5X1.5**, il numero e la sezione delle anime
- **0.6 / 1 kV**, la tensione nominale U_0/U (U_0 è la tensione nominale fra fase e terra, U è la tensione nominale fra le fasi).

1.4 Scopo della tesi

Lo scopo della presente tesi è quello di confrontare diverse tipologie di compounds in PVC, sia standard che a bassa emissione di fumi acidi (*Low Smoke Acidity*, LSA), con i compounds *Halogen Free* (HF) e *Halogen Free Flame Retardant* (HFFR), che vengono utilizzati in cavi con geometria identica, con una particolare attenzione ai fumi derivanti dalla combustione di queste tipologie di materiali. L'idea è quella di capire l'impatto in termini di emissioni di effluenti organici dalla matrice polimerica dei seguenti cavi realizzati con i compounds indicati in **Tabella 1.3**.

Cavo nazionale	Isolamento	Riempitivo	Guaina	Tipo di cavo
FG16OR16	G16 HF	PVC	R16 (PVC)	Multipolare misto HF/PVC
FG16OR16	G16 HF	LSA (PVC)	R16 LSA (PVC)	Multipolare misto HF/PVC
FG16OM16	G16 HF	Gomma HF	M16 HFFR	Multipolare HF
FS17	S17 (PVC)	\	\	Unipolare
FG17	G17 HFFR	\	\	Unipolare

Tabella 1.3 Cavi nazionali e compounds costituenti.

A tal fine, S17, G17, G16, i riempitivi e guaine R16 in PVC standard e LSA e M16 sono stati confrontati in infiammabilità e le guaine R16, R16 LSA e M16 sono state testate in termini di effluenti organici da pirolisi e combustione.

2.0 Inizio e sviluppo di un incendio

Secondo l'articolo di Irvine et al., del 2000 (16), e utilizzando i termini forniti dal vocabolario del fuoco (9) è possibile seguire l'evoluzione di un incendio di compartimento seguendo la variazione di temperatura nel tempo, dividendolo in quattro stadi (*stages of fire*).

Il primo stadio è l'accensione, ovvero quando una sorgente di calore anche minima (come una sigaretta o una scintilla elettrica) viene a contatto con un articolo combustibile in presenza di ossigeno. Il calore fornito all'articolo comporta la produzione di prodotti di decomposizione a minor peso molecolare, alcuni dei quali infiammabili, che vengono combusti grazie all'ossigeno presente. Parte del calore torna all'articolo che continua a degradarsi, producendo nuovi effluenti combustibili, mentre la restante parte contribuisce ad aumentare la temperatura all'interno dello spazio interessato dall'incendio.

Il secondo stadio è la crescita, durante la quale sia la temperatura che la HRR aumentano. Durante questa fase si ha la produzione di calore, fumo e gas tossici. L'aumento della velocità di rilascio del calore comporta una decomposizione sempre maggiore, un maggior consumo di ossigeno e un aumento del calore rilasciato. Il fumo contribuisce a diminuire la visibilità e a rendere difficile, se non impossibile, l'abbandono dell'edificio o della stanza in fiamme. Sotto le giuste condizioni di ventilazione, il fuoco aumenta la temperatura in maniera esponenziale con il tempo.

Tra il secondo e terzo stadio si colloca il *flashover*, ovvero una transizione a uno stato di coinvolgimento totale di tutte le superfici dei materiali combustibili in un incendio, che rappresenta il suo punto di non ritorno. Passato questo limite, non è più possibile estinguere l'incendio in nessun modo. Il *flashover* viene raggiunto quando ogni materiale combustibile presente nello scenario di incendio inizia a bruciare. Tipicamente questo si verifica a una temperatura compresa tra i 600 °C e i 650 °C, in condizioni di alta concentrazione di ossigeno.

Il terzo stadio è un incendio completamente sviluppato, dove il calore prodotto e la temperatura raggiungono un picco massimo e la quantità di ossigeno inizia a diminuire. Durante questo stadio tutti i materiali combustibili sono coinvolti nelle fiamme. La temperatura è oltre i 650 °C con picchi che possono raggiungere anche i 1200 °C. In questa fase il fuoco può anche espandersi in altre parti dell'edificio e mettere a rischio l'integrità strutturale dell'edificio. Gas e fumi si diffondono in ogni locale, in funzione della ventilazione e quindi della quantità di ossigeno disponibile.

L'ultimo stadio è il decadimento, dopo che l'incendio ha raggiunto la sua massima intensità. Durante questo stadio sia l'HRR che la temperatura decrescono. La progressiva riduzione della

quantità di combustibile ancora presente è responsabile della diminuzione di intensità dell'incendio. Il fuoco si considera estinto quando la temperatura è inferiore ai 300 °C.

In **Figura 2.1** sono riportati questi stadi in funzione del tempo e della temperatura.

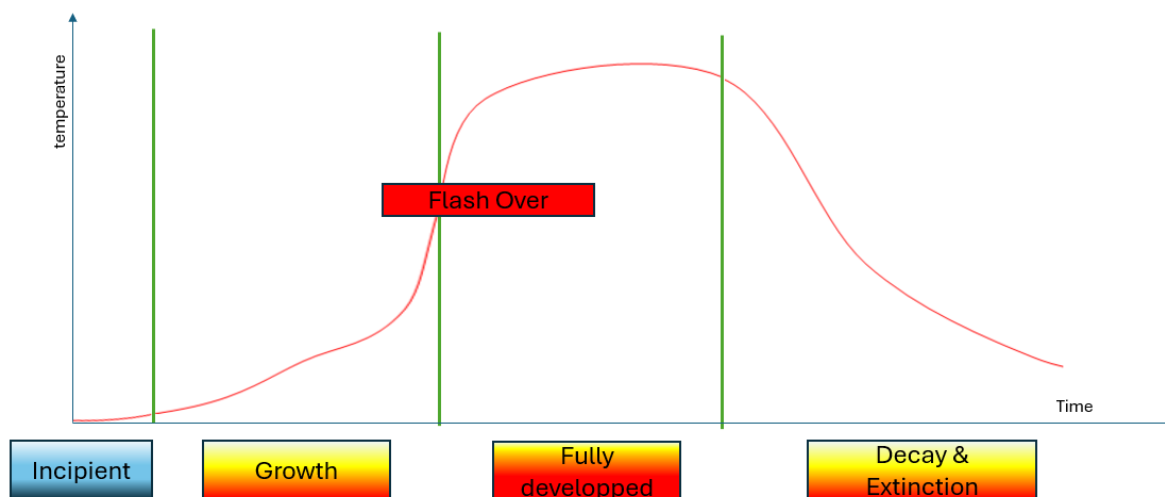


Figura 2.1 Inizio (*incipient*), crescita (*growth*), fase di pieno sviluppo (*fully developed*) e decadimento (*decay & extinction*) di un incendio.

2.1 Pericolosità di un incendio

Circa il 90% delle vittime di un incendio sono dovute a incendi inizialmente piccoli ma che man mano crescono e diventano incontrollabili; in altre parole, se un incendio rimane abbastanza circoscritto, quasi mai causa vittime (17).

Il fattore principale da considerare durante un incendio è la velocità di rilascio del tasso di calore (72); duplicando la velocità con la quale il calore viene rilasciato, il tempo di sopravvivenza si riduce di un terzo (19). Più un incendio cresce, più il suo tasso di rilascio di calore aumenta.

Sebbene sia vero che i due terzi delle vittime di un incendio siano dovute all'inalazione di gas tossici, è estremamente raro che la morte sia causata da uno specifico materiale, ma invece dovuta alla maggiore quantità di questi effluenti gassosi prodotta da un incendio sempre più grande e incontrollato. Durante un incendio, il CO rappresenta il principale prodotto gassoso tossico presente in atmosfera (17), e la sua produzione dopo il *flashover* (circa il 20% della massa che brucia) è controllata quasi unicamente dal rapporto combustibile/aria e in minima parte dalla tipologia di combustibile (20). In altre parole, non importa cosa sta bruciando, ma quanto velocemente lo sta facendo.

La principale causa di morte in un incendio è l'inalazione dei fumi della combustione (21), con un'attenzione particolare al CO, gas che ha un'azione narcolettica perché forma un forte complesso con l'emoglobina (carbossi-emoglobina, COHb) impedendo il trasporto corretto di ossigeno (22). Nelle **Figure 2.2 e 2.3** sono riportati i dati relativi a morti e feriti dovuti agli incendi avvenuti in UK nel 2015 (23); si può notare come più del 40% sia tra vittime che tra feriti siano dovuti all'inalazione di gas tossici. Il CO è inodore, incolore e insapore, impossibile da determinare. I sintomi da un avvelenamento da CO sono mal di testa, debolezza, vomito e disorientamento, fino ad arrivare, in caso di esposizioni estreme, ad arresti cardiorespiratori (22).

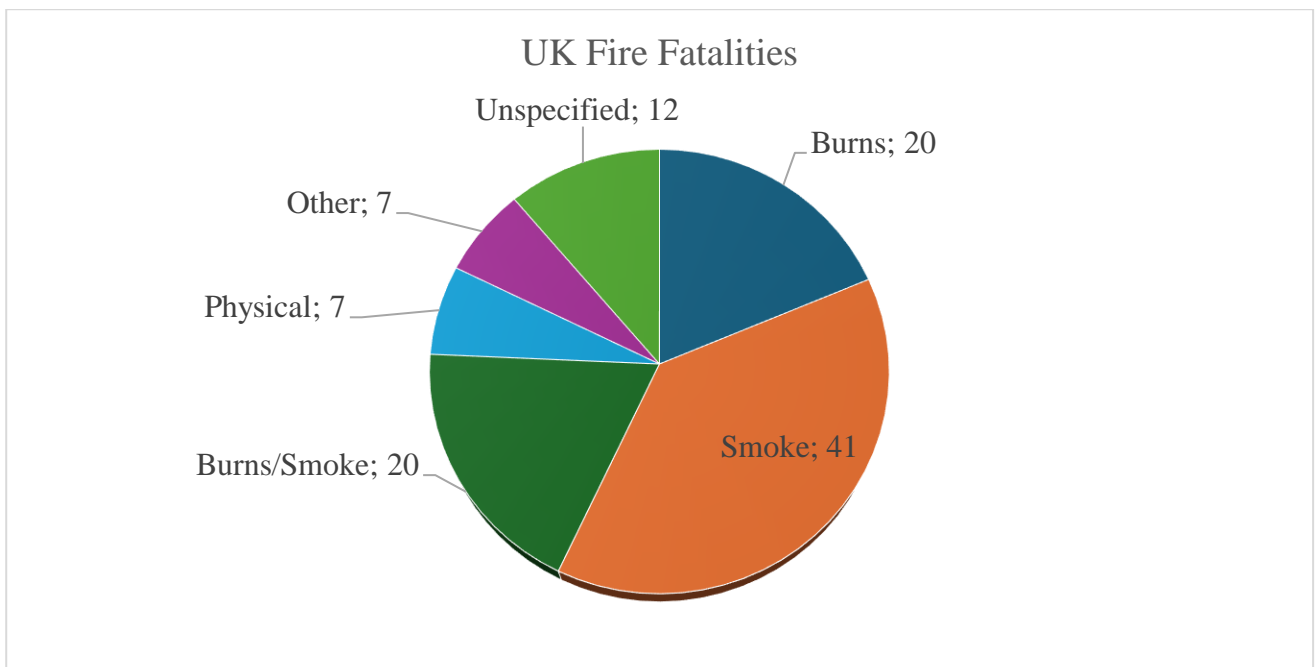


Figura 2.2 Cause delle morti negli incendi avvenuti in UK (23).

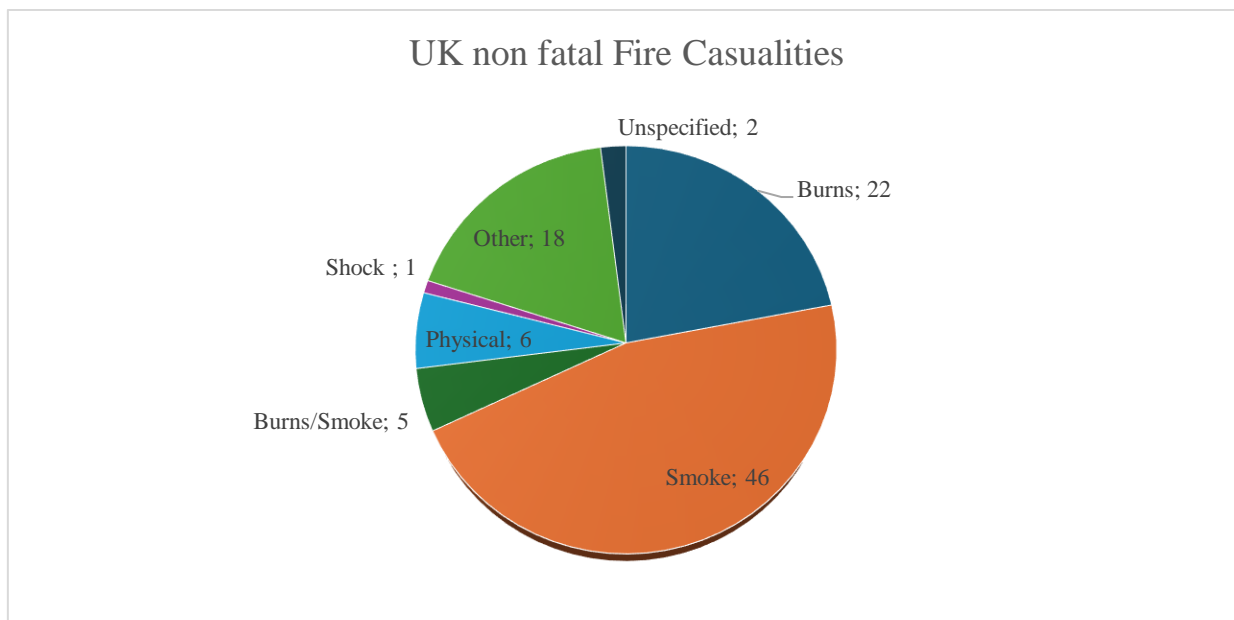


Figura 2.3 Cause delle ferite riportate durante gli incendi avvenuti in UK (23).

Se il materiale che brucia contiene alogeni, come il PVC, si liberano anche gas acidi come l'acido cloridrico (HCl). L'HCl liberato corrode le superfici respiratorie e può provocare danni polmonari ritardati e non immediati (21). Secondo la ISO 13943 (9) l'inabilitazione (*incapacitation*) è l'impossibilità di eseguire un'azione da soli, come quella di scappare da un incendio. È stato determinato che l'esposizione a una dose elevata di gas irritanti come l'HCl (che si sarebbe rivelata mortale solo dopo alcuni giorni), non inabilita la fuga dei babuini, primati molto simili all'uomo. Inoltre, l'odore pungente e irritante di questi gas, che si manifesta in dosi molto basse, di circa 1 ppm, permette di avvertire il pericolo a un livello molto più basso della soglia minima per avere un effetto dannoso (17).

Gli effetti dell'HCl sull'uomo dipendono dalla concentrazione presente nell'ambiente; concentrazioni inferiori ai 10 ppm sono tollerabili, mentre tra 70 e 100 ppm si hanno intense irritazioni, tosse e dolori al petto, complicazioni tali da obbligare l'abbandono immediato dell'ambiente, ma non abbastanza gravi da impedire la fuga. L'effetto dipende anche dal tempo di esposizione: una concentrazione compresa tra i 1000 e i 2000 ppm risulta essere pericolosa anche per brevi esposizioni (24). Tuttavia, l'HCl è un gas reattivo e igroscopico; quindi, viene eliminato dall'atmosfera sia dall'umidità sia da eventuali superfici porose, come il cemento, ma anche dalle cariche presenti nel cavo stesso, come il carbonato di calcio. Concentrazioni elevate analoghe a quelle determinate da Hull (24) sono molto superiori a quelle realmente presenti in un reale scenario di incendio. Infatti, durante un incendio reale la concentrazione dell'HCl prodotto non è costante, ma tende a diminuire nel tempo e nello spazio, ovvero l'HCl non viaggia lontano dalla luogo dove si origina; simulazioni di incendio di un cavo elettrico in una stanza in scala 1:1 (25) hanno

evidenziato che l'HCl è il primo prodotto gassoso che si libera e ha un massimo di concentrazione per poi decrescere, diversamente da quanto accade per gli altri prodotti gassosi come CO, CO₂ e gli idrocarburi incombusti. Le prove di Beitel (25) hanno evidenziato che del cloro stechiometrico presente nel PVC (circa il 58%), solo il 3,2% è effettivamente presente in atmosfera. Anche Hull (24) afferma che il vapor d'acqua presente in un incendio permette all'HCl di dissolversi al suo interno, diminuendo la concentrazione presente in fase gassosa.

Secondo le simulazioni di un incendio in scala reale realizzate da Guillame (26), gli articoli in PVC spesso iniziano a bruciare dopo oggetti realizzati in altri materiali per via della presenza del cloro (vedi Paragrafo 5.1) e la concentrazione di CO presente in atmosfera raggiunge in fretta i livelli letali quando l'HCl rilasciato è minimo o addirittura completamente trascurabile.

Hirschler (17) fa notare anche come, spesso, gran parte dei lavoratori dei laboratori chimici sono stati e sono a contatto con concentrazioni elevate di HCl, e nessuno di loro è stato mai rinvenuto privo di sensi in seguito all'esposizione a questo gas irritante. Diversi studi effettuati sia dal NIST (18) sia da altri ricercatori (27) hanno confermato la trascurabilità dell'HCl negli incendi, ma sottolineato l'importanza del CO e della sua velocità di produzione. Dall'analisi di oltre 5000 incendi, Debanne e il suo gruppo (28) sono arrivati alla conclusione che la principale causa di morte negli incendi è dovuta al CO; la concentrazione mortale risulta essere paragonabile sia nel caso di monossido di carbonio puro sia nel caso in unione ad altri gas. Non è possibile neanche stabilire una soglia minima mortale, perché dipende molto dall'età e dallo stato di salute della vittima.

2.2 Criteri per stabilire la tossicità del fumo derivante da un incendio

Il primo modello messo a punto dal NIST (National Institute of Standards and Technology) è stato il modello N-Gas. Questo modello si basa sulla teoria che pochi gas (N) nel fumo siano responsabili della gran parte del contributo tossico del fumo stesso (20). Si calcola così il parametro FED (Fractional effective Exposure Dose) definito dalla ISO 13344 (29) come "il rapporto tra la concentrazione di un gas tossico moltiplicata per il tempo diviso la concentrazione del gas tossico necessario per risultare mortale per il 50% di una popolazione animale secondo quanto riportato in

Equazione 2.1:

$$FED = \sum_i \frac{\int_0^t C_i dt}{LC_{50}(i)}$$

Equazione 2.1 Calcolo FED

Per Ci si intende la concentrazione del gas i-esimo, che varia in un intervallo di tempo da 0 a t, mentre per LC₅₀ del gas i-esimo si intende la concentrazione del gas i-esimo che è letale per il 50% di una popolazione di test moltiplicata per l'intervallo di tempo considerato (*dt*). Se il parametro FED è uguale a 1, allora la miscela gassosa sarà tossica per il 50% della popolazione animale scelta come campione.

Considerando unicamente i gas che hanno un impatto maggiore a livello di tossicità, si può arrivare a scrivere:

$$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{[HCN]}{[LC_{50}(HCN)]} + \frac{21-[O_2]}{[21-LC_{50}(O_2)]} + \frac{[HCl]}{[LC_{50}(HCl)]} + \frac{[HBr]}{[LC_{50}(HBr)]}$$

Equazione 2.2 Calcolo FED per i gas a maggior contributo di tossicità

CO e CO₂ interagiscono in maniera non lineare, con i parametri m e b che variano a seconda della concentrazione di anidride carbonica. La tossicità dell'ossigeno è legata alla sua scomparsa dall'atmosfera; infatti, la LC₅₀ per 30 minuti dell'ossigeno è del 5,4%, quindi una concentrazione pari al 15,6% risulta essere letale in 30 minuti per la metà di una popolazione campione.

3.0 Il PVC

Il PVC, poli-vinilcloruro, rappresenta una delle materie plastiche più importanti nel mondo e in Europa (30), terzo dopo PP e PE. Nel 2022, su una produzione mondiale di 400,3 MT, il PVC rappresentava il 12,7% delle materie plastiche prodotte, mentre in Europa il 9,1%, a fronte di una produzione totale di 58,7 MT (30).

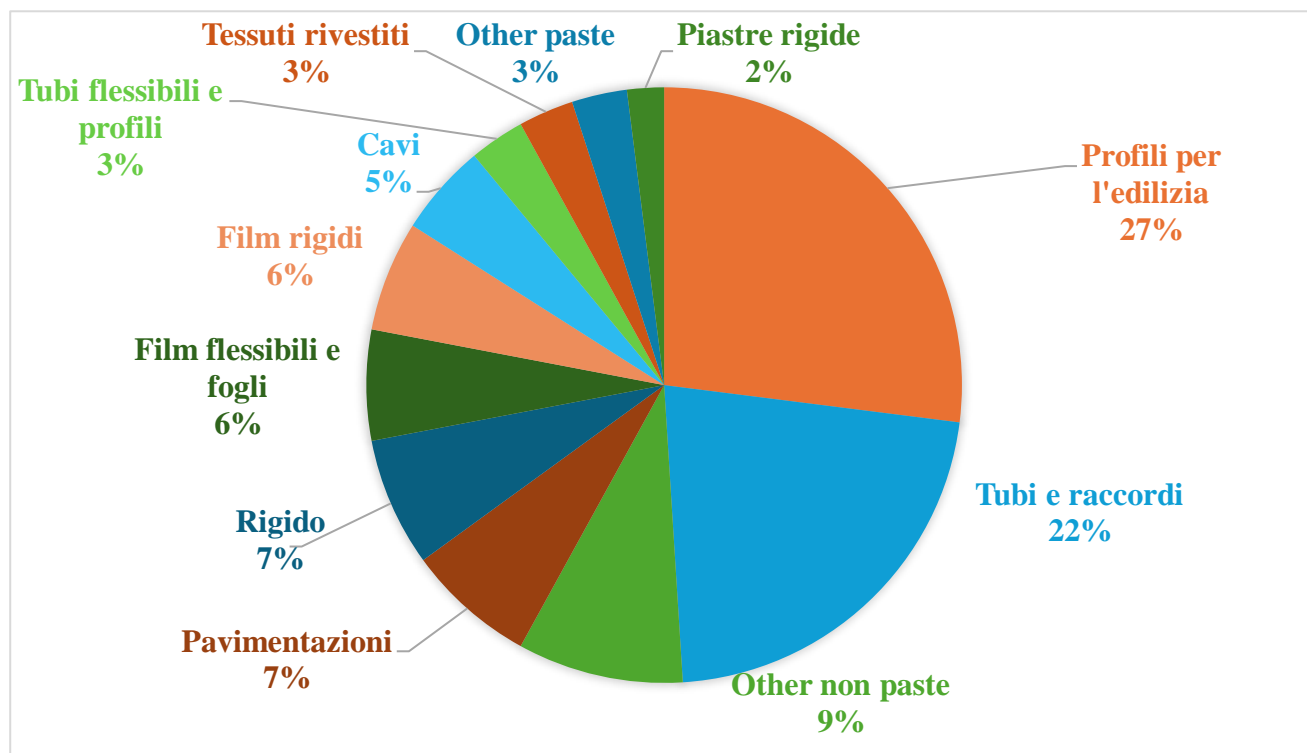


Figura 3.1 Utilizzi del PVC (31)

La scoperta del PVC viene generalmente attribuita a Klatte, che nel 1912 mise a punto un metodo per la sintesi di questo nuovo materiale, anche se nel 1795 quattro chimici olandesi produssero una sostanza formata da cloro ed etano, antenata del PVC, mentre nel 1800 furono eseguite diverse polimerizzazioni di gas e liquidi contenenti alogeni (32). Per la realizzazione del materiale plastificato bisognerà attendere l'inizio del 1930, dove Waldo Semon, impiegato presso la BF Goodrich, sviluppò un metodo per rendere il PVC più lavorabile, utilizzando dei plastificanti (33). Il PVC è principalmente atattico, quindi completamente amorfo.

La sintesi del polimero, riportato in **Figura 3.2** si divide in tre passaggi:

- Processo cloro-soda per la produzione di NaOH e Cl₂ gassoso da una soluzione di NaCl.
- Sintesi del monomero, cloruro di vinile (VCM) da etilene dicloruro.
- Sintesi del polimero (PVC) mediante processi in emulsione, sospensione o in massa.

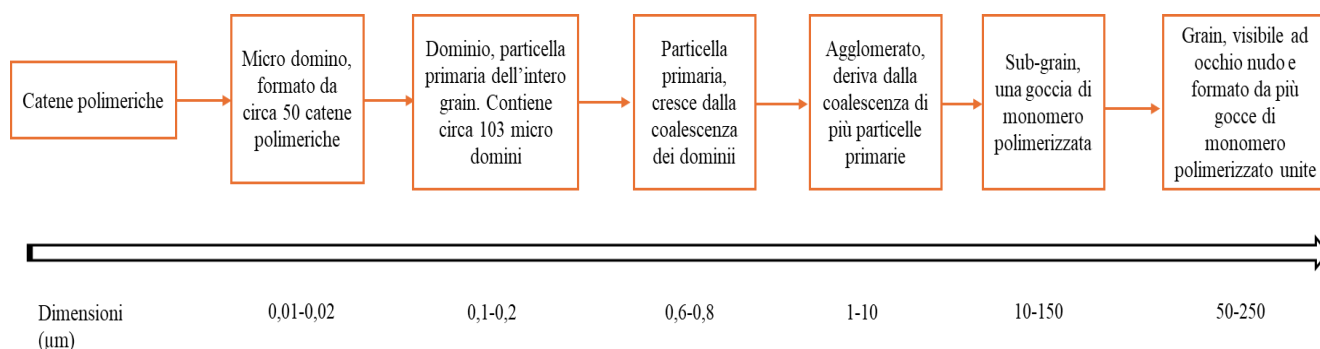


Figura 3.2 Struttura del PVC

3.1 Sintesi del S-PVC

Il processo di produzione del PVC in sospensione (S-PVC) è quello normalmente impiegato in ambito industriale (l'80% del PVC è prodotto con questa tipologia di sintesi), utilizzando l'acqua come vettore termico per disperdere il calore dovuto alla polimerizzazione di tipo radicalico. Il PVC è poco solubile nel cloruro di vinile, e quindi appena polimerizza precipita. La struttura della particella secondaria (*grain*) viene riportata in **Figura 3.3** (34).

Figura 3.3 Struttura *grain* del S-PVC (34).



3.2 Morfologia del S-PVC

Più particelle primarie si uniscono per formare un agglomerato, e più agglomerati si uniscono per formare un *grain* (35). I *grains* sono delimitati da un involucro, chiamato *skin*, che si forma all'inizio della polimerizzazione, sia dal lato acqua che dal lato monomero. Ovviamente, solo quella dal lato monomero continuerà a crescere per formare la particella primaria (35).

La struttura del *grain* è porosa, il che permette di ospitare gli additivi, in particolare i lubrificanti. La quantità di additivi e di plastificanti assorbibile cresce con la temperatura, perché aumenta la velocità di diffusione dell'additivo stesso all'interno del *grain* (35). Per questa sua particolare morfologia, il PVC è perfetto per essere additivato, anche in maniera corposa.

Il plastificante entra nel *grain* del PVC e agisce unicamente sulla fase amorfa; riscaldando il PVC i *grain* si scompongono nelle particelle primarie, i cui entanglement possono unirsi per formare una forte struttura tridimensionale elastomerica (35).

3.3 Gelificazione del PVC

La gelificazione del PVC è la fusione delle particelle primarie di grain diversi che si uniscono per via della formazione di diversi entanglements (36). In seguito al raffreddamento queste particelle primarie unite ricristallizzano formando cristalliti secondari. Si ottiene così una struttura tridimensionale compatta, che risulta essere fondamentale per le proprietà meccaniche dell'oggetto finale (36). Per avere un esempio visivo, è possibile immaginare le particelle primarie di PVC come batuffoli di cotone, con molte fibre che fuoriescono dal batuffolo stesso. Aumentando lo sforzo e quindi la temperatura, queste particelle primarie si aprono sempre di più, permettendo il loro intreccio con altre vicine (37).

Durante la gelificazione, i lubrificanti risultano avere un ruolo fondamentale.

3.4 Lubrificanti del PVC

Durante la lavorazione del PVC in estrusore, è fondamentale aggiungere dei composti in grado di lubrificare il materiale, per evitare una sua precoce degradazione. Si aggiungono quindi dei lubrificanti, che si dividono in:

- *interni*, si solubilizzano nel PVC e riducono la viscosità del fuso (38).
- *esterni*, non si solubilizzano nel PVC e ritardano la fusione, interponendosi tra il PVC e la parete dell'estrusore (38).
- *film formers*, caratterizzati dalla presenza di una testa polare e una coda apolare, che si interpongono tra la parete metallica dell'estrusore e il PVC (37).

4.0 Degradazione termica del PVC

Prima di introdurre i meccanismi che avvengono durante la degradazione del PVC, occorre specificare la differenza tra un polimero degradato termicamente e un polimero decomposto termicamente. Un polimero degradato è un polimero che chimicamente è analogo al polimero non degradato, ma che presenta proprietà fisiche diverse, solitamente peggiori. Per esempio, il PVC degradato ha un colore più scuro rispetto a un PVC non degradato. (9)

Un polimero decomposto è un materiale completamente diverso da quello di partenza, con il quale ha poco o nulla in comune (9).

In questo capitolo si parlerà di degradazione termica, mentre nel successivo di decomposizione.

In passato sono state proposte diverse teorie per spiegare la degradazione termica del PVC, come il meccanismo radicalico (Arlman, Stromberg e Winkler, 53;54;55), oppure il meccanismo a sei centri concertato (Bacaloglu e Fisher, 56). Tuttavia, queste teorie sono state superate e oggi quella più accettata dalla comunità scientifica è la teoria proposta da Starnes nel 2002 (39; 40; 41).

La degradazione termica del PVC parte da dei difetti presenti lungo la catena polimerica, come cloruri terziari e cloruri allilici derivanti dalla sintesi del polimero (39; 40), indicati in **Figura 4.1**.

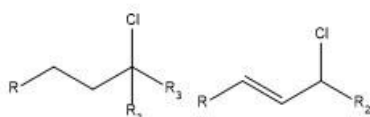


Figura 4.1 Cloruro terziario (a sinistra) e cloruro allilico (a destra).

Nella teoria proposta da Starnes (42) il meccanismo della degradazione termica è di tipo ionico. L'iniziazione è dovuta alla debolezza del legame C-Cl nel gruppo allilico e alla sua polarizzazione, che comporta l'attacco dell'idrogeno metilenico, l'espulsione di HCl e la creazione di un cloro allilico adiacente. Si ha, quindi, una deidroclorurazione.

Il processo si ripete più volte determinando la fase di propagazione (*zip elimination*) con la formazione di sequenze polieniche, indicate in **Figura 4.3** con una lunghezza compresa tra le 14 e le 20 unità (43). Visivamente, la formazione delle catene polieniche comporta una variazione di colore; infatti, la resina varia dal bianco fino a un marrone rossastro, per via della formazione delle strutture polieniche coniugate (44). L'HCl ma anche gli acidi di Lewis catalizzano la *zip elimination*. La deidroclorurazione potrebbe passare attraverso uno stadio di transizione a quattro centri, proposto da Nagata (45), indicato in **Figura 4.2**.

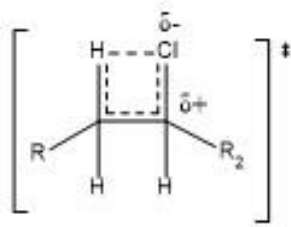


Figura 4.2 Stato di transizione a quattro centri.

La seconda fase della degradazione del PVC (*autocatalitica*) è catalizzata dall'HCl che reagisce con le sequenze polieniche, formando radicali liberi che a loro volta promuovono la formazione di altri difetti, principalmente cloruri allilici, in altre parti della catena polimerica o delle catene circostanti. Da questi difetti riparte la deidroclorurazione con il meccanismo ionico. In questo modo la *zip elimination* si propaga in modo catastrofico in ogni parte della matrice polimerica (46). La terminazione avviene per reazioni di condensazione delle sequenze polieniche (Dies-Alder) e sostituzione (Friedel Craft) che creano una matrice reticolata.

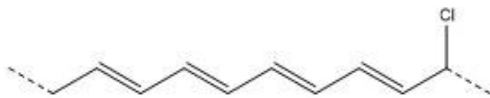


Figura 4.3 Sequenze polieniche originate dalla degradazione del PVC.

La degradazione termica del PVC non stabilizzato inizia a temperatura moderatamente bassa, circa 100 °C. È fondamentale, quindi, aggiungere degli stabilizzanti in grado di ritardare la degradazione e spostarla a temperature maggiori (150-220 °C) per poterlo lavorare (46).

4.1 Stabilizzanti termici del PVC

È fondamentale stabilizzare il PVC per impedire la sua degradazione durante la produzione degli articoli e la loro vita d'uso. Gli stabilizzanti termici per il PVC sono dei formulati che contengono stabilizzanti primari e costabilizzanti.

Gli stabilizzanti primari sostituiscono il Cl allilico (*displacement*) con un eteroatomo che forma un legame meno termolabile. I costabilizzanti, o stabilizzanti secondari, agiscono intrappolando l'HCl liberato, disattivando eventuali acidi di Lewis e/o radicali o/e supportando e/o rigenerando lo stabilizzante primario. Possono inoltre addizionarsi al doppio legame dando origine ad un'azione curativa.

Attualmente, gli stabilizzanti più diffusi sono solidi a base di sali e saponi di Ca e Zn (Calcio Zinco) e di molecole organiche (stabilizzanti organici). Gli stabilizzanti solidi sono noti con l'acronimo di COS (Calcium Organic Stabilizers).

Il meccanismo di azione degli stabilizzanti Ca/Zn è illustrato in **Figura 4.4** (47).

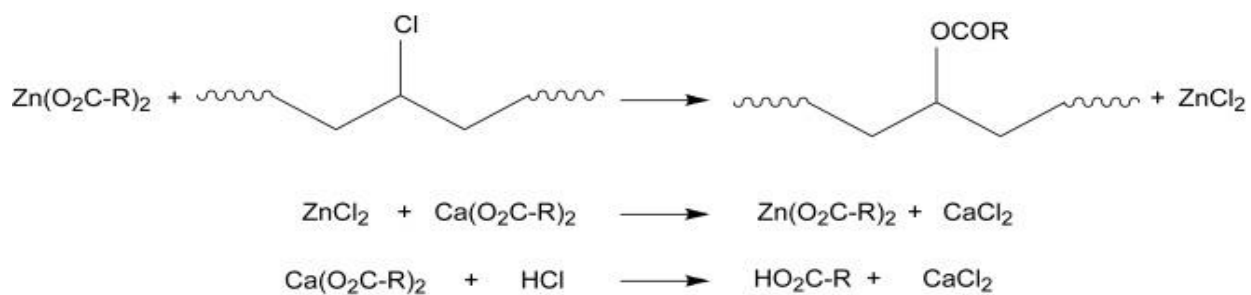


Figura 4.4 Meccanismo di azione dello stabilizzante termico Ca/Zn.

Il $\text{Ca(O}_2\text{-C-R)}_2$ serve a neutralizzare l'HCl prodotto ma soprattutto a rimuovere ZnCl_2 , potente acido di Lewis che catalizza la degradazione del PVC. Rigenera anche lo $\text{Zn(O}_2\text{-C-R)}_2$ che effettua il displacement del Cl. Solitamente si utilizzano Ca e Zn stearati.

5.0 Processo di decomposizione e di combustione del PVC

La decomposizione del PVC avviene in condizioni di processo quando viene consumato tutto lo stabilizzante o a temperature tali che la *zip elimination* è così veloce che stabilizzanti primari e secondari non riescono più a competere con l'evoluzione dell'HCl, come nelle tipiche condizioni che si raggiungono negli incendi.

Il processo di combustione del materiale può essere diviso in due fasi. Una relativa alla decomposizione termica in fase condensata, dove l'ossigeno scarseggia (pirolisi), che comporta il rilascio di composti volatili, che, nella seconda fase gassosa, bruciano a contatto con l'ossigeno (46). Non tutti i volatili liberati sono però combustibili; alcuni, come H₂O, CO₂, ostacolano la combustione diluendo la miscela combustibile presente sopra l'articolo in fiamme o agendo come *heat sink* (Paragrafo 5.1). Quando l'energia di combustione è sufficientemente alta per sostenere la decomposizione in fase condensata la fiamma si autosostiene (*thermal feedback*) (57).

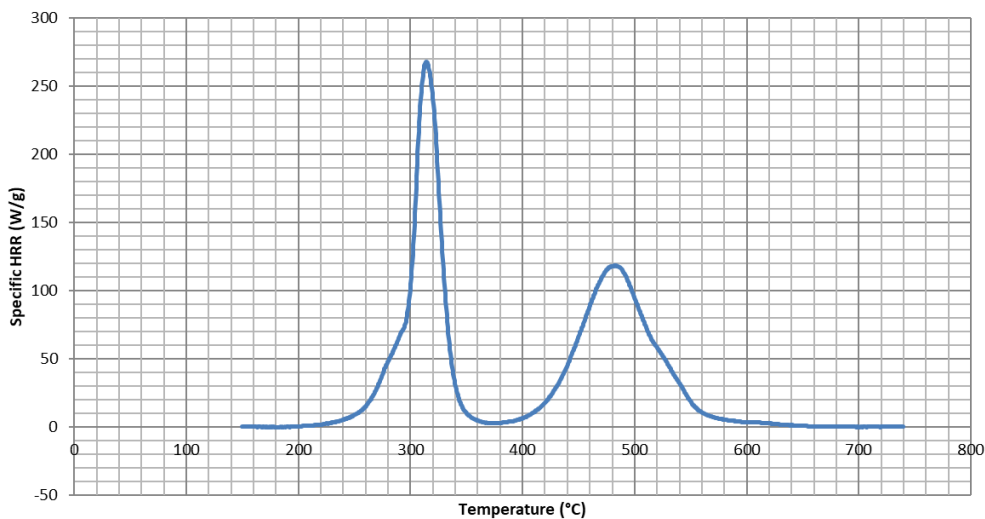


Figura 5.1 Esempio di curva MCC di un compound R16.

Il processo di combustione può essere seguito attraverso la micro-calorimetria a combustione (MCC), in accordo alla norma ASTM D 7903 (79), dove un campione di circa 1 mg viene decomposto termicamente in un pirolizzatore. I gas vengono poi raccolti e bruciati in un combustore. La tecnica MCC misura le curve di tasso di rilascio di calore specifico in funzione della temperatura permettendo di valutare parametri di infiammabilità come lo *specific THR* ma soprattutto come avviene la combustione del campione in esame. In più, permette di correlare la *flammability* al comportamento al fuoco dell'articolo attraverso grandezze quali *Fire Growth Capacity* (FGC) (81;82;83).

La **Figura 5.1** mostra la tipica curva ottenuta con una MCC: in ordinata troviamo lo *specific HRR* ed in ascissa la temperatura. Essa mostra i due stadi di decomposizione/combustione tipici dei compounds in PVC (44) misurando il calore rilasciato dalla combustione delle sostanze volatili.

Nel primo stadio, a una temperatura compresa tra i 220 °C e i 350 °C, si liberano HCl e benzene, con un picco intorno ai 310 °C (46). Si formano infatti sequenze polieniche che possono ciclizzare intramolecolarmente liberando benzene, ma anche condensare intermolecolarmente in una matrice cross linkata. (**Figure 5.2 e 5.3**),

Nel secondo stadio fra 400 °C e 600 °C la matrice cross linkata inizia a perdere idrocarburi alchilici ed idrogeno e si aromatizza in una massa scura che viene definita “*char*” (48; 49; 50; 51; 52; 46).

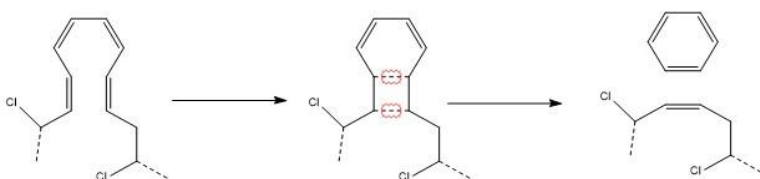


Figura 5.2 Meccanismo di formazione del benzene dalle sequenze polieniche (51).

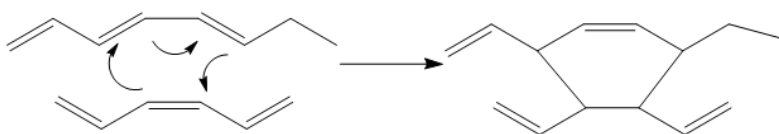


Figura 5.3 Meccanismo di formazione del *char* dalle sequenze polieniche mediante una Diels Alder (43).

La formazione del *char* viene promossa da forti acidi di Lewis secondo quanto riportato da Starnes (48). Essi agiscono come soppressori di fumo perché sfavoriscono la formazione di benzene promuovendo la reticolazione della matrice che infine va a formare il *char*, secondo lo schema indicato in **Figura 5.4**. Infatti, il benzene brucia originando una fiamma poco energetica nella quale le condizioni riduttive prevalgono. Il risultato è una forte produzione di pulviscolo contenente atomi di carbonio (*soot*) che mescolato al vapor acqueo e ad altri gas va a formare quello che viene definito fumo.

La matrice reticolata e la produzione di *char* comportano, anche, una produzione ridotta di particelle ardenti, che limita la propagazione dell'incendio. È interessante notare che se aumenta il flusso di riscaldamento la massa finale del *char* diminuisce (84), segno che esiste una competizione tra la reazione che porta al *char* e quelle che porta ai prodotti volatili.

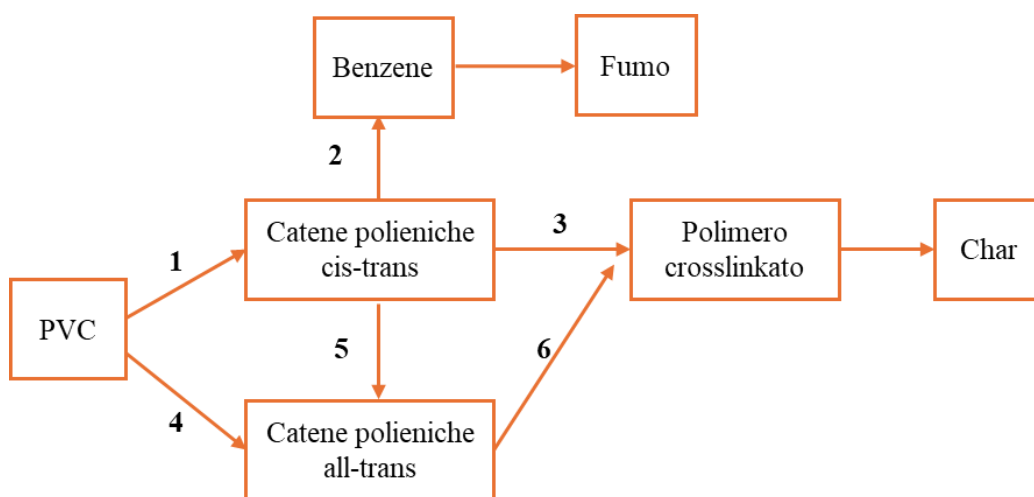


Figura 5.4 Schema della decomposizione e degradazione termica del PVC indicato da Starnes (48).

La decomposizione termica del PVC può essere seguita anche con un termogramma (**Figura 5.5**).

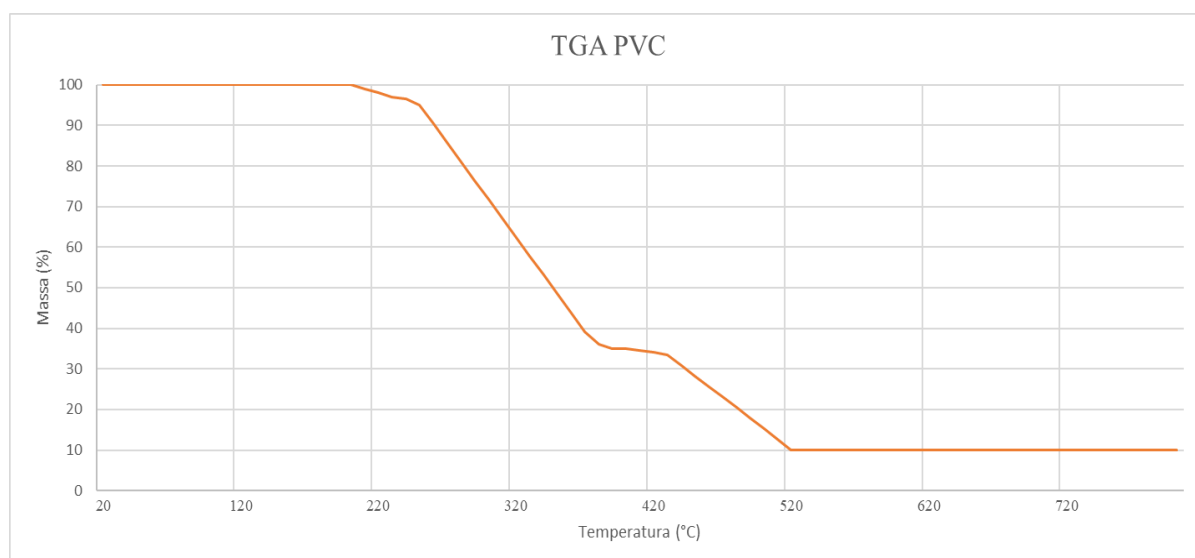


Figura 5.5 Esempio della curva che si ottiene da una TGA di un compound in PVC (44)

Per i compounds in PVC, la dinamica di decomposizione termica aumenta in complessità per la presenza di vari additivi che possono influenzare le curve di decomposizione termica. Al TGA, ad esempio, in presenza di carbonato di calcio appare un terzo stage attorno ai 750 °C – 900 °C relativo alla sua decarbonazione (46). Oppure, la presenza di additivi ritardanti di fiamma a base di Mg e/o Al idrossidi (MDH e ATH, rispettivamente) ha come conseguenza, alla fine della combustione del compound, la presenza di un residuo inorganico, formato principalmente da ossidi dei due metalli.

Il PVC è intrinsecamente ritardato alla fiamma perché libera HCl; tuttavia, alcuni articoli, contenenti sostanze combustibili come plastificanti, lubrificanti e antiurto, necessitano l'uso di

ritardanti alla fiamma e soppressori di fumo. Inoltre, recentemente sono stati sviluppati dei compounds LSA nei quali sono stati aggiunti acid scavengers in grado di abbassare l'acidità dei fumi.

5.1 Additivi ritardanti di fiamma e soppressori di fumo

Il processo della combustione in fase gas è un meccanismo di tipo radicalico, fortemente esotermico, illustrato bene in **Figura 5.5**.

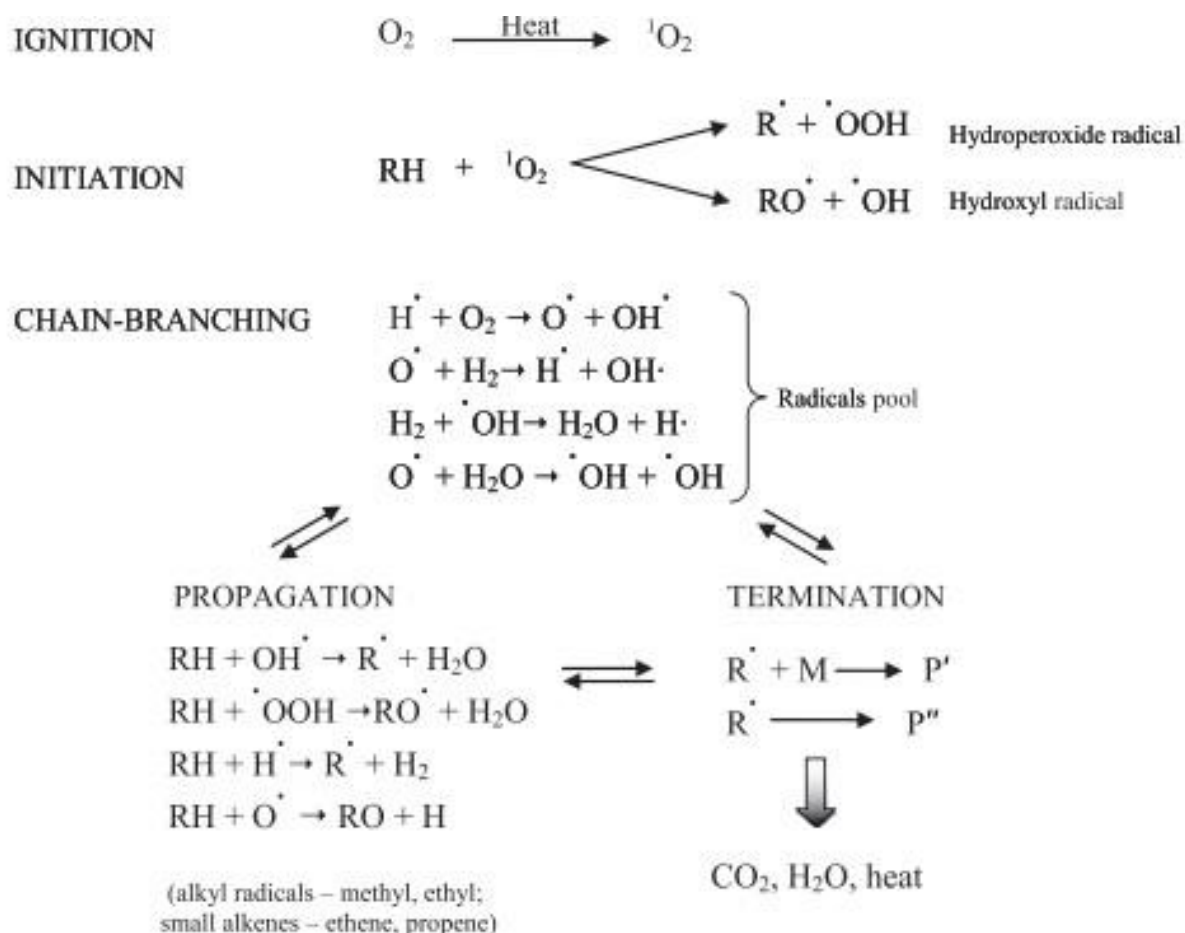


Figura 5.5 Meccanismo di combustione radicalico (58).

I principali meccanismi di azione dei ritardanti di fiamma che agiscono in fase gas sono riportati di seguito (59).

I composti alogenati (quindi anche l'HCl prodotto dalla degradazione del PVC) agiscono intrappolando i radicali (*radical trapping*) dalla combustione (**Figura 5.6**). In modo particolare, l'HCl liberato contribuisce a stabilizzare i radicali H[•] e OH[•], sfavorendo la combustione (*flame poisoning*) (60; 52).

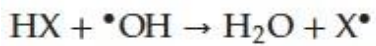
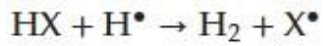
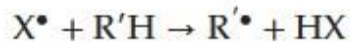


Figura 5.6 Meccanismo di azione dei ritardanti di fiamma a base di composti alogenati (59).

I ritardanti di fiamma a base di tri-ossido di antimonio (Sb_2O_3 , o ATO) agiscono secondo lo schema riportato in **Figura 5.7**.

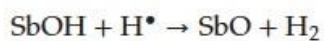
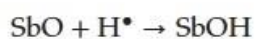
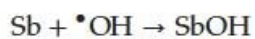
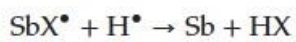
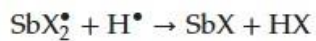
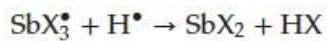
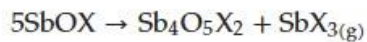
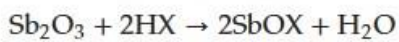


Figura 5.7 Meccanismo di azione di *radical trapping* dei ritardanti di fiamma a base di composti di Sb (59).

I ritardanti di fiamma che contengono idrossidi metallici, come Mg e Al (MDH e ATH), agiscono in una duplice maniera:

- disidratandosi, agiscono fisicamente in fase gassosa sottraendo calore alla fiamma, decomponendosi endotermicamente (*heat sink*) e diluendo la miscela combustibile.
- in fase condensata, formano una barriera di ossidi che impedisce la permeazione dell'ossigeno e ostacolano il propagarsi della fiamma.

Gli organofosfati agiscono sia in fase gassosa, mediante l'intrappolamento dei radicali (**Figura 5.8**), sia in fase condensata, agendo come acidi di Lewis e promuovendo la reazione di cross-linking del *char*.

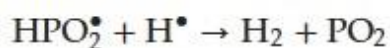
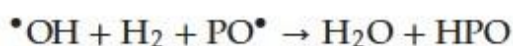
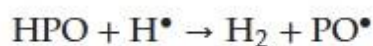


Figura 5.8 Meccanismo di *radical trapping* dei ritardanti di fiamma a base di composti organofosfati (59).

I soppressori di fumo sono sostanze che favoriscono la reazione intramolecolare di condensazione delle catene polieniche, sfavorendo la formazione di benzene. Sono dunque ottimi soppressori di fumo tutte le sostanze definite acidi di Lewis incipienti in grado, per reazione con HCl, di formare fortissimi acidi di Lewis. Appartengono a questa classe le sostanze che contengono alcuni metalli di transizione, come, tra gli altri il Mo, lo Zn e il Fe.

5.2 Valutazione dell'acidità dei fumi a seguito di combustione

L'acidità dei fumi di combustione in accordo al CPR viene valutata tramite lo standard EN 60754-2 (8), ma ci sono le altre due parti, ovvero lo standard EN 60754-1 (61) e lo standard EN 60754-3 (62). Comune a tutte le parti dello standard è l'utilizzo di un forno tubolare ed il fatto che i gas derivanti dalla combustione vengono intrappolati in dei gorgogliatori.

Lo EN 60754-3 (62) prevede l'iniezione della soluzione intrappolante in un cromatografo ionico, per determinare Cl, Br, F.

Lo standard EN 60754-2 (8) prevede la determinazione del pH e della conducibilità della soluzione nei gorgogliatori. Nello standard EN 60754-1 (61), la concentrazione di Cl e Br è determinata con una retrotitolazione. La differenza tra le parti 1 e 2 sta nella diversa velocità di riscaldamento e nella temperatura finale raggiunta, superiore nella parte due. Le diverse parti dello standard EN 60754 si differenziano tra di loro, quindi, per alcune variazioni, riportate nelle **Figura 5.9**, **Figura 5.10** e **Figura 5.11**.

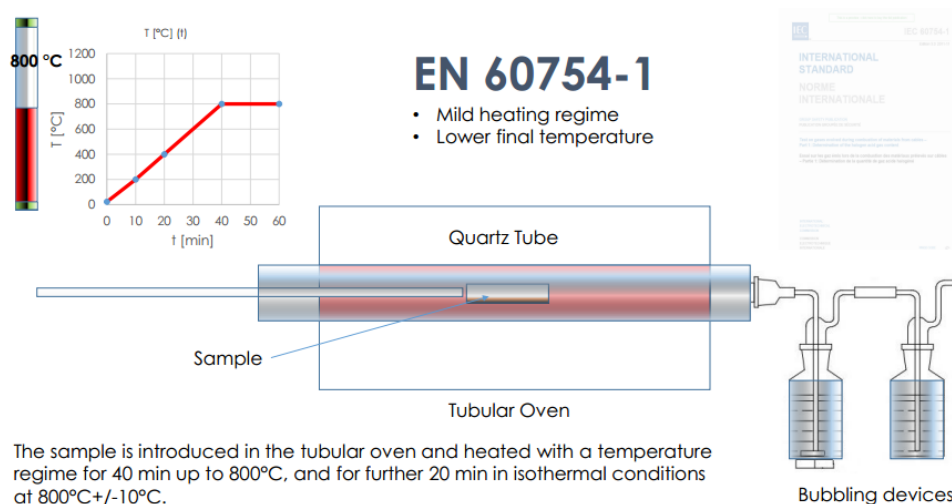


Figura 5.9 Lo standard EN 60754-1 (61) prevede un periodo di riscaldamento fino a 800 °C per 40 minuti (20 °C/min), e un periodo isoterma di 20 minuti a 800 °C. Successivamente il contenuto di cloruro e bromuro della soluzione intrappolante viene determinato mediante una retrotitolazione.

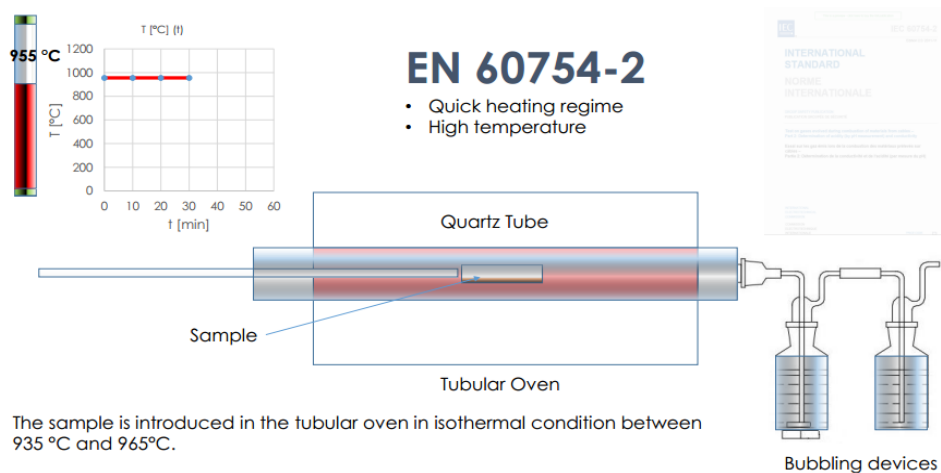


Figura 5.10 Lo standard EN 60754-2 (8) prevede un periodo isoterma di 30 minuti a una temperatura compresa tra 935 °C e 965 °C. Successivamente il pH e la conducibilità della soluzione raccolta nei gorgogliatori vengono determinati.

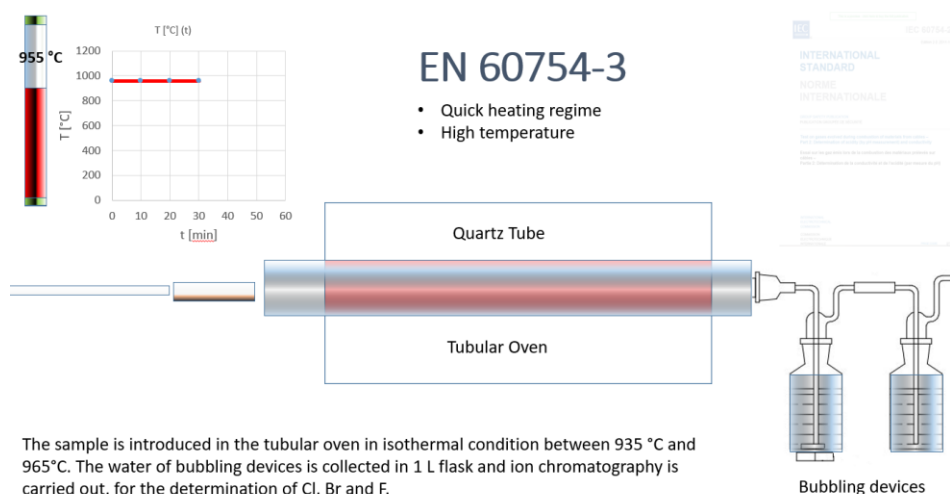


Figura 5.11 Lo standard EN 60754-3 (62) prevede un periodo isoterma di 30 minuti a una temperatura compresa tra 935 °C e 965 °C. Successivamente vengono determinati gli anioni Cl, Br, e F mediante cromatografia ionica.

5.3 Acid scavengers

Per ridurre l'acidità dei fumi derivanti dalla combustione si aggiungono gli *acid scavengers*, composti che hanno la capacità di intrappolare l'HCl che si libera dalla decomposizione termica del PVC. Solitamente non è mai uno solo, ma ne sono diversi che eseguono una serie di "trasferimenti" di HCl, a seconda della stabilità termica del composto formato con il cloruro. Uno dei più semplici utilizzati è il CaCO₃ fine, che agisce sia da *acid scavenger* sia da carica. È possibile dividerli in due principali classi, a seconda della temperatura di funzionamento:

- *Acid scavengers* utilizzati come stabilizzanti termici del PVC, che agiscono a temperatura di processo.

- *Acid scavengers* che agiscono intrappolando l'HCl ad alle temperature tipiche della combustione, fondamentali per ridurre l'acidità dei fumi di combustione.

La seconda tipologia di *acid scavenger* può arrivare fino ai 1000 °C di temperatura di funzionamento, anche se le temperature massime raggiunte dagli standard necessari per attribuire la classificazione addizionale “a” sono inferiori. In **Figura 5.12** è riportato graficamente il principio di funzionamento di un *acid scavenger*.

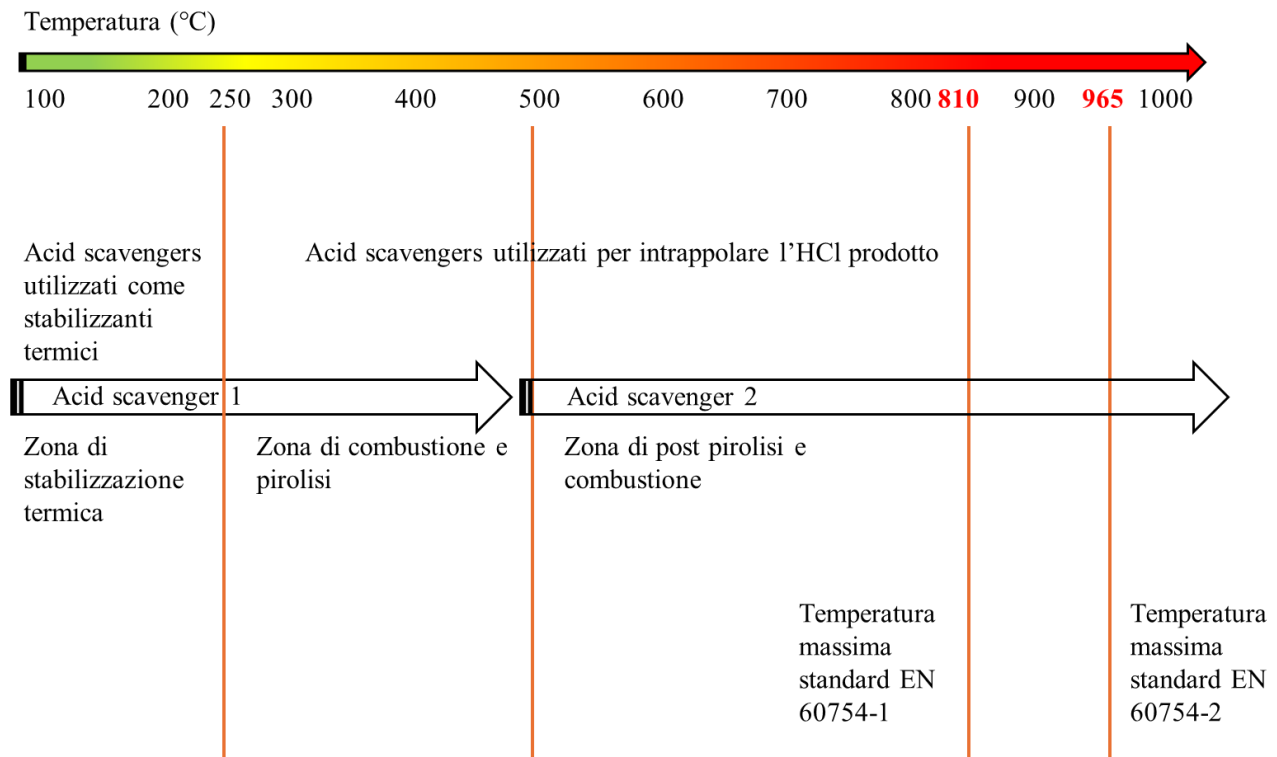


Figura 5.12 Schema del funzionamento di un *acid scavenger* a seconda della diversa temperatura

5.4 Differenza tra lo standard EN 60754-1 ed EN 60754-2

Gli acid scavengers sono sostanze solide, che hanno una loro cinetica di intrappolamento dell'HCl; aumentando la temperatura l'HCl viene liberato molto più velocemente (63), e l'acid scavenger non riesce a intrappolarlo in maniera efficace (64). Utilizzando la rampa dello EN 60754-1 (61) nella EN 60754-2 (8), la quantità di HCl che viene intrappolata è molto maggiore, con risultati nettamente migliori. Occorre sottolineare che la rampa della EN 60754-1 esplora un range di temperatura più simile a quella di un reale incendio nella sua fase di “crescita” prima del *flashover*. La review di Sarti e Piana del 2022 (64; 46) evidenzia questa discrepanza tra i risultati ottenuti utilizzando le due norme, espressi in termini di conducibilità (**Figura 5.14**) e di pH (**Figura 5.13**). Inoltre, le prove sono realizzate in scala di laboratorio, utilizzando una modica quantità di materiale

(1 g) senza tener conto del progressivo decadimento dell'HCl che avviene in uno scenario reale di incendio.

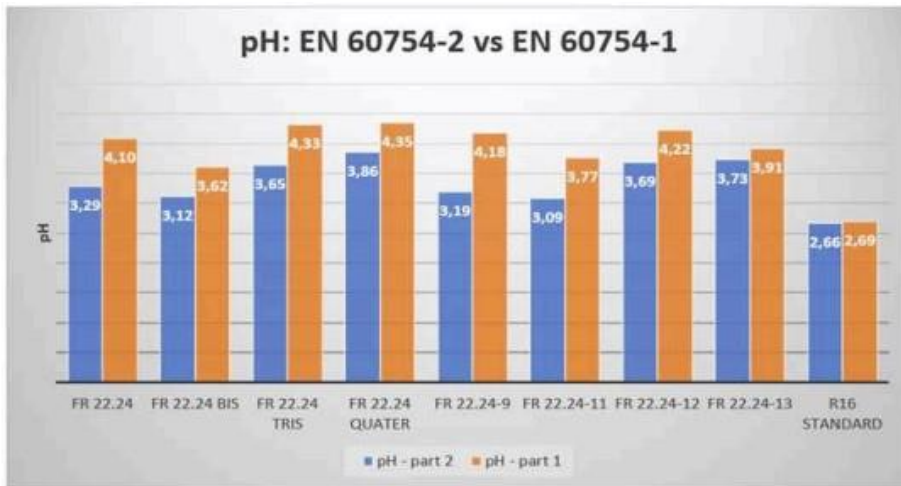


Figura 5.13 pH ottenuto utilizzando gli standard EN 60754-1 ed EN 60754-2 (64;46).

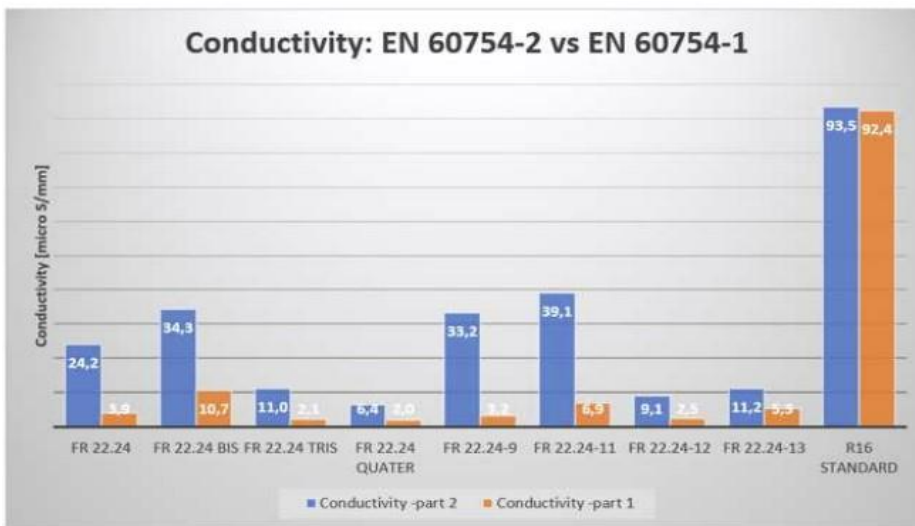


Figura 5.14 Conducibilità ottenuta utilizzando gli standard EN 60754-1 ed EN 60754-2 (64;46).

6.0 Materiali e metodi

6.1 Descrizione e composizione dei compounds testati

In **Tabella 6.1** sono riportati i compounds testati, divisi per natura, forma fisica e provenienza. In rosa sono indicati i compounds in PVC (sia STD che LSA) mentre in verde sono indicati i compounds HF.

		Natura	Forma fisica	Preparato in Reagens	Ricevuto da cliente
GUAINA	R16	PVC	dryblend	x	
	F50.8	PVC	dryblend	x	
	R16 LSA	PVC	granulo		x
	M16	HF	granulo		x
RIEMPITIVO	RIEMPITIVO	RIEMPITIVO PVC	dryblend	x	
	RIEMPITIVO LSA	RIEMPITIVO PVC	granulo		x
	RIEMPITIVO GOMMA	RIEMPITIVO HF	granulo		x
ISOLAMENTO	S17	ISOLAMENTO PVC	dryblend	x	
	G16	ISOLAMENTO HF	granulo		x
	G17	ISOLAMENTO HF	granulo		x

Tabella 6.1 Compounds in oggetto di prova.

Come cavi multipolari nazionali, sono stati presi come esempio due tipologie; FG16OR16 e FG16OM16, entrambi con la presenza del riempitivo. Il compound F50.8 è una formulazione di prova della Reagens a bassa emissione di fumi acidi. Il compound S17, sebbene sia utilizzato unicamente come isolamento per i cavi unipolari, è stato inserito per poter essere paragonato agli altri isolamenti HF, G16 e G17.

I granuli di alcuni compounds sono stati ricevuti da clienti, mentre i compounds in dryblend sono stati preparati in Reagens. Per la loro realizzazione è stato utilizzato S-PVC K70, dove il parametro K è l'espressione della viscosità del polimero, ottenuta tramite una misura di una soluzione diluita con un viscosimetro a capillare, secondo lo standard ISO 1628-1 (65). Un valore maggiore del parametro K indica una viscosità della soluzione maggiore e un maggior peso molecolare.

Le quantità dei vari componenti sono espresse in *Part per Hundred Resin* (phr), ovvero la quantità di componente da aggiungere ogni cento parti di PVC. Sono riportate anche le quantità in grammi. I vari componenti sono stati aggiunti in modo tale da avere un peso finale del dryblend pari a 3500 g.

Di seguito si riportano le formulazioni dei dryblends preparati in Reagens.

R16		
Componente	phr	Massa (g)
PVC K70	100	1336,4
DINP	45	601,4
CERECLOR	15	200,5
VALTOCHIM 90T	30	400,9
ECOPYREN 3.5	60	801,8
ATO	6	80,2
B-CV/3038	5	66,8
RL PO	0,5	6,7
RL 105	0,4	5,3

Tabella 6.2 Composizione compound R16.

F50.8		
Componente	phr	Massa (g)
PVC K70	100	1227,6
DINP	50	613,8
ESBO	2	24,6
A10	0,1	1,2
ECOPYREN 3.5	40	491,1
WINNOFIL S	90	1104,9
B-CV/3038	3	36,8
ATO	5	61,3

Tabella 6.3 Composizione compound F50.8- a bassa emissione di fumi acidi.

Formulazione per riempitivo		
Componente	phr	Massa (g)
PVC K70	100	667,4
DINP	50	333,7
ESBO	8	53,4
CERECLOR	20	133,5
VALTOCHIM 90T	150	1001,1
ECOPYREN 3.5	30	200,2
MgCO ₃	150	1001,1
ATO	10	66,7
Zinco Borato	2	13,3
B-CV/3038	3,5	23,4
RL PO	0,5	3,3
RL 105	0,4	2,7

Tabella 6.4 Composizione compound per il riempitivo del cavo.

S17		
Componente	phr	Massa (g)
PVC K70	100	1559,7
DIDP	46	717,5
CaCO ₃	60	935,8
Caolino	10	156,0
ATO	3	46,8
B-CV/3038	5	78,0
RL 105	0,1	1,6
RL PS	0,3	4,7

Tabella 6.5 Composizione compound per l'isolamento del cavo S17.

Di seguito si riportano i vari additivi usati nelle precedenti formulazioni sulla base della loro funzione.

PLASTIFICANTI:

- DINP, Di-isononilftalato, utilizzato come plastificante primario.
- ESBO, Olio di soia epossidato, utilizzato come plastificante secondario.

- DIDP, Di-isodecil ftalato, utilizzato come plastificante primario.

STABILIZZANTE:

- REAPAK B-CV/3038, stabilizzante termico a base di Ca/Zn.

RITARDANTI ALLA FIAMMA:

- CERECOLOR S52, cloroparaffina a catena media con una percentuale di Cl pari al 52%, utilizzata come plastificante secondario e ritardante di fiamma.
- ECOPYREN 3.5, MDH, Magnesio di-idrossido (MDH), utilizzato come ritardante di fiamma (agisce in fase condensata e gassosa).
- ATO, utilizzato come ritardante di fiamma (agisce in fase gassosa).
- Zinco Borati con diversi rapporti tra Zn/B/O/H. Quelli registrati REACH sono i seguenti: ZnBHO₃, CAS n 1332-07-6; Zn₂B₆O₁₁, CAS n 12767-90-7, utilizzati come ritardanti di fiamma (agiscono in fase condensata prevalentemente come acidi di Lewis).

CARICHE:

- Valtochim 90T, CaCO₃ con granulometria pari a D50= 2µm.
- Winnofil S, CaCO₃ precipitato ultrafine rivestito con acido stearico di granulometria nanometrica con conseguente altissimo BET (area superficiale di reazione).
- MAGFY, MgCO₃, utilizzato sia come carica che come ritardante di fiamma (agisce in fase condensata e gassosa) di granulometria media 2.5 micron.
- SATINTONE SP 33, caolino, minerale, idrossilicato di alluminio, con area superficiale pari a 12,9 m²/g.

ADDITIVI VARI

- REALUBE PO, cera polietilienica, utilizzata come lubrificante esterno altofondente.
- REALUBE RL 105, cera Fischer-Tropsch, utilizzata come lubrificante esterno altofondente.
- ARENOX A 10, CAS n 6683-19-8, agente antiossidante.
- REALUBE PS, acido stearico, utilizzato come lubrificante esterno bassofondente.

6.2 Preparazione dryblend (Reagens)

La resina in PVC non può essere lavorata senza stabilizzanti, costabilizzanti, lubrificanti e altri additivi necessari a conferire particolari caratteristiche all'articolo finale. Tutti questi additivi sono mescolati fra loro in una miscela chiamata dryblend e processata in compounds e articoli attraverso

estrusori. In laboratorio la preparazione dei dryblends viene eseguita in un mixer Turbo Henschel (**Figura 6.1**), che riesce a scaldare il dryblend grazie all'attrito generato al suo interno. In questo lavoro di tesi sono stati preparati dryblends plastificati.



Figura 6.1 Mixer Turbo Henschel (a sinistra) e interno (a destra).

Una volta che sono stati pesati tutti i componenti del dryblend, i solidi vengono posizionati direttamente nel mixer. A questi si aggiunge circa un terzo della quantità totale di plastificante. Ciò viene fatto per evitare” di spolverare” troppo una volta azionato il mixer. Il mixer viene impostato ad una velocità di rotazione di 1300 rpm. Quando la miscela raggiunge i 60 °C, si inizia ad aggiungere, poco alla volta, il plastificante. Più precisamente, tale aggiunta va fatta a filo. Si interrompe l’aggiunta quando la miscela diventa umida, indice di un eccesso di plastificante che non viene assorbito. A quel punto, si attende che il plastificante venga assorbito e si ricomincia l’aggiunta. Man mano che si aggiunge il plastificante, il tempo tra un’aggiunta e un’altra si riduce,

ovvero il plastificante viene assorbito molto velocemente dalla mescola, che diventa più secca molto più velocemente.

Le aggiunte terminano quando rimangono da versare all'incirca 200 mL di liquido, che verranno incorporati quando la temperatura sarà uguale a 95 °C. Dopo aver aggiunto l'ultimo quantitativo di plastificante, si attende fino a una temperatura della mescola pari a circa 105 °C. Si procede allo scarico del materiale aprendo il portello laterale del mixer. La mescola viene scaricata in sacchi di PE e lasciata condizionare per 24 ore.

6.3 Preparazione delle foglie di PVC- calandratura

Per ottenere la foglia di PVC, il dryblend viene lavorato per mezzo della calandra (**Figura 6.2**), un macchinario formato da due rulli riscaldati che ruotando promuovono la gelificazione del materiale.

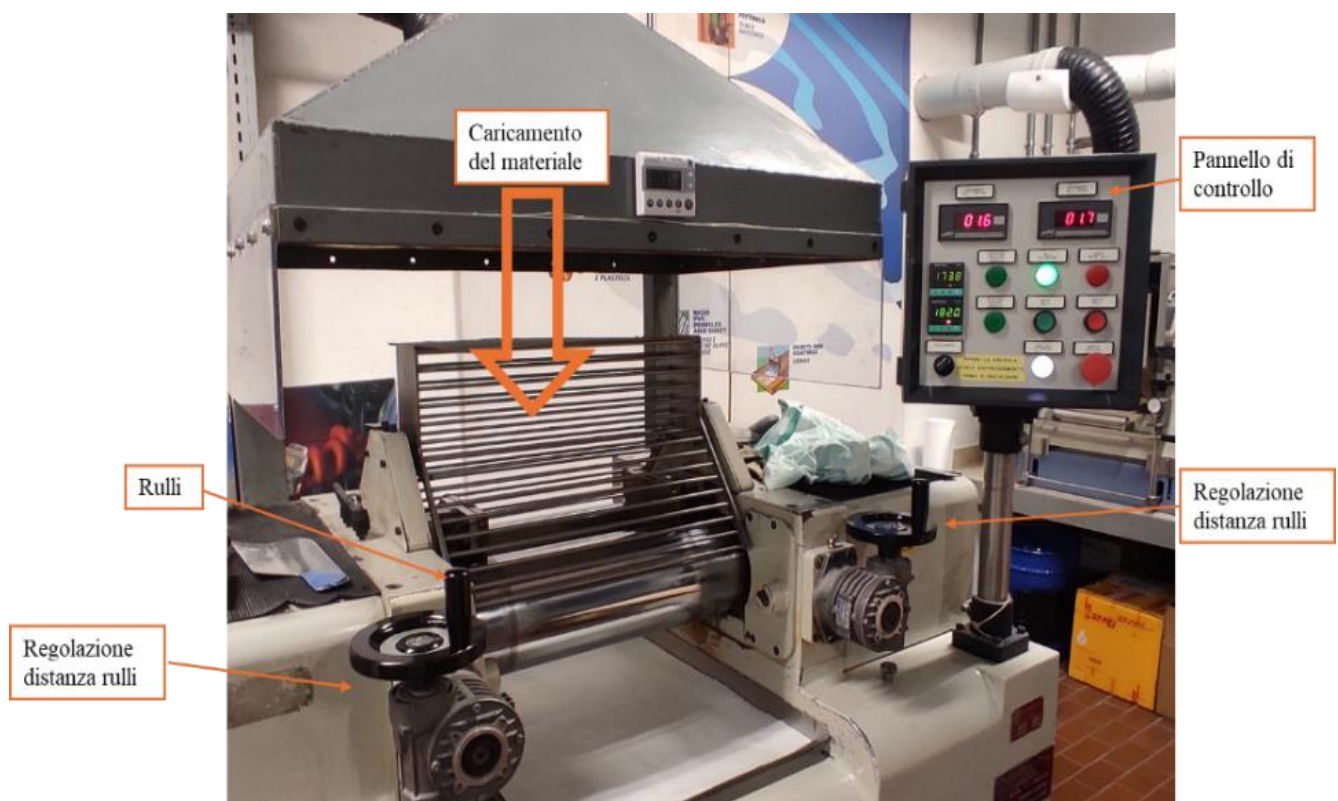


Figura 6.2 Calandra Battagion MCC/N 150X300- E

La temperatura dei due rulli viene settata a 160 °C, e il dryblend viene caricato dall'alto e lavorato per un tempo complessivo di tre minuti, distribuendo bene il materiale su tutta la lunghezza del rullo. Lo spessore della foglia è di 0,3 mm, determinato impostando la distanza tra i due rulli. Una volta scaduti i tre minuti di tempo, la foglia viene rimossa dai rulli e lasciata raffreddare. In **Figura 6.3** è raffigurata la foglia ottenuta dopo l'operazione di calandratura. Si precisa che anche i granuli

ricevuti dai clienti (R16 LSA, Riempitivo LSA, Riempitivo in gomma, G16 e G17) sono stati calandrati.



Figura 6.3 Foglie ottenute dalla calandratura.

6.4 Preparazione dei pressati

Per ottenere i provini di materiale da sottoporre alle varie prove, è necessario realizzare dei pressati, ovvero unire più foglie per ottenere un articolo di spessore definito. Si utilizza una pressa, una Labtech © M Scientific, indicata in **Figura 6.4**.

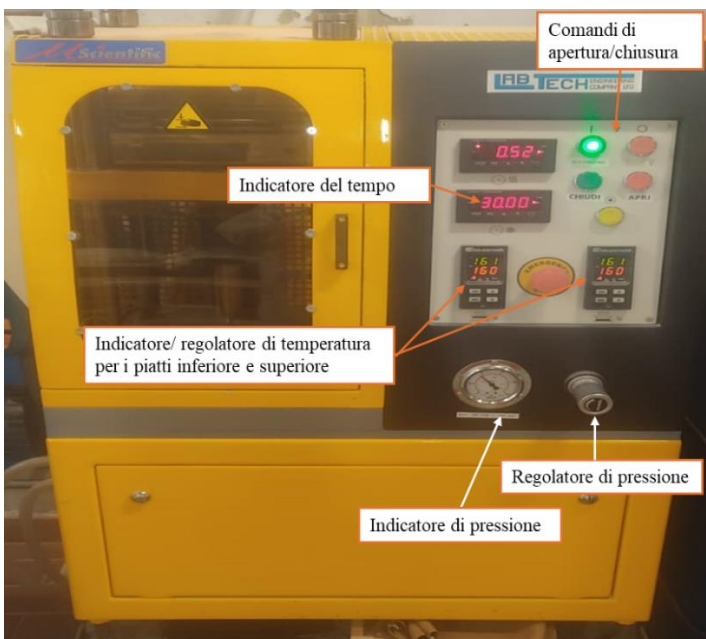


Figura 6.4 Pressa idraulica Labtech © M Scientific.

I pressati vengono realizzati utilizzando alcuni stampi (**Figura 6.4**) con dimensioni e spessore che rispondono alle specifiche delle varie norme di prova. Per la realizzazione dei pressati da cui si ricaveranno i provini per le prove meccaniche, è necessario sovrapporre le foglie in maniera tale da neutralizzare l'orientazione acquisita durante la calandratura, ovvero ruotando la successiva di 90° rispetto quella precedente. Il compound M16 è stato pressato senza passare per la calandra, per via di una difficile lavorabilità.

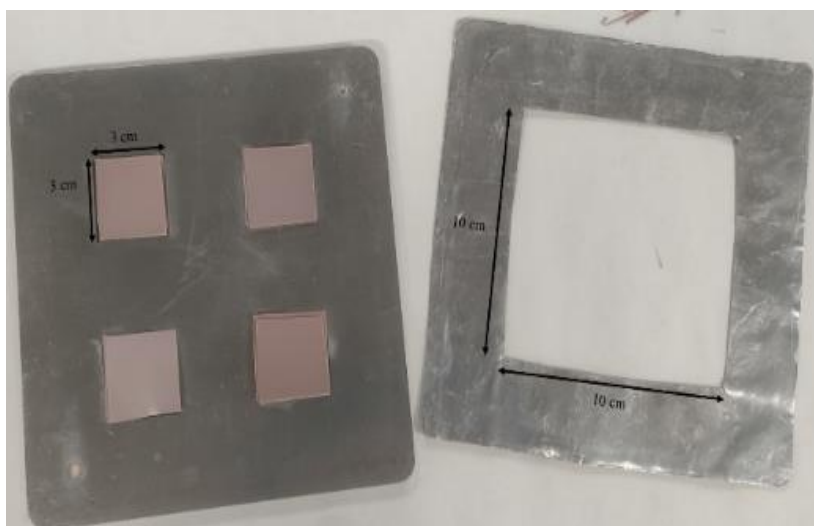


Figura 6.4 Stampi per la realizzazione dei pressati

Il ciclo di pressatura dura quattro minuti più il tempo di raffreddamento, e avviene a temperatura costante di 160 °C. La pressione viene modificata nel tempo come indicato in **Tabella 6.6**.

Intervallo di tempo	Pressione	Temperatura
(min)	(bar)	(°C)
0,00-1,30	20	160
1,30-3,00	50	160
3,00-4,00	100	160

Tabella 6.6 Variazione della pressione in funzione del tempo della pressa idraulica

Dopo la fine dei quattro minuti, la pressa inizia a raffreddarsi. Durante il raffreddamento, la pressione viene ulteriormente aumentata fino a 150 bar, mantenuta per tutto il raffreddamento. Il raffreddamento è completo quando la temperatura della pressa è di circa 25 °C. Raggiunta questa temperatura, la pressa può essere aperta e il pressato viene estratto dagli stampi.

Alcuni di questi pressati così ottenuti vengono successivamente fustellati per mezzo della fustellatrice bivalente (Gibitre © Manual Die Cutting) riportata in **Figura 6.5**. In modo particolare con questa fustellatrice si ottengono i provini per la misura del LOI e gli ossi di cane per le prove meccaniche.

In **Figura 6.6** vengono indicate le operazioni necessarie per la caratterizzazione di un compound, con le condizioni di prova e/o lavorazione.

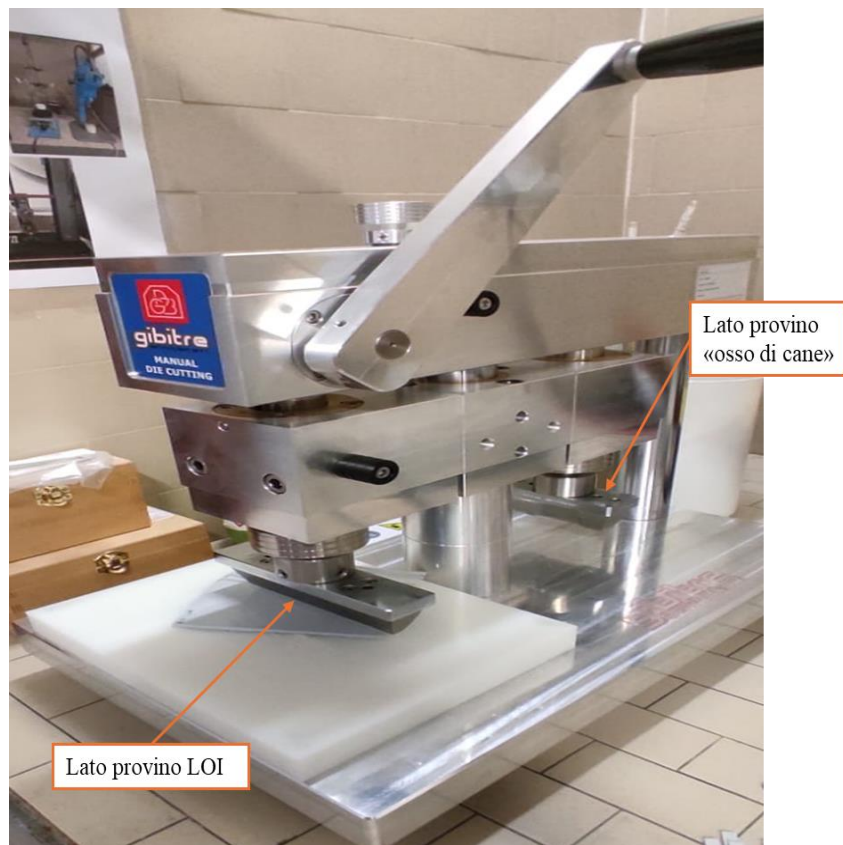


Figura 6.5 La fustellatrice Gibitre © Manual Die Cutting.

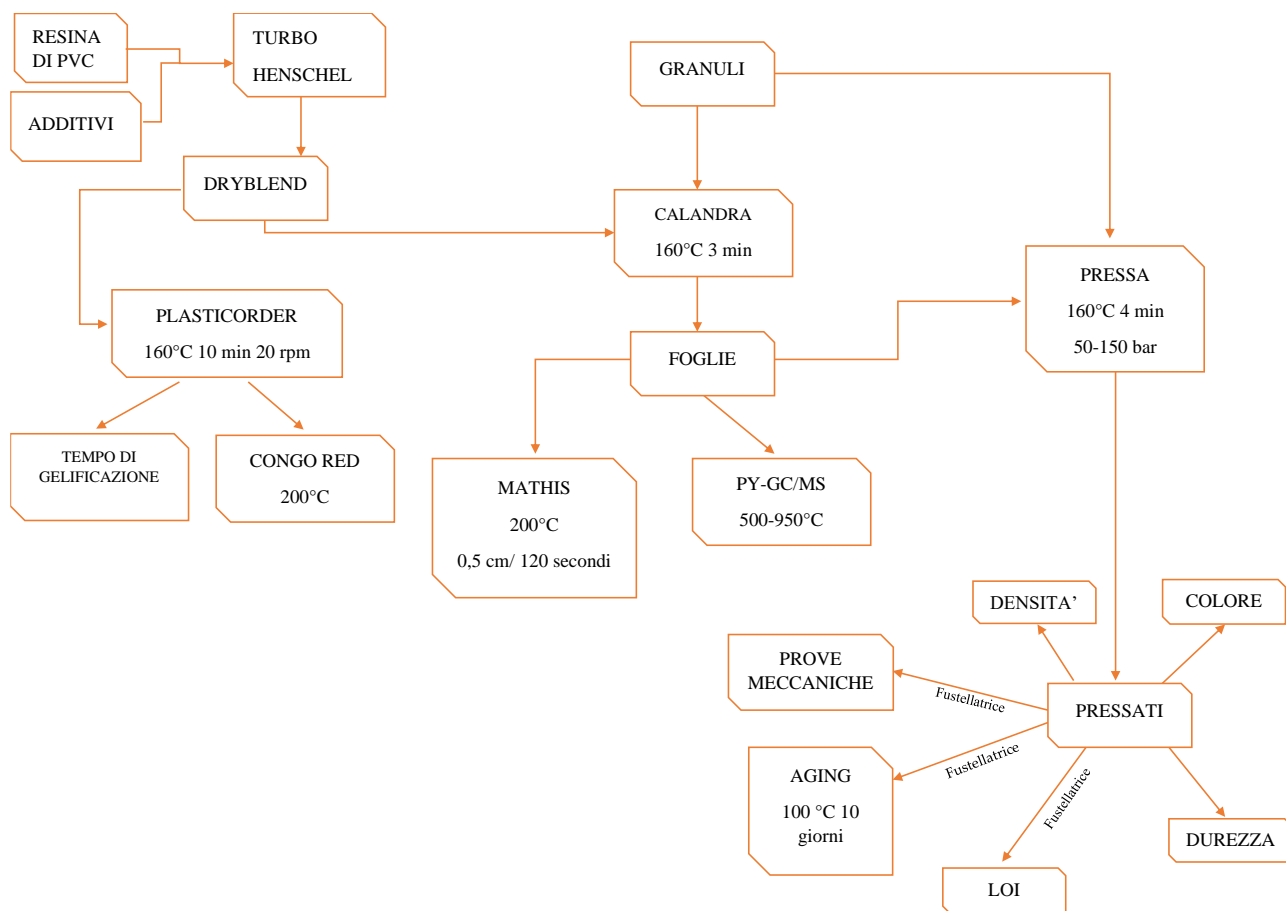


Figura 6.6 Schema generale della caratterizzazione di un compound, con le condizioni di prova e/o lavorazione. Si ricorda che per i compounds preparati in Reagens si è partiti da dryblends, per i compounds ricevuti dai clienti si è partiti dai granuli.

6.5 Aging dei compounds

L'invecchiamento dei campioni (*aging*) è stato eseguito in stufa, in aria, a 100 °C per 10 giorni. L'aging è stato effettuato sui provini ad osso di cane preparati per le prove meccaniche e le successive caratterizzazioni (quali CR e colore). In **Figura 6.7** è riportata la stufa con i provini in invecchiamento.



Figura 6.7 Invecchiamento dei provini in stufa.

7.0 Caratterizzazioni dei compounds

Le caratterizzazioni sono state eseguite solo su alcuni compounds; in **Tabella 7.1** sono indicate le prove relative a ogni compounds.

Compound	Prove meccaniche- prima e dopo aging	Densità	Colore prima e dopo aging	Reologia	Durezza	PY-GC/MS	CR prima e dopo aging	LOI	Mathis
R16	X	X	X	X	X	X	X	X	X
F50.8	X	X	X	X	X		X	X	X
R 16 LSA	X					X	X		
M16						X			
Isolamento	X	X	X	X	X		X	X	X
S17	X	X	X	X	X		X	X	X

Tabella 7.1 Riassunto caratterizzazioni eseguite sui compounds in oggetto di prova; in verde si indicano i compounds realizzati in Reagens, gli altri si riferiscono a compounds inviati da clienti.

7.1 Caratterizzazioni generali

7.1.1 Determinazione della durezza

La determinazione della durezza Shore A viene effettuata utilizzando l'apparecchio riportato in **Figura 7.1**, Gibtire Manual Digital Hardness in accordo alle norme tecniche ISO 48-4 (66) e ASTM D2240 (67). Un ago applica un peso di 1 kg sul provino per 15 secondi, e lo strumento restituisce il valore della durezza sullo schermo. Per ogni compound vengono eseguite 12 ripetizioni, variando il punto di applicazione dell'ago seguendo quanto riportato nella norma di riferimento. La determinazione della durezza viene eseguita su pressati 3x3x0,6 cm. In **Tabella 7.2** i risultati della determinazione della durezza.



Figura 7.1 Strumento per la determinazione della durezza Shore A.

Compound	Media	Dev. std.
R16	89,6	0,8
F50.8	91,0	0,5
Riempitivo	91,0	0,6
S17	93,1	0,6

Tabella 7.2 Risultati della determinazione della durezza Shore A

I valori di durezza rilevati per guaine e riempitivo sono in linea con i valori tipici dei compounds utilizzati per guaine e riempitivi (90 per le guaine 91 per i riempitivi).

7.1.2 Determinazione della densità

La densità del compound viene determinata mediante una tecnica gravimetrica così come illustrato in **Figura 7.2**. Per la determinazione della densità sono stati usati i pressati di dimensioni 3x3 cm. Il

campione viene pesato prima in aria e poi in acqua. Il peso del campione in acqua sarà pari al peso del campione in aria meno la spinta di Archimede. La spinta di Archimede è data dal prodotto tra la densità dell'acqua, dall'accelerazione di gravità e dal volume di liquido spostato. Il volume di liquido spostato può essere scritto come la massa del campione diviso la densità del campione stesso. Utilizzando acqua distillata, si può approssimare la sua densità a 1 g/cm^3 . La densità del campione, espressa in g/cm^3 , è data dal rapporto tra la massa del campione e la differenza tra la massa del campione e la massa del campione in acqua (moltiplicato per la densità dell'acqua), secondo come esplicitato in **Equazione 7.1**:

$$\rho_c = \frac{m_{c \text{ acqua}}}{m_{c \text{ acqua}} - m_{c \text{ aria}}} d_{\text{acqua}}$$

Equazione 7.1 Calcolo della densità del campione.

Sono state eseguite tre repliche per ogni campione, e i risultati sono riportati in **Tabella 7.3**.



Figura 7.2 Setup per la determinazione della densità del campione.

Compound	Media (g/cm ³)	Dev.std. (g/cm ³)
R16	1,529	0,003
F 50.8	1,580	0,004
Riempitivo	1,860	0,003
S17	1,461	0,005

Tabella 7.3 Risultati della determinazione della densità dei vari compounds.

In generale, un compound per guaina di tipo R16 ha una densità di circa 1,547 g/cm³. Questo valore è in linea con i risultati ottenuti dai compounds testati R16 e F50.8. La bontà dei risultati ottenuti dalla prova di determinazione della densità può essere confermata confrontando il valore tipico di densità per un compound per l'isolamento del cavo di tipo S17, circa 1,498 g/cm³, con il risultato ottenuto dalle prove effettuate sul compound S17 testato.

7.1.3 Determinazione del colore

Il colore del compound viene determinato utilizzando un colorimetro X-Rite Colormaster. Il campione pressato viene letto dallo strumento che restituisce tre valori, L, a e b. 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*). La determinazione del colore viene eseguita su pressati di dimensioni 3x3 x0,6 cm di spessore. Questi valori sono le coordinate del colore del compound riportate seguendo lo schema indicato in **Figura 7.3**. In **Tabella 7.4** i risultati della determinazione del colore.

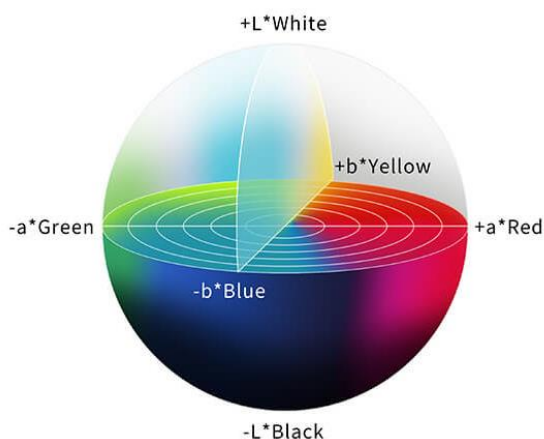


Figura 7.3 Sfera del colore

Compound/ Parametri colorimetrici	*L	*a	*b
R16	60,51	7,22	7,75
F50.8	62,80	5,87	3,40
Riempitivo	74,52	3,55	10,04
S17	83,30	0,93	9,86

Tabella 7.4 Risultati della determinazione del colore del campione.

7.1.4 Determinazione delle proprietà reologiche- Plasticorder

Le proprietà reologiche del compound vengono determinate mediante l'utilizzo del plasticorder EC © (Brabender) come portato in **Figura 7.4**.

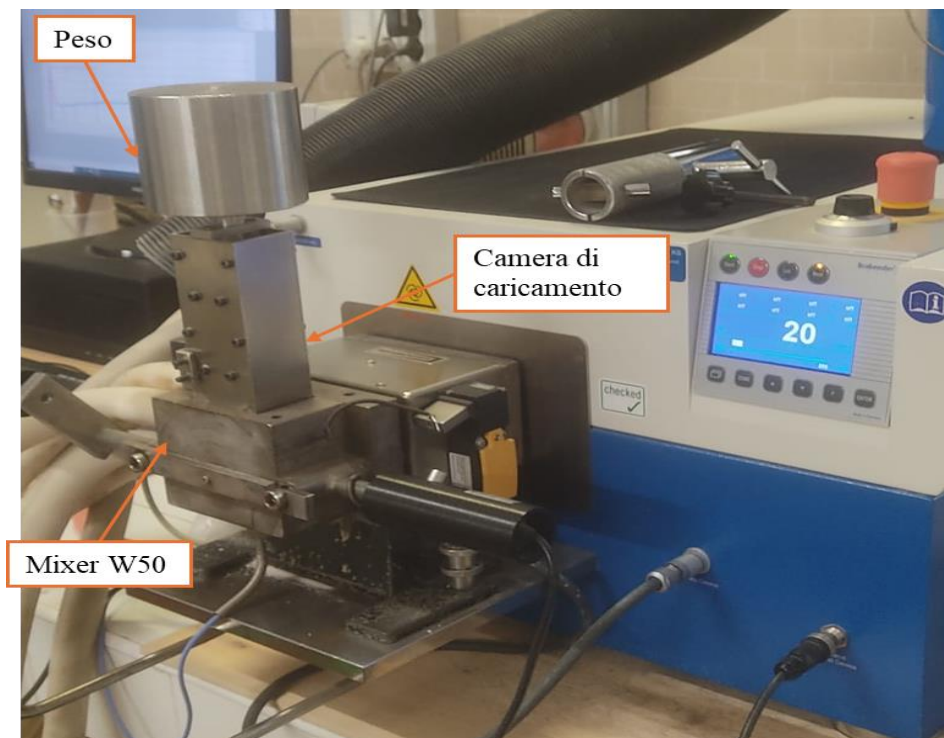


Figura 7.4 Brabender Plastograph EC © e Mixer W50.

Il plasticorder 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 cm³, il compound viene sottoposto ad uno sforzo torcente da parte di due rotori interni che ruotano con una data shear rate. La camera dello strumento è riscaldata e mantenuta a temperatura costante da un olio proveniente da

uno scambiatore di calore posto sul retro del plasticorder. In **Tabella 7.5** si riportano le condizioni impostate durante le prove.

Temperatura (°C)	160
Tempo di lavorazione (min)	10
RMP (min⁻¹)	20
Massa di compound (g)	64

Tabella 7.5 Condizioni utilizzate per la caratterizzazione reologica tramite plasticorder.

Dopo ogni lavorazione si procede a un'accurata pulizia volta a rimuovere eventuali residui, che potrebbero sia compromettere le lavorazioni successive sia danneggiare lo strumento stesso. Si estraggono materozze di materiale plastificato simili a quelle raffigurate in **Figura 7.5**. Dalle materozze vengono realizzati i provini per il test di Congo Red ©.

Il risultato di questa analisi sono i plastogrammi, curve che correlano il tempo (in ascissa) con lo shear rate, in ordinata, espresso in Nm. Ciascuna curva è caratterizzata da un picco di carico massimo, ossia la zona in cui lo shear rate 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 7.5 Residuo della lavorazione del Brabender (materozza).

I plastogrammi e i risultati della prova sono riportati nel capitolo otto, “**Risultati e discussione**”.

7.1.5 *Determinazione delle proprietà meccaniche*

La determinazione delle prove meccaniche viene eseguita mediante l'utilizzo di una macchina di prova universale, riportata in **Figura 7.6**. L'apparecchio utilizzato è uno Zwick/Roell © Z005.



Figura 7.6 Macchina di prova universale per la determinazione delle proprietà meccaniche (Zwick/Roell © Z005).

Lo standard utilizzato per la prova è lo ISO 527-2 (68), che impone le dimensioni e la tipologia del provino, a osso di cane di tipo 5A. La velocità di deformazione è di 500 mm/min, e la prova viene eseguita su campioni invecchiati e non invecchiati.

Il setup della prova è riportato in **Figura 7.7**

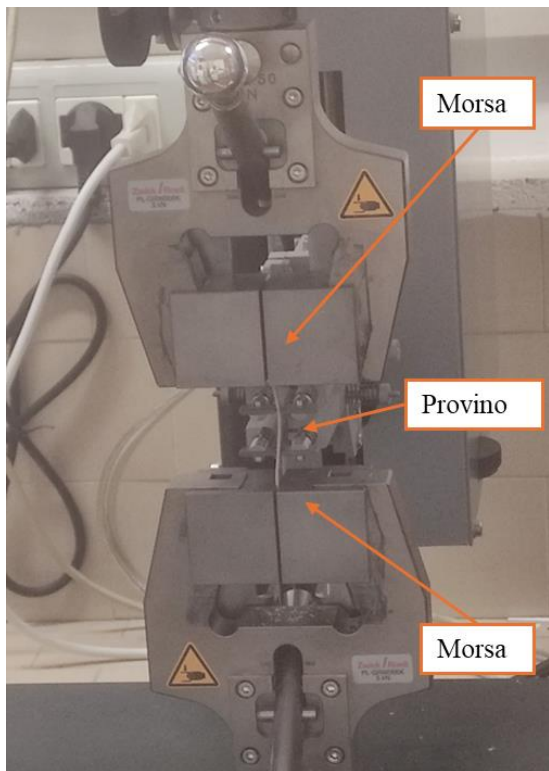


Figura 7.7 Zoom sullo strumento che indica il setup per la determinazione per le proprietà meccaniche.

I provini vengono tirati verso l'alto con la velocità di deformazione riportata su fino a quando non si rompono. Nel software che gestisce lo strumento deve essere inserito manualmente lo spessore dei provini, mentre per le altre dimensioni basta richiamare dal database lo standard utilizzato. Lo spessore deve essere inserito manualmente perché leggere differenze di questo valore, dovute a una pressatura non ottimale, possono condizionare l'esito della prova. Come previsto da norma, sono state eseguite cinque ripetizioni per ogni compound in oggetto di prova.

I risultati della prova sono riportati nel capitolo otto, “*Risultati e discussione*”.

7.2 Caratterizzazioni ad alta temperatura

7.2.1 Test di Congo Red

Il Congo Red è la prova che permette di valutare la stabilità termica del materiale in termini di minuti. Viene eseguito secondo le procedure riportate nella norma EN 60811-405 (69).

L'apparecchio utilizzato è un Liebig © Labtherm LT-PVC-210-36-5, e consiste in un forno termostato a 200 °C. Il forno è dotato di 36 cavità, ognuna delle quali può ospitare una cuvetta contenente il campione.

Il peso del campione è di 50 ± 5 mg e non deve essere lungo più di 3 cm così come riportato nello standard EN 60811-405 (69). Per ogni campione si preparano tre repliche. Le cuvette contenenti i campioni vengono posizionate così come riportato in **Figura 7.8**.

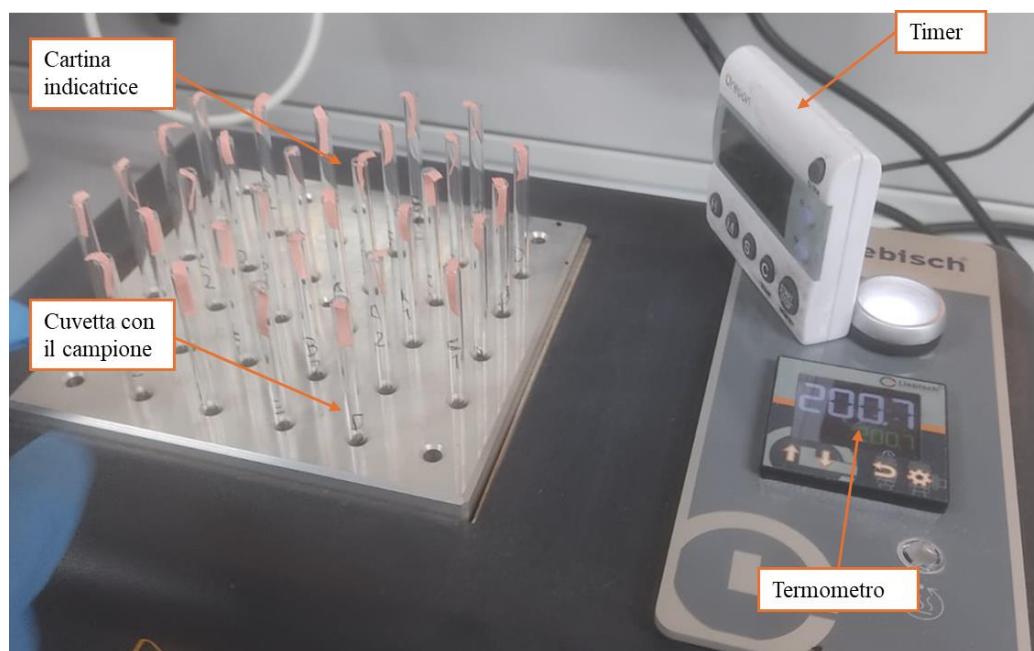


Figura 7.8 Posizionamento delle cuvette e apparecchio utilizzato per la prova del Congo Red.

In cima a ogni cuvetta viene posizionata una cartina al tornasole; quando il PVC si degrada libera HCl, che provoca il viraggio della cartina da rossa (come mostrato in **Figura 7.8**) a blu. Una telecamera scatta foto a intervalli regolari di un minuto; in questo modo è possibile individuare il tempo, espresso in minuti, di inizio degradazione. Il CR è stato eseguito anche sui compounds sottoposti a invecchiamento.

I risultati della prova sono riportati nel capitolo otto, “*Risultati e discussioni*”.

7.2.2 Forno Werner-Mathis

Il forno Werner-Mathis viene utilizzato per la valutazione indicativa della stabilità termica in funzione del tempo. Consiste, così come riportato in **Figura 7.9**, in un carrello sul quale vengono posizionate delle strisce di compound calandrato. Il carrello inizialmente viene inserito totalmente all'interno del forno, e gradualmente viene estratto da questo, con una velocità determinata, pari a 0,5 cm/ 2 min. Il forno viene termostato a 200 °C. I risultati della prova sono riportati nel capitolo otto, “*Risultati e discussioni*”.

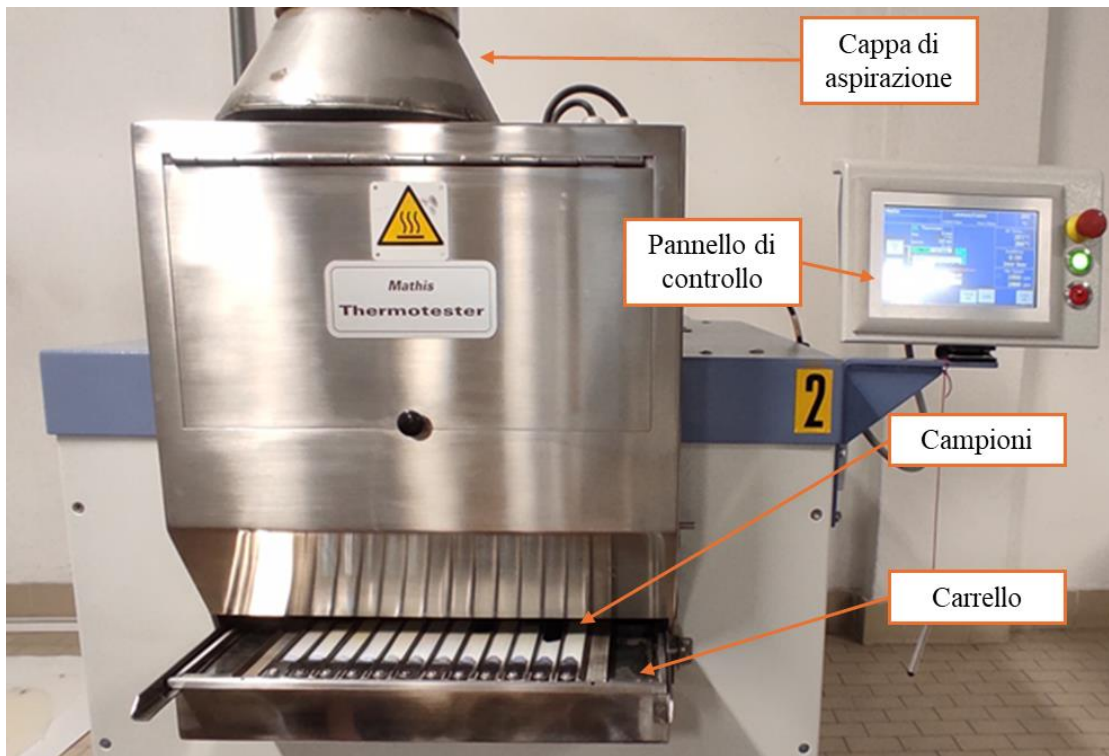


Figura 7.9 Forno Werner-Mathis e campioni

7.2.3 *Determinazione del LOI*

Il LOI (Limiting Oxygen Index), come definito nella norma tecnica ASTM D 2863 (11), rappresenta la quantità minima di ossigeno necessaria per mantenere la combustione di un materiale polimerico per tre minuti.

Le dimensioni del provino sono definite nella norma tecnica ASTM D2863 (11), e il provino, riportato in **Figura 7.10**, appartiene alla tipologia IV; le dimensioni sono: lunghezza =10,5 cm; larghezza = 6,2 cm; spessore 3 mm.



Figura 7.10 Provini per la determinazione del LOI.

La parte in basso marcata con una P indica il punto di fissaggio del provino nella macchina. Se la fiamma raggiunge il secondo *mark* prima dei tre minuti o se il provino mantiene la combustione per tre minuti, si conclude che per quella concentrazione di ossigeno il provino brucia. Se quel valore, ripetendo la prova a più basse concentrazioni di ossigeno e ottenendo risultati negativi (il provino si spegne), è il valore minimo di O₂ affinché il provino bruci, si conclude che quello è il valore di LOI.

Il dispositivo utilizzato è un Firetesting Technology Oxygen Index, così come illustrato in **Figura 7.11**.

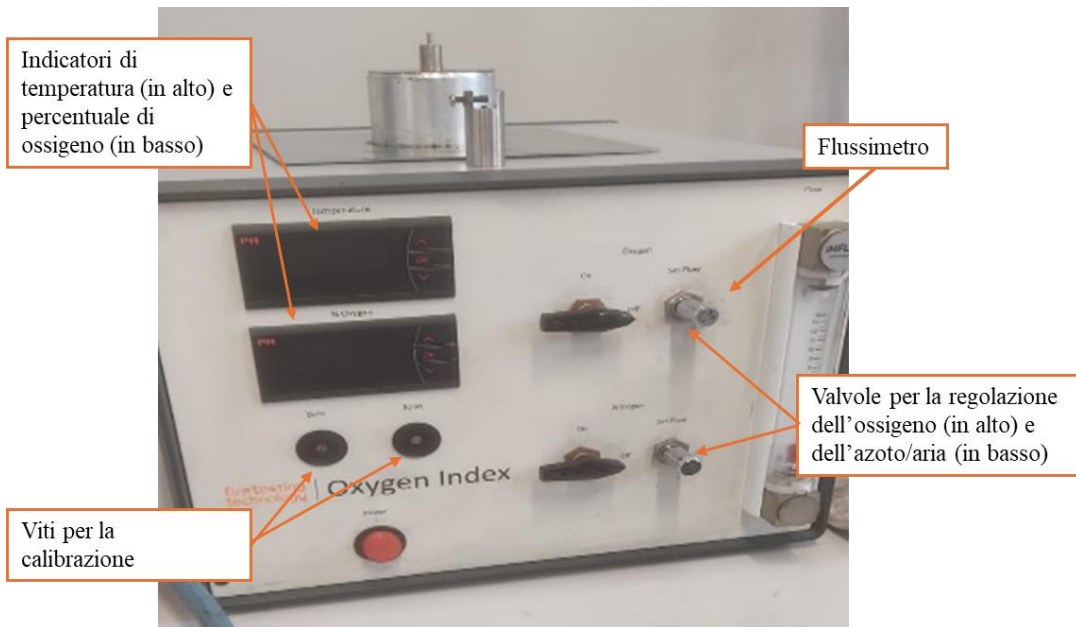


Figura 7.11 Apparecchio per la determinazione del LOI, Firetesting © Technology Oxygen Index.

Prima di procedere alle prove, è necessario

- 1) Calibrare il gas dell'azoto e quello dell'ossigeno.
- 2) Misurare il LOI per un campione standard.

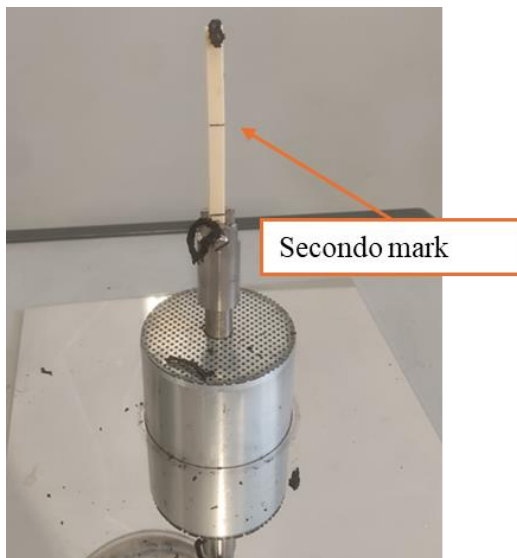


Figura 7.12 Residuo del provino dopo la prova del LOI.



Figura 7.13 Setup per la determinazione del LOI

I campioni vengono processati in maniera analoga allo standard, tranne per il compound R16 e per l'isolamento. Per questi, che hanno un valore di LOI atteso superiore a 30, si utilizza aria in sostituzione dell'azoto. Infatti, utilizzando azoto, la quantità di ossigeno da utilizzare sarebbe troppo elevata, e il costo aumenterebbe di molto. Si utilizza aria che contiene una percentuale di ossigeno pari a 21, in modo tale da utilizzare una quantità minore di ossigeno puro. Ovviamente anche per l'aria deve essere eseguita una calibrazione uguale a quella effettuata per l'azoto, considerando il suo contenuto di ossigeno.

I risultati della prova sono riportati nel capitolo otto, ***“Risultati e discussioni”***.

7.2.4 *PY-GC/MS e messa a punto della metodica di estrazione*

Una pirolisi è una decomposizione termica di un materiale in atmosfera inerte, che la contraddistingue dalla combustione.

La pirolisi viene studiata anche come alternativa al riciclo meccanico; infatti, i prodotti della pirolisi del PVC sono, utilizzando la percentuale espressa per il peso di pirolizzato, per il 28,6% gas idrocarburi, 6,3% liquidi e 9,1% di *char* solido, mentre più della metà in peso è rappresentato da HCl gassoso, che rappresenta il 56% (70).

Sono stati sottoposti a pirolisi tre compounds utilizzati per la realizzazione delle guaine dei cavi, R16, R16 LSA e M16.

In modo particolare sono stati sottoposti a una decomposizione termica sia sotto flusso di azoto (pirolisi) che a una decomposizione termica sotto flusso di aria (combustione), al fine di simulare sia le condizioni pirolitiche che quelle di combustione durante un incendio.

Entrambe le prove di decomposizione termica sono state condotte a due diverse temperature, 500 °C e a 950 °C, al fine di esplorare due differenti fasi di sviluppo di un incendio. In modo particolare, la prima temperatura cade nella fase di propagazione dell'incendio, quindi prima del flash-over. Con la seconda temperatura si entra nella fase in cui l'incendio è totalmente sviluppato, oltre il *flashover*.

Per pirolizzare e per bruciare i campioni per questo studio è stata utilizzata una TA Instruments Discovery TGA 550, così come riportato in **Figura 7.14**, mentre per separare e analizzare i prodotti, è stato utilizzato un GC accoppiato a un rivelatore MS.

Il peso dei campioni è compreso tra i 20 mg e i 30 mg. I campioni vengono preparati utilizzando una buca fogli partendo da dei fogli realizzati con la calandra. Questa metodica di preparazione ha il vantaggio di rendere il più possibile uniforme l'area superficiale dei campioni stessi. Per il compound R16, leggermente più spesso, è stato necessario smussare leggermente i bordi del campione, per adeguarlo al peso degli altri.

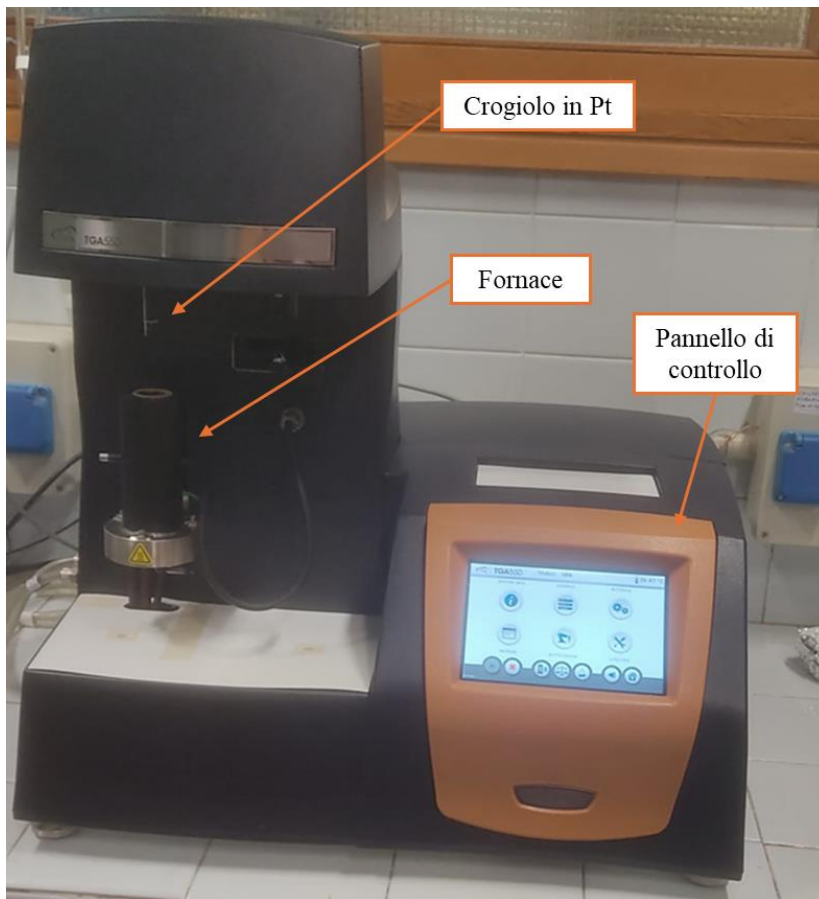


Figura 7.14 TA Instruments Discovery TGA 550

I fumi prodotti sono convogliati in un tubo di materiale adsorbente contenuto in una cartuccia Supelco ORBO32 LG per catturarne la componente volatile, così come illustrato in **Figura 7.15**.

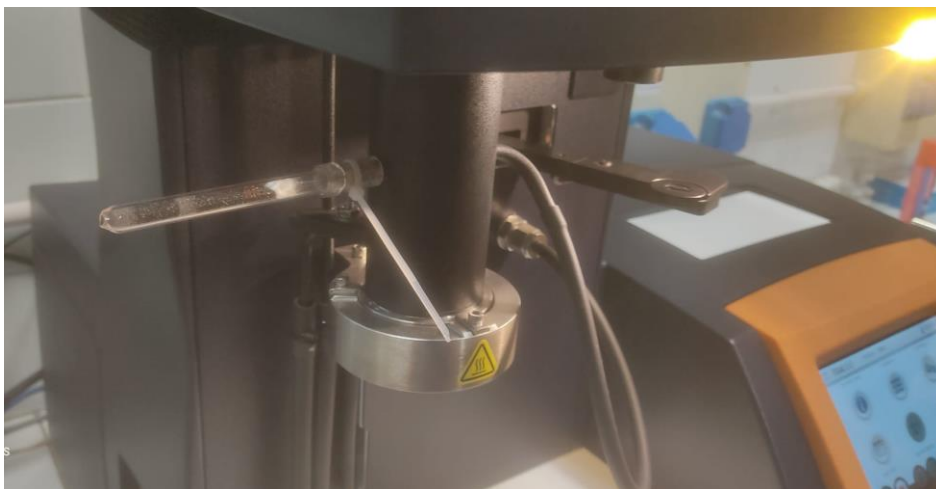


Figura 7.15 Cartuccia collegata alla TGA

Queste cartucce sono utilizzate principalmente per l'analisi di BTEX (Benzene Toluene Etilbenzene Xylene) e VOC. La cartuccia è riportata in **Figura 7.16**.

Le cartucce vengono preventivamente aperte praticando un'apertura alle estremità.



Figura 7.16 Cartuccia Supelco ORBO 32LG utilizzata.

Per il recupero dei composti adsorbiti, è stato necessario eseguire diverse prove.

- La prima prova è stata realizzata rompendo la cartuccia in una soluzione di DCM; il carbone attivo, quindi, è stato immerso nel solvente. Questa metodica di estrazione, però, è stata scartata per via della difficile filtrazione e purificazione da eventuali residui solidi della soluzione.
- La seconda prova è stata condotta dividendo l'aliquota di DCM (4 mL) a metà; così facendo, per ogni campione si hanno due *vials* contenenti entrambe 2 mL di estratto. I risultati di GC/MS hanno evidenziato che nella prima *vial*, quella derivante dalla prima estrazione, erano contenuti gran parte dei composti di pirolisi, mentre nella seconda la loro quantità era irrilevante.
- La terza prova di estrazione è stata condotta utilizzando 4 mL di DCM (diclorometano). L'estrazione è stata eseguita facendo scorrere il DCM attraverso la cartuccia, dall'alto verso il basso, recuperando poi l'estratto in una *vial*. Alla fine del processo estrattivo, per ogni compound viene realizzata una *vial* da 2 mL di soluzione. Il metodo è stato scartato perché per garantire l'estrazione completa dei 4 mL utilizzati bisognerebbe o applicare una pressione in testa alla cartuccia oppure utilizzare almeno altri 2 mL di DCM. Nel primo caso la cartuccia si sarebbe svuotata riversando carbone attivo nella soluzione di DCM, mentre nel secondo caso la soluzione finale sarebbe stata troppo diluita.

La metodica di estrazione finale utilizzata è la seguente: il contenuto della cartuccia viene svuotato in una provetta, e successivamente vengono aggiunti 4 mL di DCM servendosi di una siringa. La provetta viene chiusa con del parafilm e si attendono 30 min. Il contenuto della provetta viene trasferito in una seconda provetta, facendo attenzione a non trasferire residui di carbone della cartuccia. Utilizzando una siringa da 5 mL con ago, si prelevano 2 mL di soluzione. L'ago viene sostituito con un filtro da siringa da 0,45 μm , riportato in **Figura 7.17**, e la soluzione viene trasferita in una *vial* da GC. Dopo la filtrazione, vengono inseriti 5 μL di standard interno, prelevati da una soluzione madre con una concentrazione di 0,8 g/L, in modo da avere 4 μg nella *vial*.

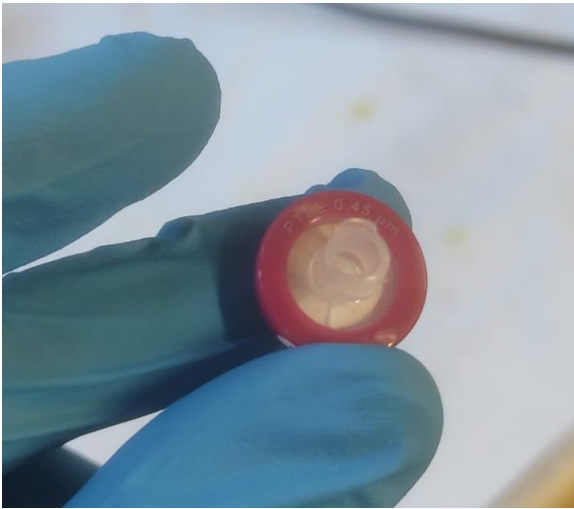


Figura 7.17 Filtro utilizzato da 0,45 μm

La strumentazione per l'analisi dei prodotti gassosi di pirolisi è una GC Shimadzu GC-2010, accoppiata a uno spettrometro di massa Shimadzu GCMS-QP2010S, con autocampionatore Shimadzu AOC-20i, così come riportato in **Figura 7.18**. La colonna utilizzata è una Zebron ZB-5; la fase stazionaria è costituita da 5% di difenile e dal 95% da dimetilpolisilossano. Le dimensioni della colonna sono: 30 m di lunghezza, 250 μm di diametro e 0,25 μm di spessore.

La strumentazione utilizzata è quella in dotazione al Tecnopolo di Rimini.

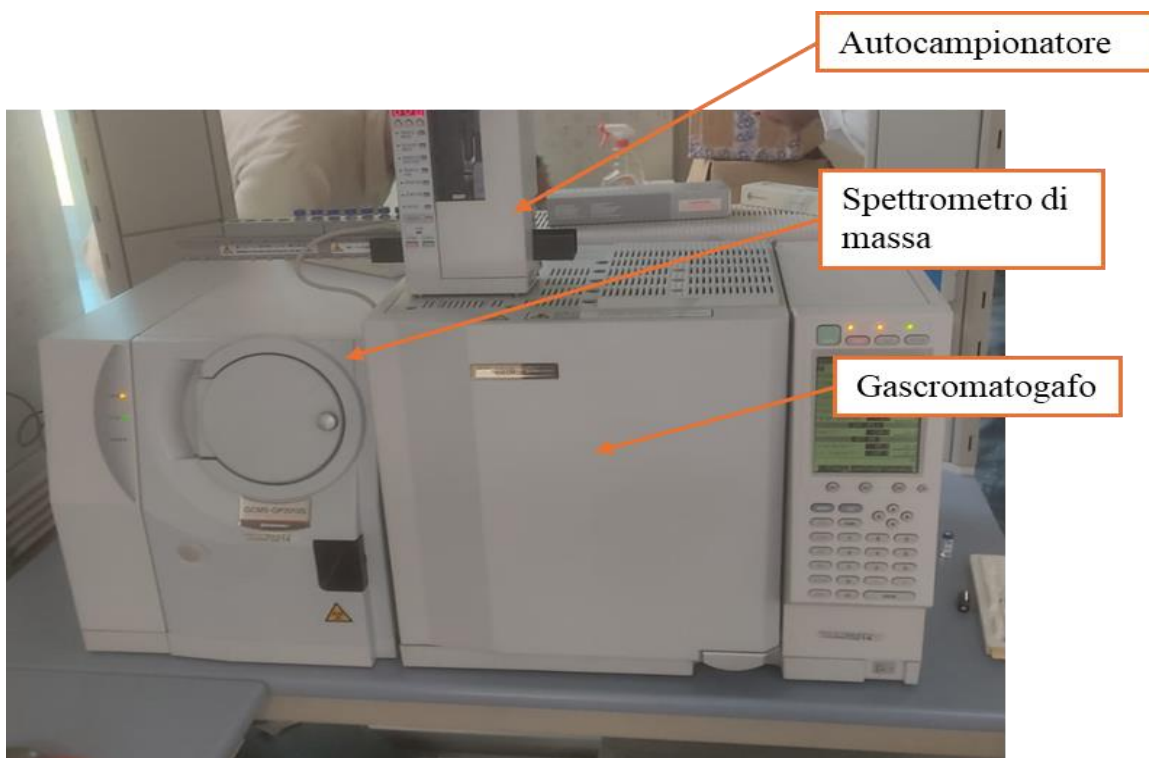


Figura 7.18 Strumentazione GC/MS utilizzata: Shimadzu GCMS-QP2010S, con autocampionatore Shimadzu AOC-20i.

I parametri della gascromatografia sono riportati di seguito, nella **Tabella 7.8**. È stato utilizzato uno standard interno, per normalizzare i picchi cromatografici; lo standard utilizzato è il TTB, tri-*tert*-butilbenzene, indicato in **Figura 7.19**.

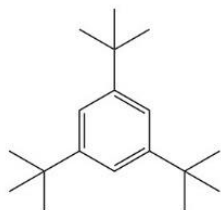


Figura 7.19 Standard interno utilizzato, TTB.

Parametro cromatografico	Valore	Unità di misura
Pressione gas carrier (He)	52,7	kPa
Flusso totale	6,0	mL/min
Flusso in colonna	1,00	mL/min
Flusso di spurgo	3,0	mL/min
Split/splitless	Split	
Rapporto di split	1:5	
Temperatura iniettore	200,0	°C

Tabella 7.8 Parametri utilizzati per l'analisi gascromatografica.

La rampa di temperatura del forno della GC è riportata in **Tabella 7.9**.

Step	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura finale (°C)	Tempo di mantenimento (min)
0		50,0	3
1	6,00	140,0	0

2	10,0	300,0	2
---	------	-------	---

Tabella 7.9 Programmata di temperatura per il forno del GC.

Sono state eseguite diverse gascromatografie prima di quelle utilizzate per il confronto delle tre guaine, per via della necessità di mettere a punto il metodo di estrazione.

In **Figura 7.20** è riportata il primo cromatogramma con il metodo di estrazione definitivo; la pirolisi dei tre compounds è stata condotta a 500 °C. In blu, il compound **M16**, in nero il compound **R16**, mentre in viola il compound **R16 LSA**.

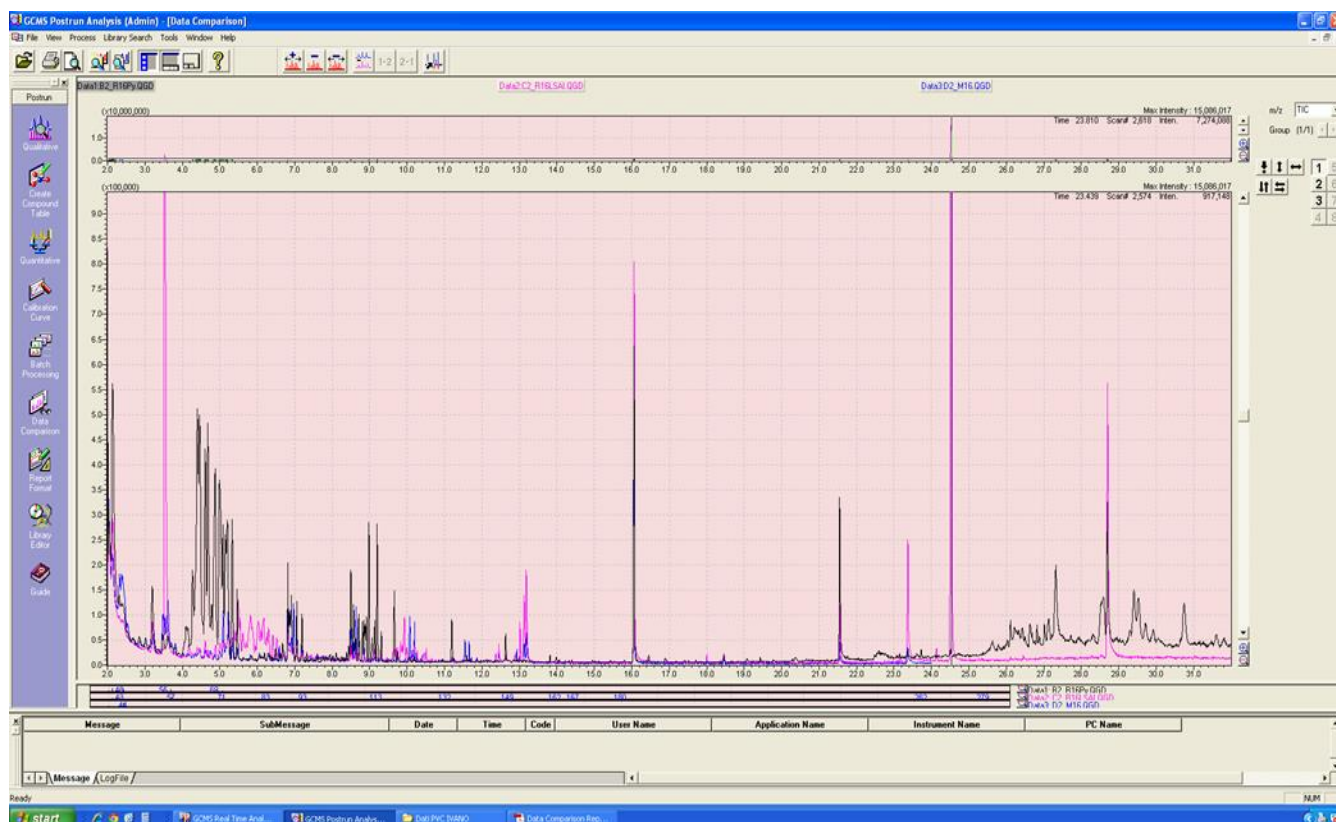


Figura 7.20 Cromatogramma della prima gascromatografia dei prodotti volatili di pirolisi (500 °C) realizzata con il metodo di estrazione definitivo.

Ritenendo soddisfacente sia il metodo estrattivo che i risultati delle analisi preliminari, si è scelto di proseguire utilizzando le condizioni riportate in precedenza.

8.0 Risultati e discussione

8.1 Commento ai risultati delle caratterizzazioni generali

8.1.1 Risultati Plasticorder-prove reologiche

In **Figura 8.1** sono riportati i plastogrammi ottenuti sottoponendo al test i compounds indicati in **Tabella 7.1**: nelle curve si evidenziano, per il compound S17 (marrone), i punti A, B e X.

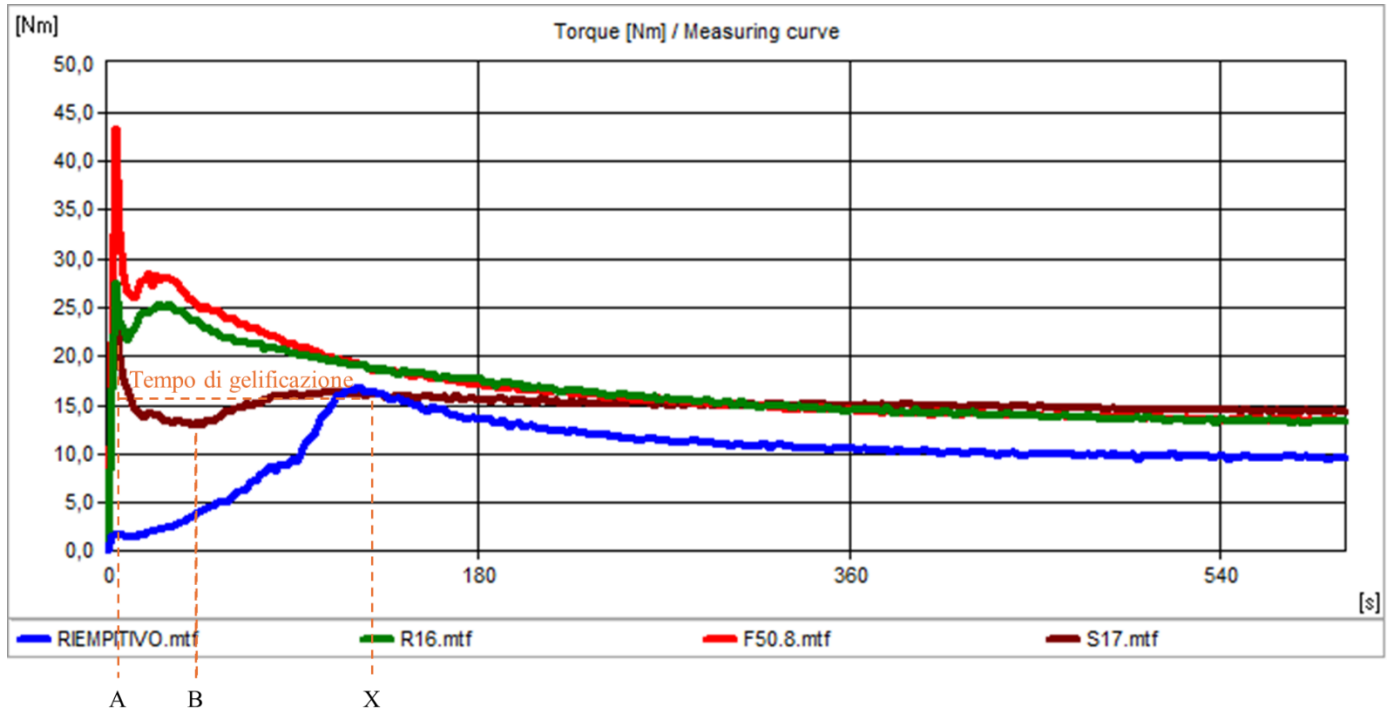


Figura 8.1 Plastogramma dei quattro compounds testati.

In **Tabella 8.1** sono riportati i valori di A, B e X, il tempo di gelificazione dei compounds e lo shear rate.

Compound	R16		F50.8		Riempitivo		S17	
	Tempo (s)	Shear rate (Nm)	Tempo (s)	Shear rate (Nm)	Tempo (s)	Shear rate (Nm)	Tempo (s)	Shear rate (Nm)
A	4	27,5	4	43,4	2	1,7	4	24,9
B	12	22,4	12	26,5	62	5,8	42	12,9
X	28	25,0	22	28,5	122	16,8	98	16,1
A-X (Tempo di gelificazione)	24		94		120		94	

Tabella 8.1 Dati relativi a SR (Nm) e tempo (s) per le prove reologiche.

All'aumentare delle cariche nel compound aumenta la densità del materiale plastico e la camera del plasticorder diventa più vuota causando un ritardo della gelificazione come confermato dalla curva del riempitivo rispetto a quella di R16.

Il picco di carico e la viscosità registrata dal plasticorder è anche funzione della morfologia delle particelle di calcio carbonato: più le particelle sono fini maggiore è la frizione esercitata sul compound maggiore sarà la viscosità del blend. Ciò spiega come mai la curva F50.8, contenente calcio carbonato ultrafine ha una viscosità più alta rispetto a R16. Lo screening in plasticorder serve a prevedere le viscosità dei compound nel processo di estrusione.

8.1.2 Risultati delle prove meccaniche

La norma CEI EN 50363-0 all. nazionale (71) prevede l'invecchiamento a 100°C per 10 giorni e successiva valutazione delle prove meccaniche, confrontandole con quelle del compound prima dell'invecchiamento. I compounds ai quali si applica la norma sono quelli utilizzati per la realizzazione della guaina e dell'isolamento. Di conseguenza, si sottopongono ad aging solo i provini R16, F50.8 e S17. Si aggiunge anche il compound R16 LSA in confronto a R16.

In generale, durante l'invecchiamento, il campione di PVC è sottoposto ad una (lieve) degradazione che comporta la formazione di catene polieniche. Queste opponendo una maggiore resistenza alla trazione fanno sì che lo stress a rottura aumenti dopo invecchiamento, come confermato confrontando i dati dei compounds testati prima e dopo invecchiamento. D'altra parte, il fatto che la matrice dopo invecchiamento diventi più rigida fa sì che l'allungamento a rottura diminuisca, come confermato dai dati di deformazione a rottura prima e dopo invecchiamento.

In **Tabella 8.2** sono riportati i risultati delle prove per la determinazione dello stress a rottura. In **Tabella 8.3** si riportano i risultati per quanto riguarda l'allungamento a rottura.

Sebbene la composizione dei provini in esame sia differente, è difficile confrontare i risultati. Nonostante ciò, i dati sembrano suggerire che i compounds con un elevato tenore di carica sono caratterizzati da un peggiore allungamento a rottura ed un peggiore stress a rottura rispetto ai compounds con meno carica. Si consideri, ad esempio, il confronto fra R16 e S17 e R16 e R16 LSA che ha una densità comunicata dal produttore di 1.712 g/cm³.

I requisiti meccanici necessari per omologare un cavo elettrico sono riportati nella CEI EN 50363-0 all. nazionale (71). Per il compounds di tipo R16, ovvero R16, F50.8 e R16 LSA, i requisiti sono riportati in **Tabella 8.2 e 8.3**. Le caratteristiche dell'R16 LSA e del F50.8 risultano essere fuori specifica per il fatto che in laboratorio la loro gelificazione non è ottimale data l'elevata quantità di cariche che essi contengono. Tuttavia, è da sottolineare che l'R16 LSA è stato omologato alla norma UNI EN 50363-0 all. nazionale e che dunque le proprietà meccaniche sono raggiunte in fase produttiva (71).

Compound	Stress a rottura (MPa)		Dev. Std. (MPa)		Variazione % prima- dopo aging *	Requisiti meccanici CEI EN 50363 (MPa)
	Prima aging	Dopo aging	Prima aging	Dopo aging		Prima aging
R16	15,05	15,98	1,2	1,1	+6	>12,50
R16 LSA	6,41	7,10	0,7	1,9	+10	
F50.8	10,44	11,73	0,5	0,4	+11	
S17	16,08	16,92	1,1	0,4	+5	>15

*per la CEI EN 50363 (71) **±25%** del valore prima aging

Tabella 8.2 Stress a rottura dei vari compounds oggetto di prova.

Compound	Allungamento a rottura (%)		Dev. Std. (%)		Variazione % prima- dopo aging	Requisiti meccanici CEI EN 50363 (%)
	Prima aging	Dopo aging	Prima aging	Dopo aging		Prima aging
R16	167,50	132,00	18,9	16,4	-27	>150
R16 LSA	130,00	94,60	15,8	1,9	-37	
F50.8	111,00	68,50	16,9	9,5	-62	
S17	180,00	150,00	22,4	10,0	-20	>150

*per la CEI EN 50363 (71) $\pm 25\%$ del valore prima aging

Tabella 8.3 Allungamento a rottura per i compounds in oggetto di prova.

8.2 Commento ai risultati delle caratterizzazioni ad alta temperatura

8.2.1 Risultati CR prima e dopo aging

In **Tabella 8.4** sono riportati i risultati della prova del CR, realizzata su compound invecchiati e non invecchiati.

Compound	Media (min)	Dev. Sdt. (min)	Media dopo aging (min)	Dev. Sdt. Dopo aging (min)
R16	65	1	63	1
R16 LSA	206	5	176	4
F50.8	75	8	72	4
Riempitivo	78	2	72	2
S17	142	6	112	16

Tabella 8.4 Risultati Congo Red prima e dopo aging.

La lieve riduzione dei tempi necessari per emettere HCl dei vari compounds dopo invecchiamento è dovuta al fatto che una parte dello stabilizzante termico ha già reagito con l'HCl che si sviluppa in stufa.

Si può notare l'enorme differenza tra R16 e R16 LSA; la presenza degli acid scavengers limita di molto l'emissione di HCl. Confrontando il compound R16 con il compound S17, entrambi in PVC, si può notare come ci sia un'elevata differenza in termini di stabilità termica; questa differenza è

dovuta alla diversa formulazione. Infatti, il compound R16 contiene cloroparaffina, assente invece nel compound S17, ingrediente noto che peggiora la stabilità termica.

Il compound F50.8 ha una stabilità termica simile a quella registrata per il compound R16, che contiene cloroparaffina. Il che dovrebbe destare qualche perplessità, considerando che, come è già stato detto, il compound F50.8 è una formulazione di Reagens LSA, simile al compound R16 LSA. È possibile spiegare questo risultato considerando che l'acid scavenger presente, ovvero il WINNOFIL S, è efficace solo ad alte temperature, superiori ai 200 °C, mentre la prova del CR viene eseguita esattamente a quella temperatura.

8.2.2 Risultati forno Werner-Mathis

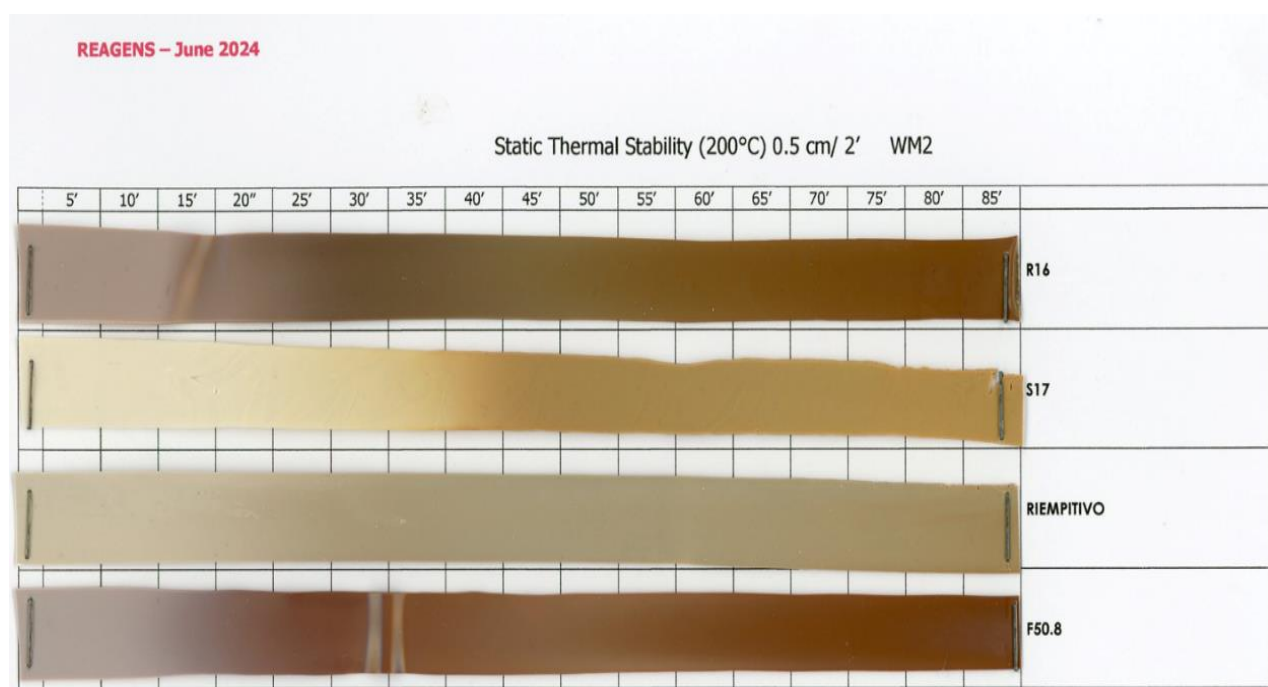


Figura 8.2 Risultati test forno Werner-Mathis

Tra tutti i compounds testati, il compound utilizzato come riempitivo è quello caratterizzato da una migliore tenuta del colore. Il compound S17 presenta una buona tenuta del colore fino a 35 minuti; dopo questo tempo inizia la degradazione termica. Per i compounds F50.8 e R16 si osserva il fenomeno del pinking basico, per via della presenza elevata di idrossidi che rendono la miscela rosa.

8.2.3 Risultati LOI

Compound	LOI (%O ₂)	Incertezza (%O ₂)
R16	34	±1%
F50.8	26	±1%
R16 LSA	28	±1%
M16	45	±1%
Riempitivo	36	±1%
Riempitivo LSA	49	±1%
Riempitivo in gomma	21	±1%
S17	29	±1%
G16	≤18	±1%
G17	31	±1%

Tabella 8.5 LOI dei vari compounds in accordo a ASTM D 2863 (11); in verde, le tre guaine sottoposte alla prova di PY-GC/MS.

Confrontando i tre compounds per guaine in PVC, si può osservare come il compound R16 è quello che ha un LOI più elevato. Osservando la sua composizione (**Tabella 6.2**), si può affermare che il valore ottenuto sperimentalmente è uguale a quello atteso. In modo particolare, un compound plastificato con 45 phr di plastificante ftalico ha un LOI iniziale di circa 25 %O₂. I ritardanti alla fiamma presenti nella formulazione aumentano il LOI. Nello specifico, MDH è un ritardante alla fiamma che agisce attraverso un meccanismo di tipo fisico: il magnesio idrossido rilasciando la sua acqua di cristallizzazione

- assorbe calore,
- diluisce la fiamma,
- crea una barriera fisica di MgO.

Generalmente 60 phr di MDH apportano tre punti di LOI. Il triossido di antimonio è un ritardante alla fiamma che agisce in fase gassosa: Sb₂O₃ reagisce con l'HCl generato durante la combustione del PVC generando SbCl₃ (gas) che intrappola i radicali OH• e H•, entrambi responsabili di alimentare la fiamma (*flame poisoning*). La presenza di 6 phr di ATO aumenta ulteriormente il LOI di 5 punti. Per ultimo, nella formulazione ci sono anche 15 phr di cloroparaffina che contribuiscono con un ulteriore aumento del LOI di un punto; la cloroparaffina è un ritardante di fiamma che, bruciando, arricchisce la fase gassosa di cloro. Quando si passa ai compounds per guaina F50.8 e R16 LSA si osserva una diminuzione del LOI. Ciò è dovuto alla presenza, in entrambi, non solo dell'ATO ma anche di forti acid scavengers in fase condensata. Questi sono introdotti per abbassare

l'acidità dei fumi, requisito richiesto dalla EN 13501-6 (4) e valutato per mezzo della EN-60754-2 (8). La loro natura di acid scavenger fa sì che intercettino una parte di HCl che non è più disponibile per generare SbCl₃. Se ci si concentra maggiormente sul compound F50.8, l'acid scavenger presente che inibisce l'azione del triossido di antimonio è il calcio carbonato ultrafine. Il calcio carbonato ultrafine avendo un'elevata area superficiale cattura più velocemente l'HCl gassoso e pertanto;

- rende i fumi meno acidi
- inibisce il meccanismo di avvelenamento alla fiamma
- inibisce la formazione di *char*.

Circa questo ultimo punto, studi effettuati precedentemente hanno evidenziato che sottrarre l'HCl inibisce la formazione di ZnCl₂ con conseguente inibizione delle reazioni intermolecolari che portano alla formazione di *char* e invece favorisca le reazioni intramolecolari con sviluppo di fumo (73). Il LOI del compound F50.8 con solo ATO e MDH come ritardanti alla fiamma avrebbe un LOI di circa 30 %O₂; la presenza di Winnofil S lo riduce a 26 %O₂. Si precisa che l'MDH non è solo un ritardante alla fiamma ma anche un acid scavenger alle alte temperature sinergico con il calcio carbonato ultrafine (46).

Il LOI dei compounds in PVC utilizzati come riempitivo del cavo elettrico sono più alti rispetto agli altri compounds alogenati. Guardando alla formulazione per riempitivo preparata in Reagens (che si assume simile a quella del compound riempitivo ricevuto dal cliente in quanto le caratteristiche chimico-fisiche devono essere confrontabili) l'alto valore di LOI è ragionevolmente attribuito alla copresenza di ritardanti alla fiamma e alla presenza di una significativa quantità di componenti inorganici (calcio carbonato, magnesio carbonato e MDH). Il magnesio carbonato è un ritardante alla fiamma, più blando del magnesio idrossido. Esso, ad alta temperatura;

- si decompone formando magnesio ossido che fa da barriera
- diluisce la fiamma liberando CO₂.

Si precisa che in questa formulazione, oltre all'ATO è presente anche lo zinco borato. Lo zinco borato è un ritardante alla fiamma che agisce attraverso un meccanismo sia di tipo fisico che di tipo chimico sia in fase gassosa che in fase condensata. In modo particolare, reagendo con l'HCl, lo zinco borato libera cloruro borato che oltre a diluire il calore rilasciato è in grado di catturare i radicali liberi OH• e H•. D'altra parte, sviluppa anche ZnCl₂ che favorisce le reazioni di reticolazione.

Per quanto riguarda i compounds per isolamento, in PVC ne è presente uno solo, ovvero l'S17. Confrontando la sua formulazione con quella di R16 (guaina) e tenendo in mente le considerazioni fatte sopra, risulta chiaro come mai il compound S17 abbia un valore di LOI più basso di R16: l'unica fonte che conferisce ritardo alla fiamma nel compound S17 è data dall'ATO.

Il riempitivo in gomma ha un LOI praticamente confrontabile con il contenuto di ossigeno atmosferico, mentre il LOI del compound G16 è ancora più basso.

I bassi valori di LOI indicano l'assenza di ritardanti alla fiamma nelle mescole G16 e riempitivo HF. Mentre i compounds G17 (isolamento) e M16 (guaina), sono ritardati alla fiamma e hanno, di conseguenza, un LOI superiore.

Il compound S17 è utilizzato per produrre il cavo nazionale unipolare FS17. Un LOI pari a 29 %O₂ è sufficiente per poter superare con esito positivo il test di bruciatura di un fascio di cavi previsto dalla EN-50399 (6).

D'altra parte, il compound M16 viene impiegato come guaina in combinazione all'isolamento G16 per realizzare il cavo nazionale FG16OM16. Questo spiega il motivo per il quale il compound M16 deve essere fortemente ritardato alla fiamma: l'elevato LOI misurato per M16 deve contrastare l'elevata infiammabilità dell'isolamento G16 e del riempitivo HF.

Stessa considerazione può essere fatta se si considera il cavo nazionale FG16OR16. Anche in questo il LOI misurato per la guaina R16, 34 %O₂ e per il riempitivo, 36 %O₂ sono commisurati a contenere la scarsa performance al fuoco dell'isolamento G16.

Infine, se si considera il cavo FG16OR16 LSA, è invece il riempitivo, con un LOI di 46 %O₂, a svolgere la principale azione antifiamma, compensando il minor LOI della guaina R16 LSA e dell'isolamento G16.

9.0 Risultati PY-GC/MS

9.1 Cromatogrammi dei bianchi di analisi: soluzione di DCM e cartuccia vuota.

In **Figura 9.1** e **Figura 9.2** sono riportati i cromatogrammi dei bianchi, ovvero il solvente utilizzato, DCM (**Figura 9.1**) e della soluzione estratta da una cartuccia vuota (**Figura 9.2**).

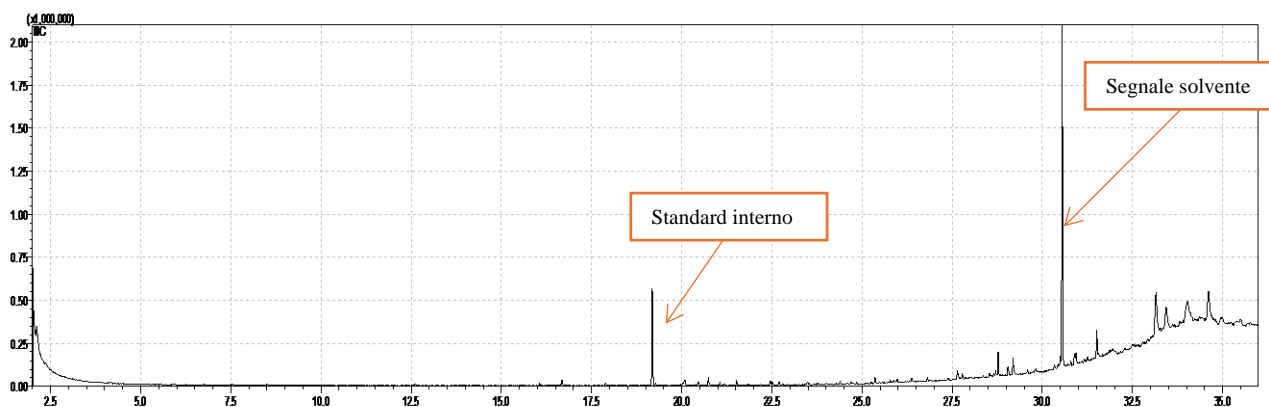


Figura 9.1 Cromatogramma del solvente utilizzato

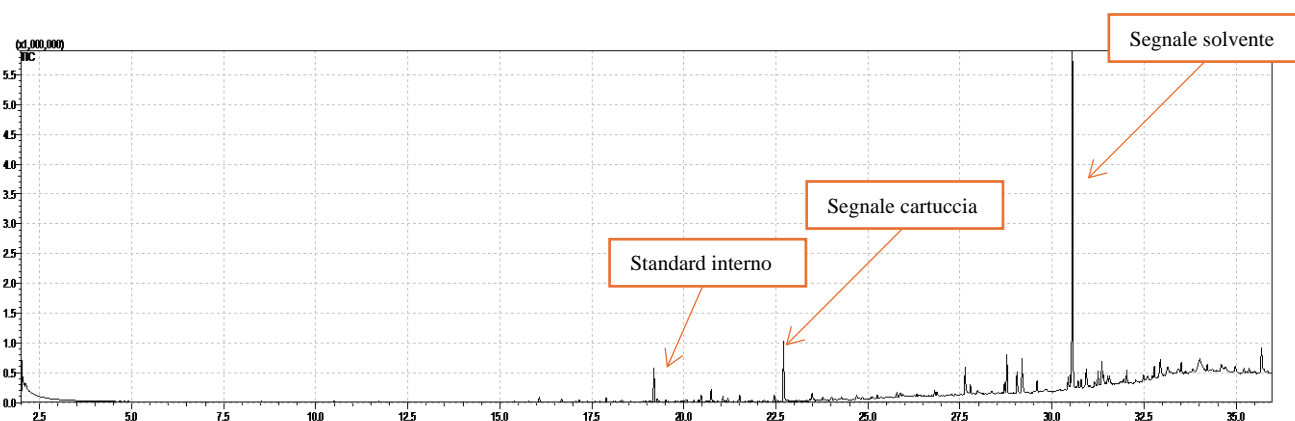


Figura 9.2 Cromatogramma della soluzione di DCM estratta da una cartuccia vuota.

Per quanto riguarda il bianco del solvente, è possibile notare la presenza di impurità, in particolare a retention time (rt) 30,5 min, dove lo spettro di massa individuato è quello di un antiossidante, la cui struttura è riportata in **Figura 9.3**.

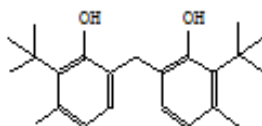


Figura 9.3 Antiossidante utilizzato nel DCM

Il picco a rt 19 min è quello relativo allo standard interno.

Nel cromatogramma della soluzione estratta da una cartuccia vuota si vedono, oltre ai segnali relativi al solvente indicati prima, una seconda impurità a rt 22,6 min, che però non è stato possibile identificare tramite la libreria del software utilizzato. Il segnale ad alti rt si abbassa perché si alza il rumore di fondo. Anche qui il picco a rt 19 min è relativo allo standard interno.

9.2 Risultati pirolisi e combustione a 500 °C

9.2.1 Cromatogramma del compound R16 a 500 °C in aria e in azoto.

In **Figura 9.4** è riportato il cromatogramma del compound R16, sia in pirolisi che in combustione, a 500 °C. La **pirolisi** è indicata in viola, mentre la **combustione** in nero.

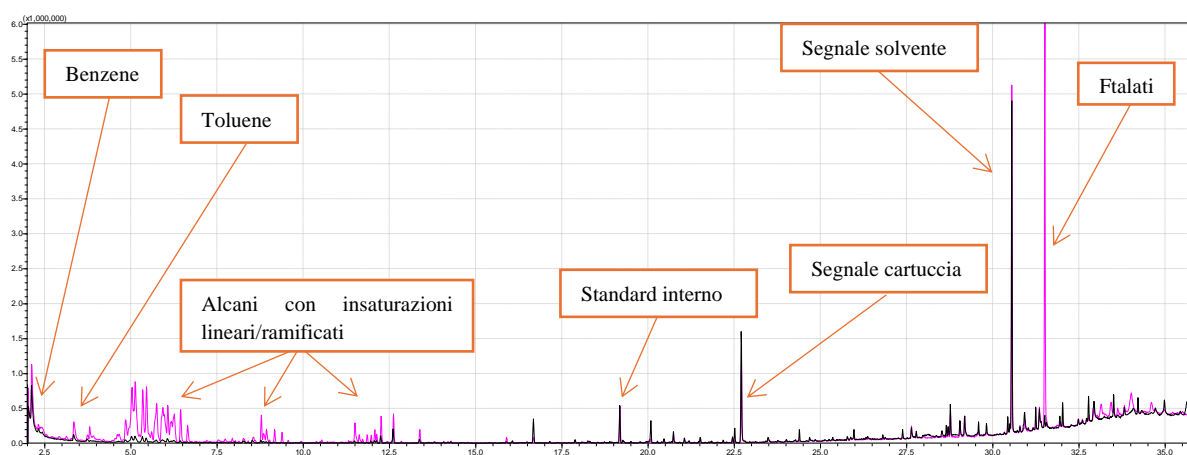


Figura 9.4 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi** /**combustione** del compound R16 a 500 °C.

Il cromatogramma della pirolisi riflette i prodotti tipici di una decomposizione termica di un PVC plastificato: benzene, toluene, idrocarburi alifatici lineari e/o ramificati, e plastificanti. I plastificanti rappresentano il segnale più abbondante tra tutti.

In combustione, i segnali si abbassano. In particolare, il contenuto di toluene è inferiore rispetto a quello della pirolisi. La presenza di ossigeno fa scomparire totalmente gli ftalati. Assenti anche gli idrocarburi alifatici. La presenza di altri gas tipici di combustione come CO e CO₂ o altri effluenti tipici quali HCl viene rilevata unicamente da altre tipologie di analisi, come la TGA-FT-IR; la loro assenza, quindi, non deve suscitare nessuna perplessità.

9.2.2 Cromatogramma del compound R16 LSA a 500 °C in aria e azoto.

In **Figura 9.5** è riportato i cromatogrammi della **pirolisi**, indicata in viola, e della **combustione**, indicata in nero, relativi al compound R16 LSA.

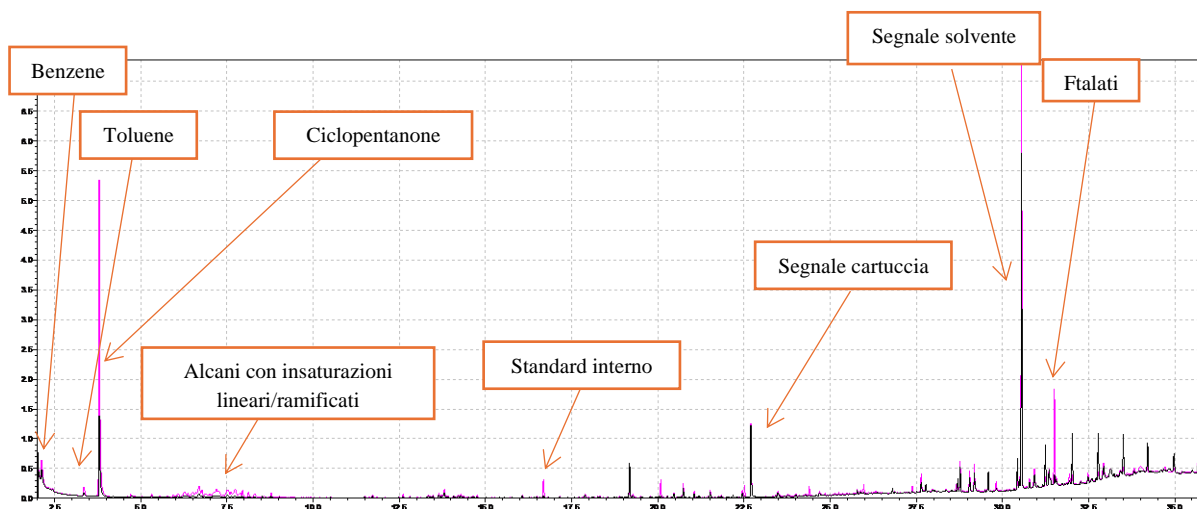


Figura 9.5 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi** /**combustione** del compound R16 LSA a 500 °C.

Nei cromatogrammi si può ritrovare un pattern di prodotti simile a quello del R16 standard. Però le quantità sono molto inferiori (**Tabella 9.1** e **Tabella 9.2**): benzene, toluene e alcani ramificati sono prodotti in maniera nettamente inferiore rispetto a un compound R16. Tuttavia, a rt 3,8 min è presente un segnale, sia per il cromatogramma della pirolisi che della combustione, relativo a un segnale associato allo spettro di massa del ciclopentanone, probabilmente prodotto dal sistema antifiama utilizzato nel compound. Questo segnale cala nel cromatogramma relativo alla combustione, ma comunque rimane il più abbondante per entrambi i cromatogrammi. Le considerazioni precedenti relative agli ftalati valgono anche in questo caso.

9.2.3 Cromatogramma del compound M16 a 500 °C in aria e azoto

In **Figura 9.6** è riportato i cromatogrammi della **pirolisi**, indicata in nero, e della **combustione**, indicata in viola, relativi al compound M16.

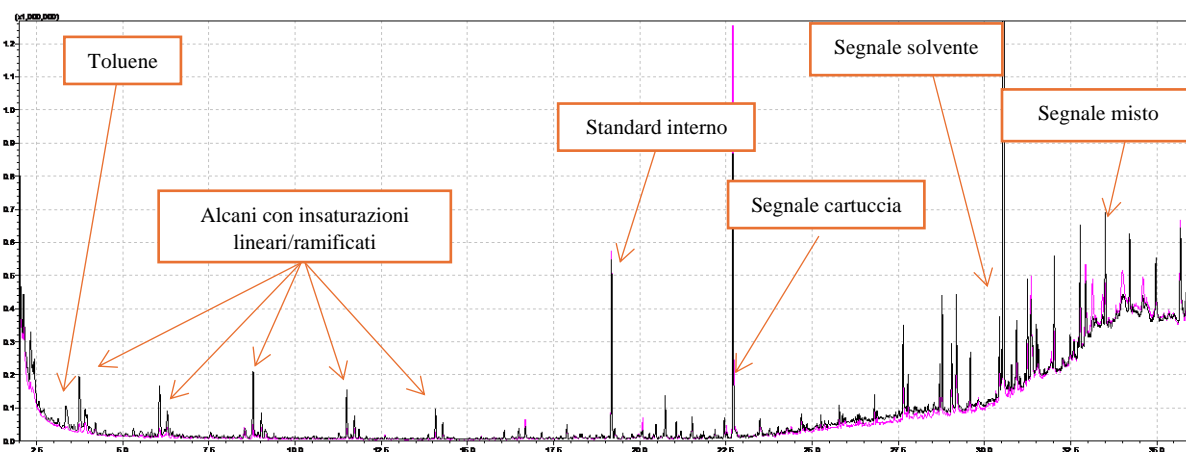


Figura 9.6 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi** /**combustione** del compound M16 a 500 °C.

Durante sia la combustione che la pirolisi di questo compound, il benzene non è presente oppure è presente in quantità non rilevabili. Si trova però il toluene, in tracce, a rt 3,5 min. Si nota la presenza di alcani con insaturazioni, sia lineari che ramificati, nella prima parte del cromatogramma (fino a rt 15 min). Essendo un compound diverso dai precedenti, non si ha la presenza di ftalati. Nella fine del cromatogramma, tra rt 30 min e 33,5 min si nota un segnale misto, dovuto sia alle impurezze presenti nel bianco (solvente più cartuccia) ma anche alla presenza di composti alifatici, a catena lunga, forse anche sostituiti. In M16, in pirolisi, è da notare che i segnali degli alcani, lineari e no, sono inferiori sia a quelli registrati nel cromatogramma relativo al compound R16 che R16 LSA.

9.2.4 Confronto dei tre cromatogrammi a 500 °C in aria e azoto e discussione risultati

In **Figura 9.7** sono riportati i cromatogrammi relativi alla pirolisi a 500 °C dei tre compounds, mentre in **Figura 9.8** sono riportati quelli relativi alla combustione a 500 °C. Dai cromatogrammi seguenti sono state eliminate le impurità finali, fermando la visualizzazione ai primi 25 minuti. La parte terminale, contenente impurità e ftalati, è inutile per gli scopi di questo lavoro. Il picco finale dei cromatogrammi è quello dello standard interno.

I cromatogrammi sono di colore nero per il compound **M16**, di colore viola per il compound **R16 LSA** e di colore blu per il compound **R16**.

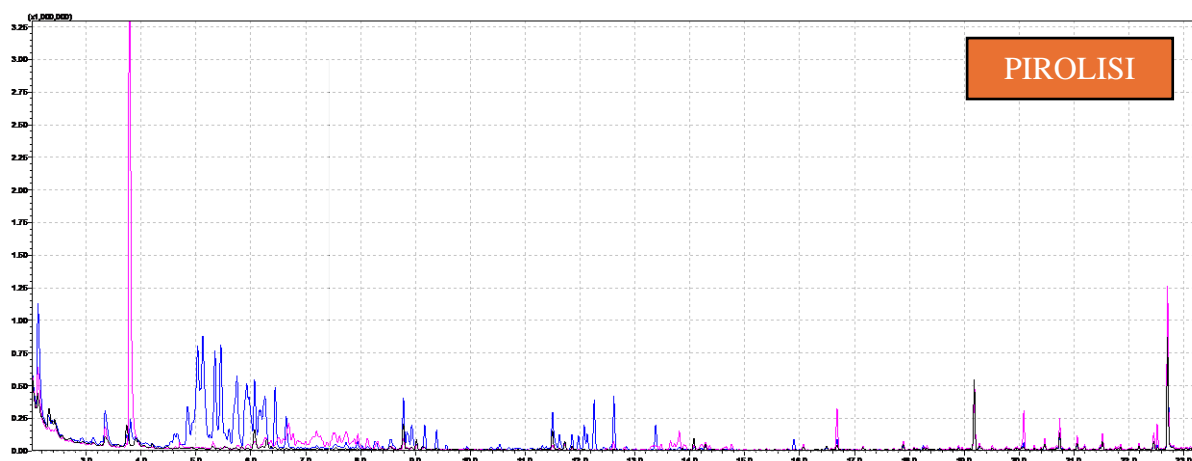


Figura 9.7 Cromatogramma della pirolisi dei tre compound a 500 °C. In nero il compound **M16**, **R16 LSA** in viola e il compound **R16** in blu.

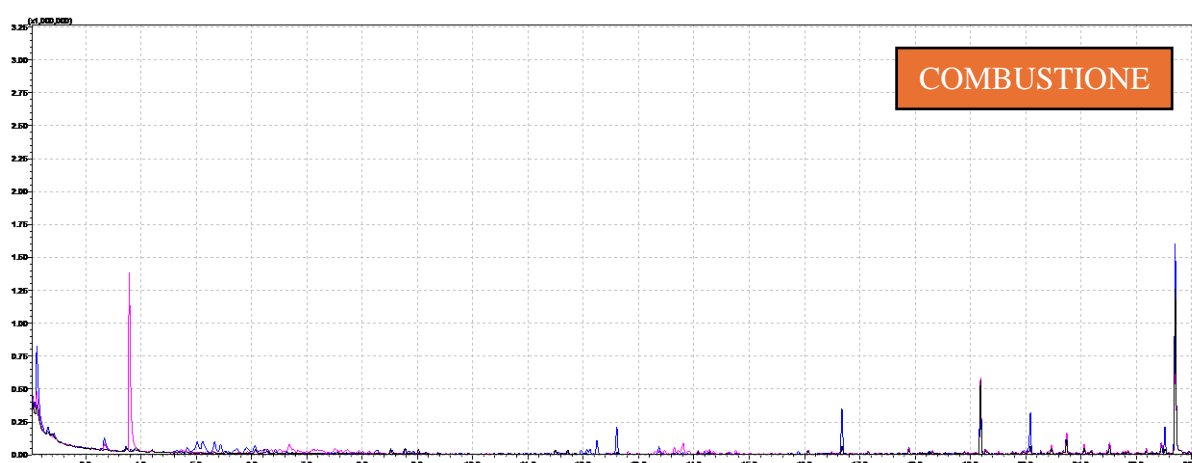


Figura 9.8 Cromatogramma della combustione dei tre compound a 500 °C. In nero il compound **M16**, **R16 LSA** in viola e il compound **R16** in blu.

I composti organici seguiti sono: benzene (rt 1,05 min), toluene (rt 3,30 min) e idrocarburi alifatici (rt compreso tra 5 min e 7,5 min). Per la pirolisi dei compounds in PVC sono stati rilevati anche i rapporti dei plastificanti ftalici (rt compreso tra 30 min e 32 min). In combustione il segnale associato a questi componenti è molto basso, tanto da essere irrilevabile.

In **Figura 9.9** e **Figura 9.10** sono riportati i rapporti tra il segnale dell'analita e il segnale dello standard interno, normalizzati per le masse di compounds utilizzate, per le prove di pirolisi (**Figura 9.9**) e di combustione (**Figura 9.10**) a 500 °C. Da qui in avanti, per riferirsi ai rapporti tra i segnali degli analiti e il segnale dello standard interno normalizzati per la massa si utilizzerà il termine "rapporti".

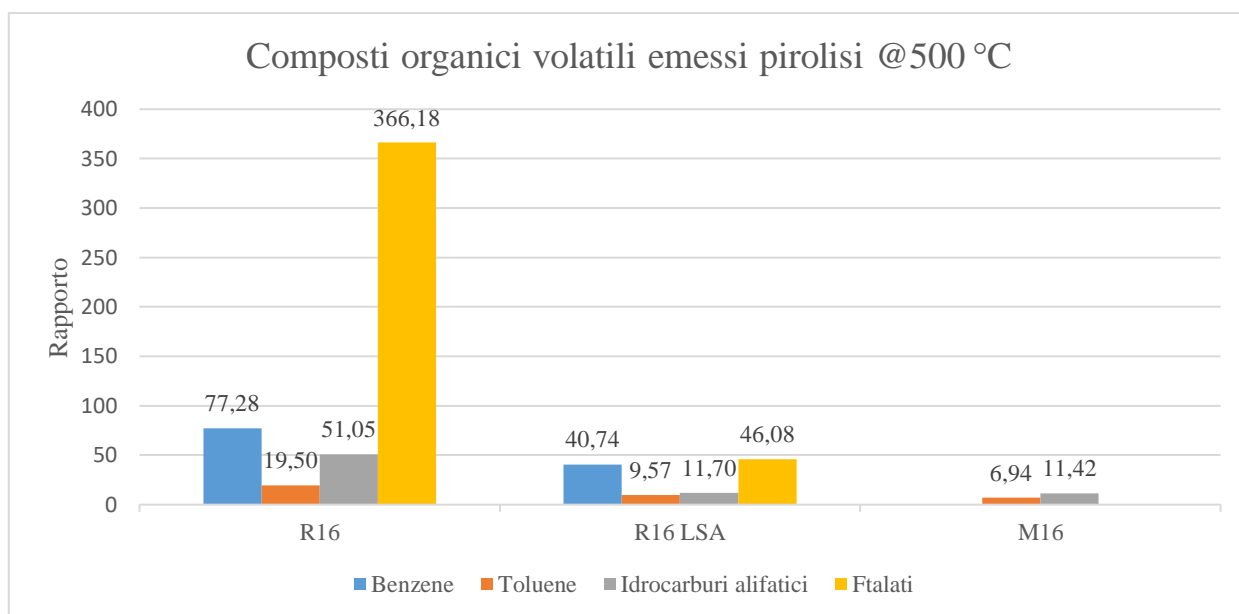


Figura 9.9 Rapporti dei composti organici volatili emessi in pirolisi a 500 °C.

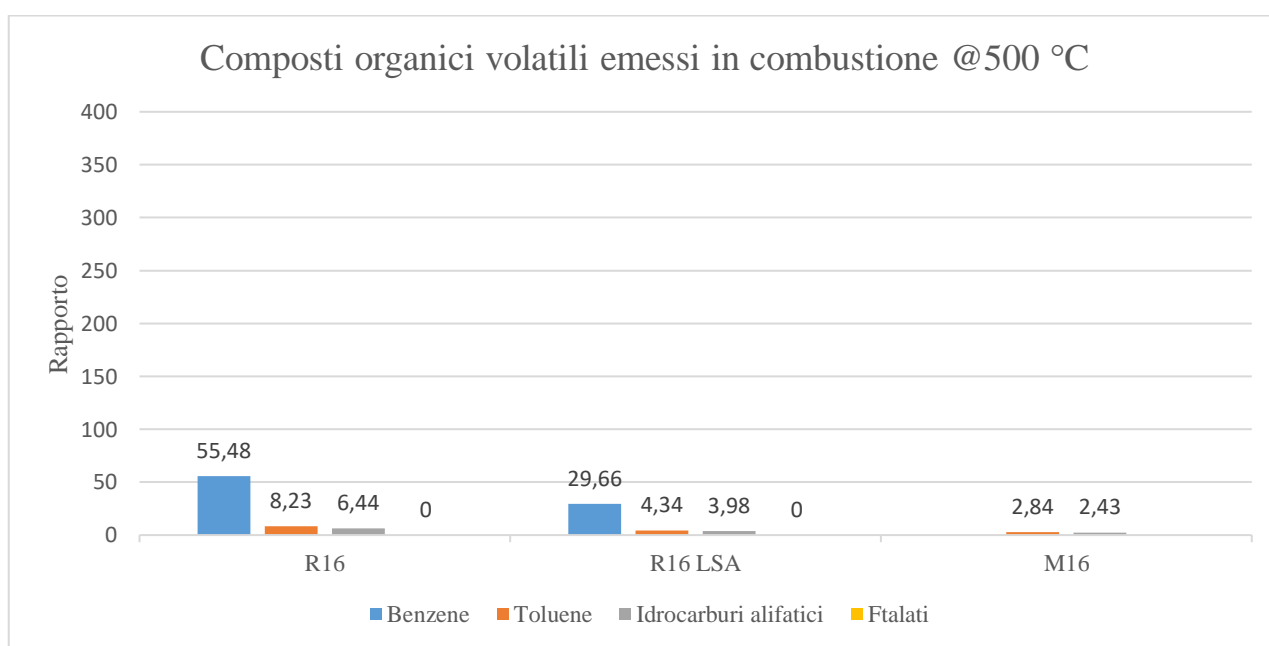


Figura 9.10 Rapporti dei composti organici volatili emessi in combustione a 500 °C.

Come si evince sia dall'analisi visiva dei cromatogrammi sia dall'analisi dei rapporti, tutti gli analiti sono presenti in quantità minore in combustione; parte dei componenti organici sono stati completamente combusti in CO, CO₂ e H₂O in aria. In **Tabella 9.1** è riportato il calo, in termini di percentuale, dei rapporti rilevati nel cromatogramma di pirolisi rispetto al cromatogramma di combustione.

Variazioni percentuali tra i rapporti di combustione/pirolisi a 500 °C			
Compound	Benzene (%)	Toluene (%)	Idrocarburi alifatici (%)
R16	-28	-58	-87
R16 LSA	-27	-55	-66
M16	ND	-59	-79

Tabella 9.1 Calo percentuale tra i rapporti di combustione rispetto a quelle delle pirolisi (500 °C).

In termini di quantità di composti organici volatili prodotti, si può notare come il compound R16 risulti essere quello più emissivo rispetto i suoi competitor LSA e HFFR. Il compound M16 è il meno emissivo tra i tre in oggetto di prova, mentre il compound R16 LSA si posiziona in maniera intermedia tra i due.

Si può notare come la tendenza alla riduzione dei rapporti per i tre compounds sia la stessa per gli aromatici (**Tabella 9.1**); il rapporto del benzene mediamente diminuisce del 28% nei due compounds in PVC, quello del toluene diminuisce, mediamente, del 57%. Mentre per gli idrocarburi alifatici, la riduzione maggiore si assiste nel cromatogramma del compound R16, seguito dal cromatogramma del compound M16 e poi, alla fine, dal cromatogramma del compound R16 LSA. La tendenza può essere spiegata considerando che il compound R16 è il più emissivo in termini di idrocarburi alifatici e aromatici, ma gli alifatici, che bruciano in maniera più efficiente, vengono (quasi) tutti combusti in seguito (**Tabella 9.1**).

In pirolisi a 500 °C, il compound R16 LSA emette metà benzene, toluene e circa un quinto di idrocarburi alifatici rispetto a quello R16. Rispetto a R16 LSA, M16 sviluppa quantità analoghe di idrocarburi alifatici e una quantità leggermente inferiore di toluene. È da notare che nell'R16 è presente una quantità di plastificante necessaria per conferire una determinata durezza all'articolo finito molto inferiore, nell'R16 LSA per una diversa scelta formulativa (**Figura 9.9**).

In combustione a 500 °C, il compound R16 LSA emette metà benzene, toluene e idrocarburi alifatici rispetto a quello R16. Rispetto a R16 LSA, M16 sviluppa quantità leggermente inferiori di idrocarburi alifatici e di toluene (**Figura 9.10**).

9.3 Risultati pirolisi e combustione a 950 °C

In **Figura 9.11** è riportato il bianco della TGA, ovvero il DCM estratto da una cartuccia derivante da un'analisi con la TGA vuota. Si ritrovano i segnali rilevati nei bianchi precedenti (**Figura 9.1** e

Figura 9.2), relativi al solvente e alla cartuccia, con un'anomala presenza, a rt 31,5 min, di ftalati. Questa contaminazione ha impedito la loro valutazione durante la discussione.

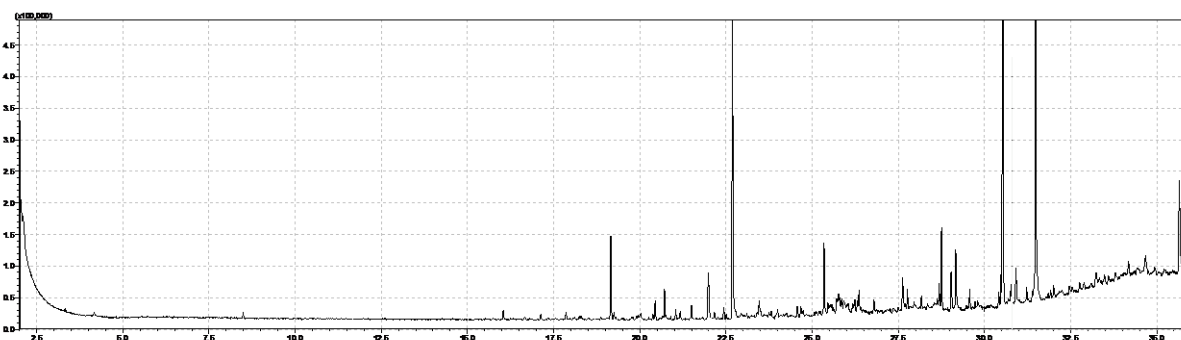


Figura 9.11 Cromatogramma relativo al bianco (TGA vuota).

9.3.1 Cromatogramma del compound R16 a 950 °C in aria e azoto.

In **Figura 9.12** è riportato il cromatogramma del compound R16, sia in pirolisi che in combustione, a 950 °C. La **pirolisi** è indicata in viola, mentre la **combustione** in nero.

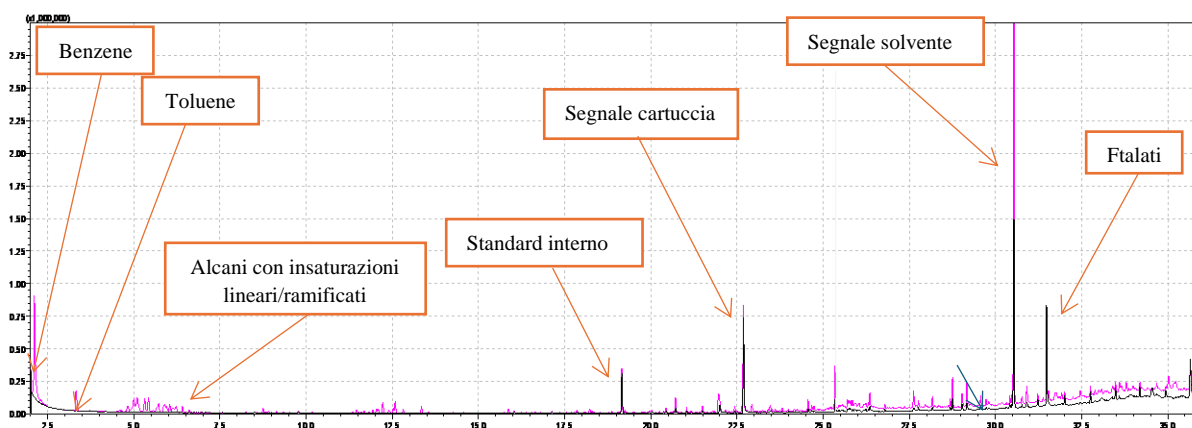


Figura 9.12 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi** /**combustione** del compound R16 a 950 °C.

In maniera analoga ai cromatogrammi ottenuti a 500 °C, il pattern di decomposizione termica del PVC è rispettato. In questo caso le quantità sono ancora minori rispetto l'analisi condotta a temperatura inferiore, sia in pirolisi che in combustione. In pirolisi, le quantità di alcani a basso peso molecolare sono maggiori rispetto agli altri componenti organici. Come esempio, in **Figura 9.13** si riporta uno spettro di massa di un segnale rilevato a rt 5,425 min relativo a un idrocarburo a basso peso molecolare.

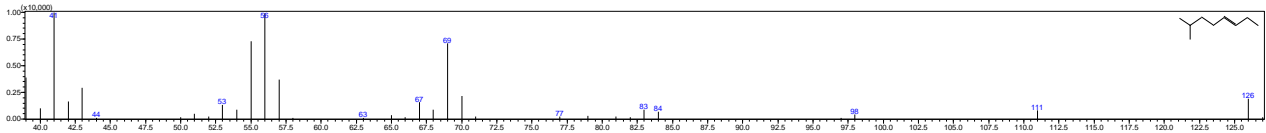


Figura 9.13 Spettro di massa del composto rilevato a rt 5,425 min.

In maniera analoga a quanto avveniva a 500 °C, in combustione i segnali si abbassano fino a rendersi irrilevabili, specialmente quelli degli aromatici.

9.3.2 Cromatogramma del compound R16 LSA a 950 °C in aria e azoto.

In **Figura 9.14** è riportato il cromatogramma del compound R16 LSA, sia in pirolisi che in combustione, a 950 °C. La **pirolisi** è indicata in viola, mentre la **combustione** in nero.

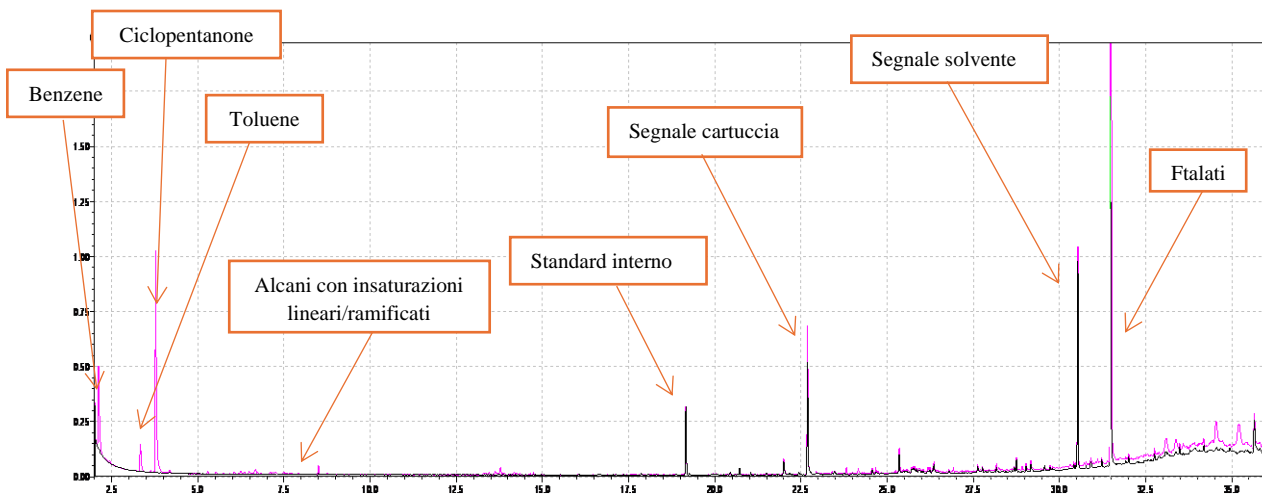


Figura 9.14 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi** /**combustione** del compound R16 LSA a 950 °C.

Nei cromatogrammi si può ritrovare un pattern di prodotti simile a quello ottenuto dal compound R16. E, in maniera analoga a quanto avveniva a 500 °C, si ha una minore emissione di effluenti organici volatili. Il prodotto più abbondante resta sempre il ciclopentanone. In combustione i segnali diventano non rilevabili.

9.3.3 Cromatogramma del compound M16 a 950 °C in aria e azoto.

In **Figura 9.15** è riportato il cromatogramma del compound M16, sia in pirolisi che in combustione, a 950 °C. La **pirolisi** è indicata in viola, mentre la **combustione** in nero.

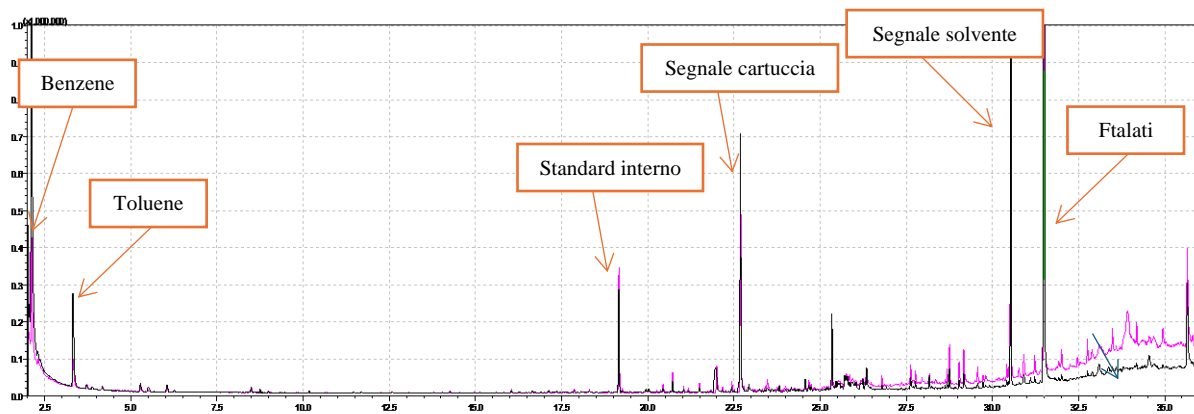


Figura 9.15 Cromatogrammi relativi alla **pirolisi /combustione** del compound M16 a 950 °C.

Le considerazioni fatte per i cromatogrammi relativi alla pirolisi e alla combustione del compound M16 a 500 °C valgono anche in questa situazione. Solo che, in questo caso, oltre ai composti organici volatili rilevati in precedenza, c'è da segnalare la presenza di benzene, oltre al toluene. È da notare che il segnale del bianco non mostrava i segnali relativi alla sua presenza.

9.3.4 Confronto dei tre cromatogrammi a 950 °C in aria e azoto e discussione risultati

In **Figura 9.16** sono riportati i cromatogrammi relativi alla pirolisi dei tre compounds a 950 °C, mentre in **Figura 9.17** sono riportati i cromatogrammi della combustione dei tre compounds, sempre a 950 °C. Dai cromatogrammi seguenti sono state eliminate le impurità finali, fermando la visualizzazione ai primi 25 minuti.

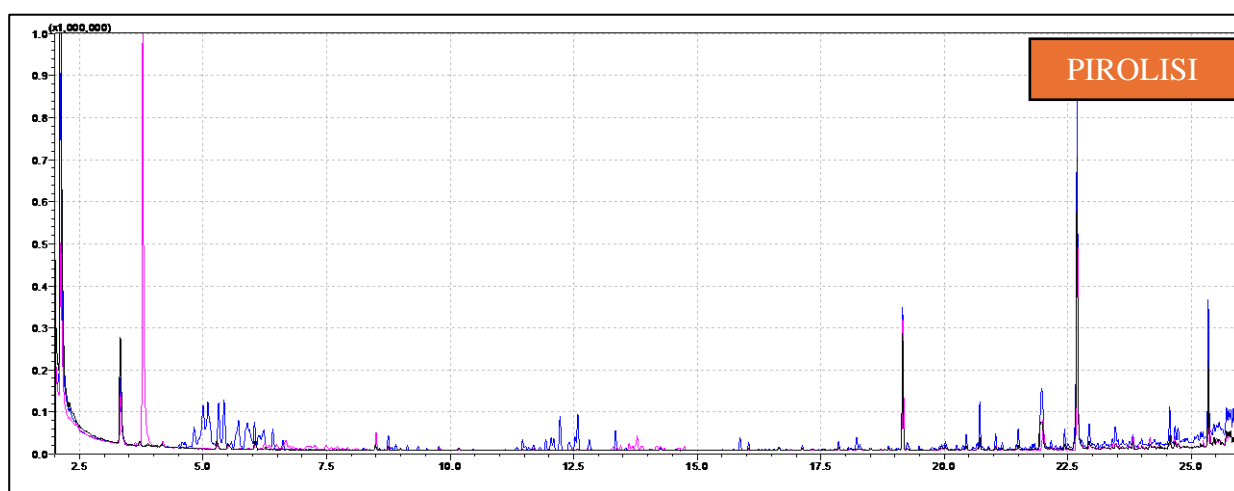


Figura 9.16 Cromatogramma della pirolisi dei tre compound a 950 °C. In nero il compound **M16**, **R16 LSA** in viola e il compound **R16** in blu.

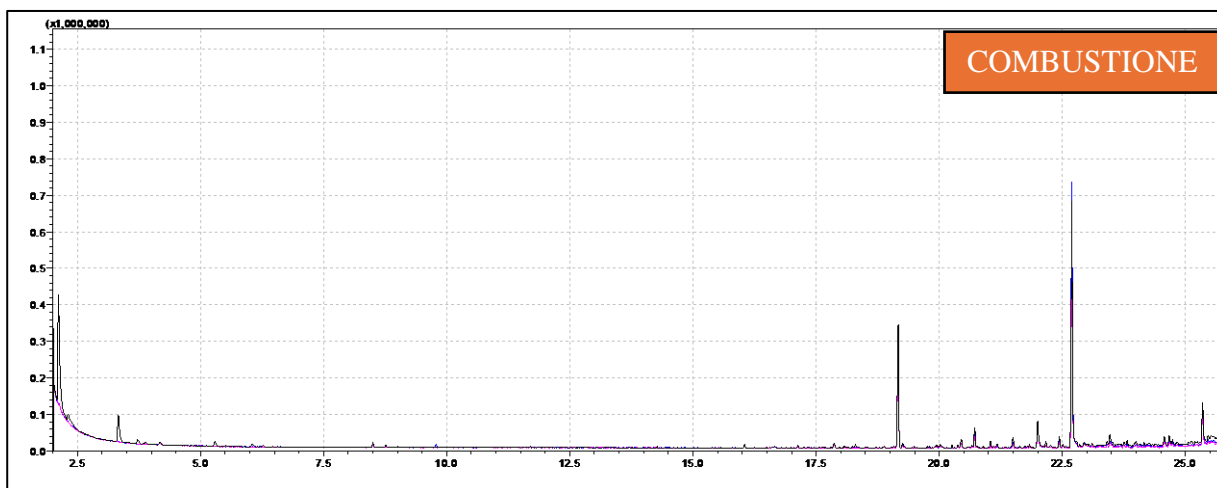


Figura 9.17 Cromatogramma della combustione dei tre compound a 950 °C. In nero il compound **M16**, **R16 LSA** in viola e il compound **R16** in blu.

In **Figura 9.18** sono riportati i rapporti dei composti organici seguiti per le prove di pirolisi a 950 °C. Non è stato possibile ricavare nessun segnale dal cromatogramma di combustione a 950 °C, perché la loro intensità era talmente bassa che non erano rilevabili.

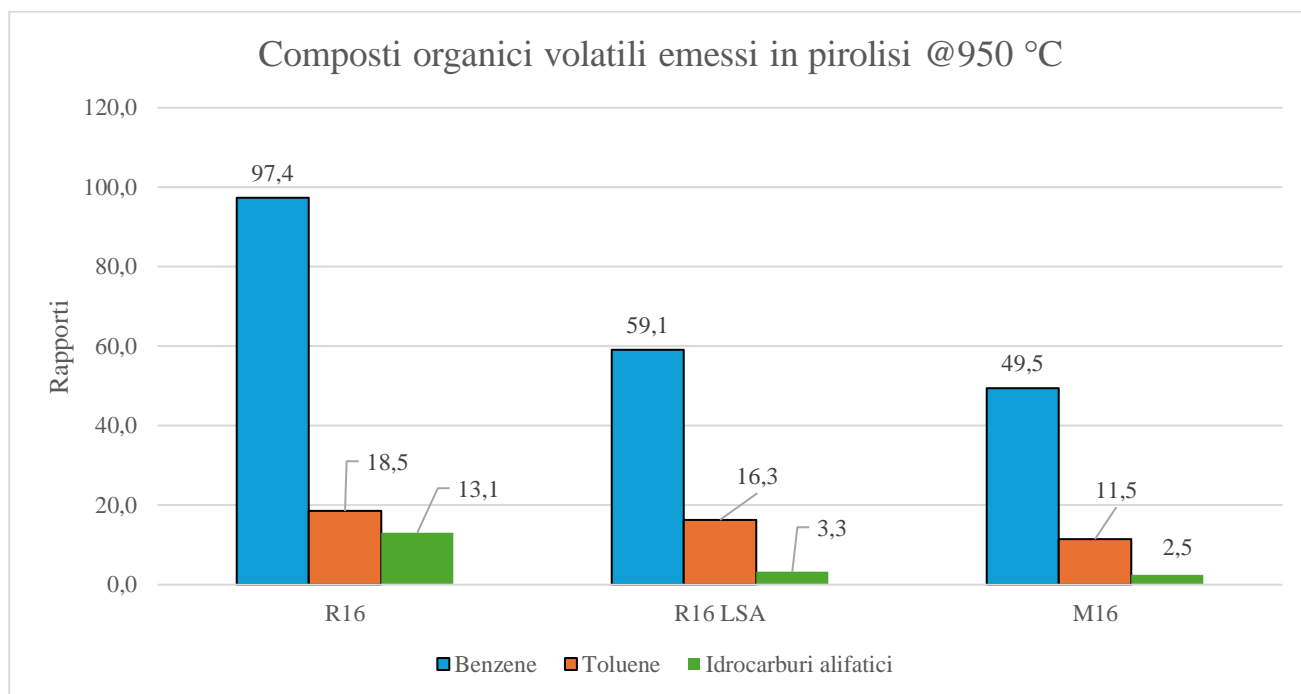


Figura 9.18 Rapporti dei compounds registrati in pirolisi a 950 °C.

Anche i risultati di questa analisi confermano che il compound che emette più composti organici volatili è l'R16, rispetto i suoi competitor LSA e HFFR.

Il compound M16 è il meno emissivo tra i tre in oggetto di prova, mentre il compound R16 LSA si posiziona in maniera intermedia tra i due, similmente a quanto riportato in precedenza per le prove a 500 °C.

In pirolisi a 950 °C, il compound R16 LSA emette meno benzene del compound R16. La quantità di toluene emessa è simile a quella del compound R16, mentre gli idrocarburi alifatici emessi da R16 LSA sono circa un quarto di quelli emessi da R16.

Nel compound M16 è interessante notare la presenza del benzene (assente a 500 °C) il cui rapporto è simile a quello del compound R16 LSA. Il toluene e gli idrocarburi alifatici presentano rapporti confrontabili con quelli dell'R16 LSA.

9.4 Commenti sulle prove di PY-GC/MS

La prima temperatura scelta per le decomposizioni, 500 °C, corrisponde al punto immediatamente successivo al secondo picco della curva MCC (**Figura 5.1**): eseguire un'analisi sia in pirolisi che in combustione a questa temperatura significa esplorare e monitorare gli effluenti che si sviluppano in entrambi gli stadi evidenziati dalla curva.

Ciò permette di spiegare come mai nei cromatogrammi dei compounds in PVC (R16 e R16 LSA) si osserva la presenza sia del benzene, effluente che si sviluppa nel primo stadio di decomposizione termica, sia la presenza degli idrocarburi alifatici e aromatici sostituiti, che, invece, sono prodotti nel secondo stadio.

Nelle **Figura 9.19**, **Figura 9.20** e **Figura 9.21** sono riportati i rapporti in modo specifico, divisi per composto organico, dei tre compounds per le due temperature di prova in condizioni di pirolisi.

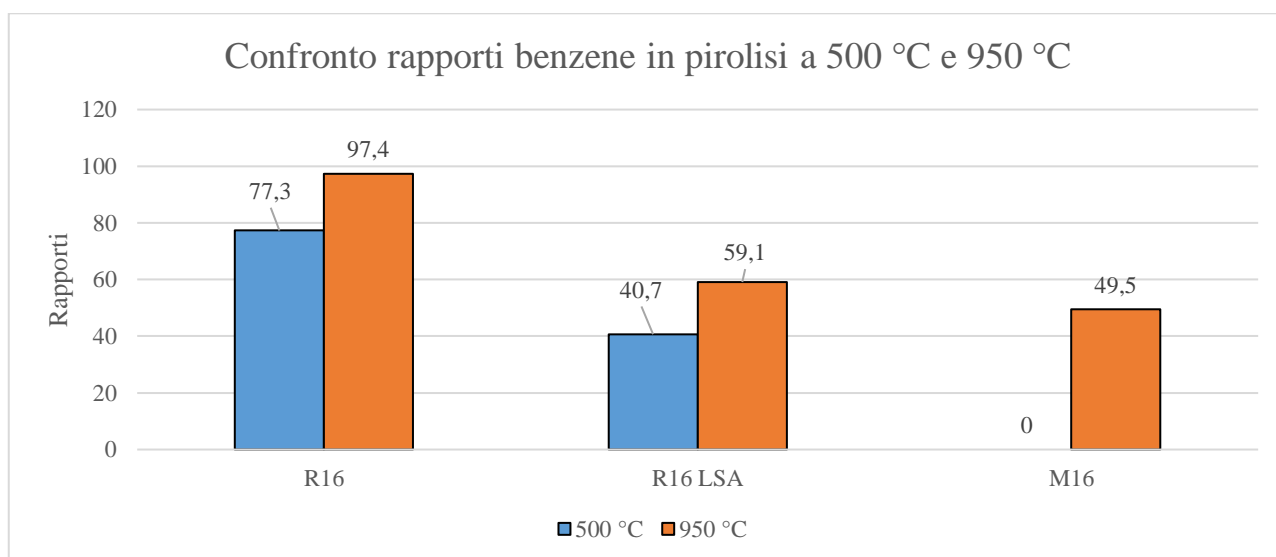


Figura 9.19 Confronto tra i rapporti rilevati per il benzene emesso dai tre compounds nei cromatogrammi di pirolisi, a 500 °C e a 950 °C.

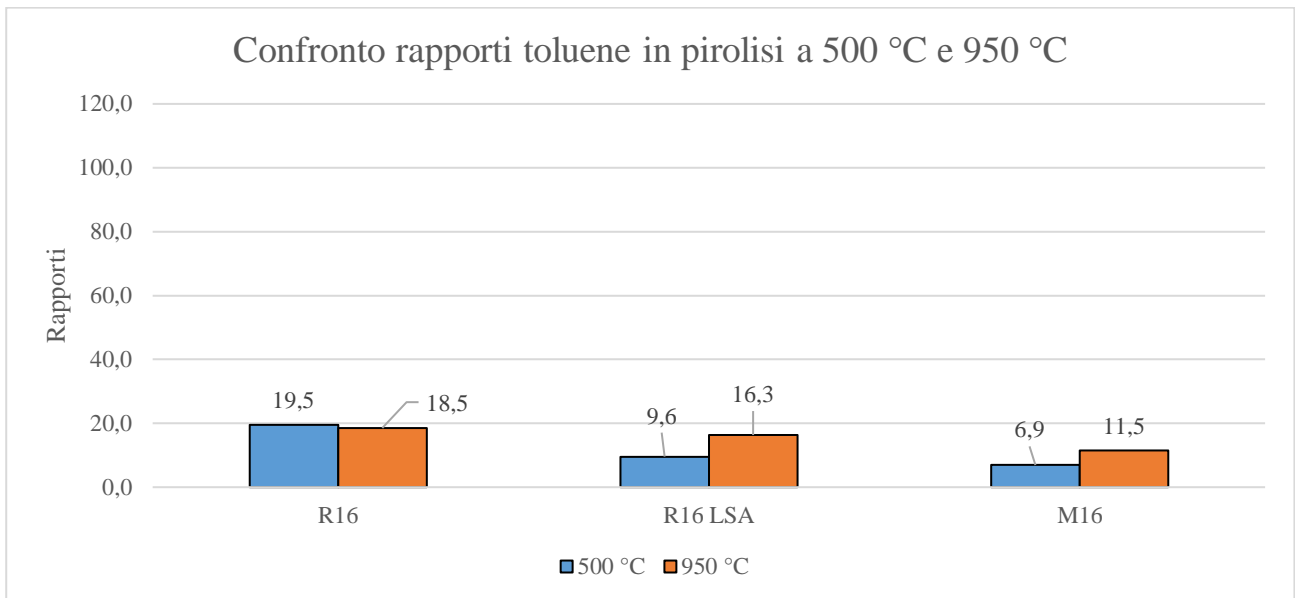


Figura 9.20 Confronto tra i rapporti rilevati per il toluene emesso dai tre compounds nei cromatogrammi di pirolisi, a 500 °C e a 950 °C.

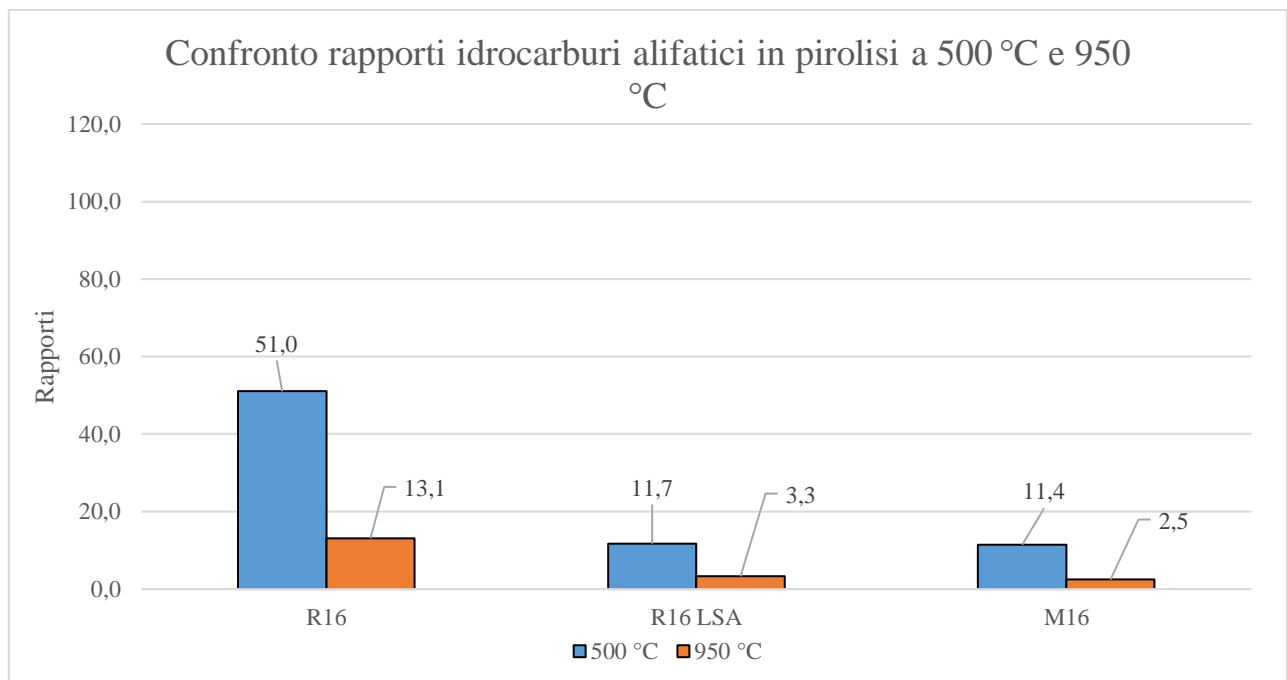


Figura 9.21 Confronto tra i rapporti rilevati per gli idrocarburi alifatici emessi dai tre compounds nei cromatogrammi di pirolisi, a 500 °C e a 950 °C.

Tutti i rapporti, passando da 500 °C a 950 °C, si abbassano, segno che la degradazione termica dovuta alla temperatura elevata agisce in maniera preponderante.

Il confronto dei dati ottenuti per le prove di pirolisi a 500 °C e 950 °C permette di affermare che in termini qualitativi non ci sono sostanziali differenze tra i compounds testati. In termini di quantità, invece, si notano sostanziali differenze. Il benzene è presente in maggior quantità a 950 °C (**Figura 9.19**), per tutti e tre i compounds. Il toluene ha lo stesso andamento, tranne per il compound R16, per il quale le quantità emesse a 500 °C e a 950 °C sono sostanzialmente le stesse (**Figura 9.20**).

La maggior presenza degli aromatici sostituiti a 950 °C è probabilmente dovuta ai motivi di seguito riportati. Nel PVC, il benzene è prodotto unicamente nel primo stadio di decomposizione termica per ciclizzazioni intramolecolari delle sequenze polieniche. All'aumentare della temperatura probabilmente le sequenze polieniche tendono a riarrangiarsi più intramolecolarmente che intermolecolarmente, favorendo lo sviluppo di benzene a scapito della reticolazione della matrice (**Figura 9.19**). Cosa analoga che avviene se si aumenta la velocità di riscaldamento, come evidenziato da (84). Il toluene invece come aromatico sostituito è prodotto nel secondo stadio della decomposizione termica del PVC assieme agli idrocarburi alifatici (85). Anche in questo caso l'aumento di temperatura potrebbe favorire fenomeni di espulsione di idrocarburi aromatici sostituiti a scapito degli alifatici (**Figura 9.20**). Oltre a questo, il depauperamento degli idrocarburi alifatici è probabilmente dovuto alla minor quantità di char prodotta alle alte temperature (**Figura 9.21**).

La Ref. (74) raccoglie una serie di articoli nei quali viene messa in evidenza come anche nel PE in pirolisi e combustione all'aumentare della temperatura aumenta la formazione del benzene e del toluene, probabilmente a seguito di un meccanismo di cracking del materiale condensato (**Figure 9.19 e 9.20**).

La tendenza relativa al calo marcato degli idrocarburi alifatici tra i rapporti del compound R16 e R16 LSA, sia in pirolisi che in combustione a 500 °C, può essere attribuita al minor contenuto di componenti organici presenti nel compound R16 LSA, così come evidenziato dall'analisi dei residui di pirolisi a 500 °C (**Figura 9.22**).

In generale, quando si aggiungono *acid scavengers*, alle alte temperature si osserva un crollo delle performance al fuoco in termini di produzione di fumo. In modo particolare, la riduzione di HCl nella fase gas e del rispettivo metallo cloruro nella fase condensata promuove lo sviluppo di più calore, più benzene e quindi più fumo (46). Per questi motivi, dal compound R16 LSA ci si sarebbe aspettato più fumo rispetto al suo corrispettivo non LSA, ovvero il compound R16. I dati ottenuti, però, indicano il contrario (**Figura 9.19**). Questa minor tendenza alla produzione di benzene può essere spiegata ipotizzando che nel compound R16 LSA siano presenti dei composti ritardanti di

fiamma che agiscono in fase condensata. Questi ritardanti inibiscono lo sviluppo di benzene favorendo la formazione del *char*. Degno di nota è la presenza massiccia di ciclopentanone nei cromatogrammi relativi al compound R16 LSA derivante probabilmente dal sistema antifiamma utilizzato nel compound. In modo particolare, in pirolisi a 500 °C, il contributo di questo componente organico è pari a 326.

La presenza di questi additivi inorganici viene ulteriormente confermata dall'analisi dei residui di pirolisi a 500 °C, riportati in **Figura 9.22**: per il compound R16 LSA il residuo è superiore rispetto a quello del compound R16.

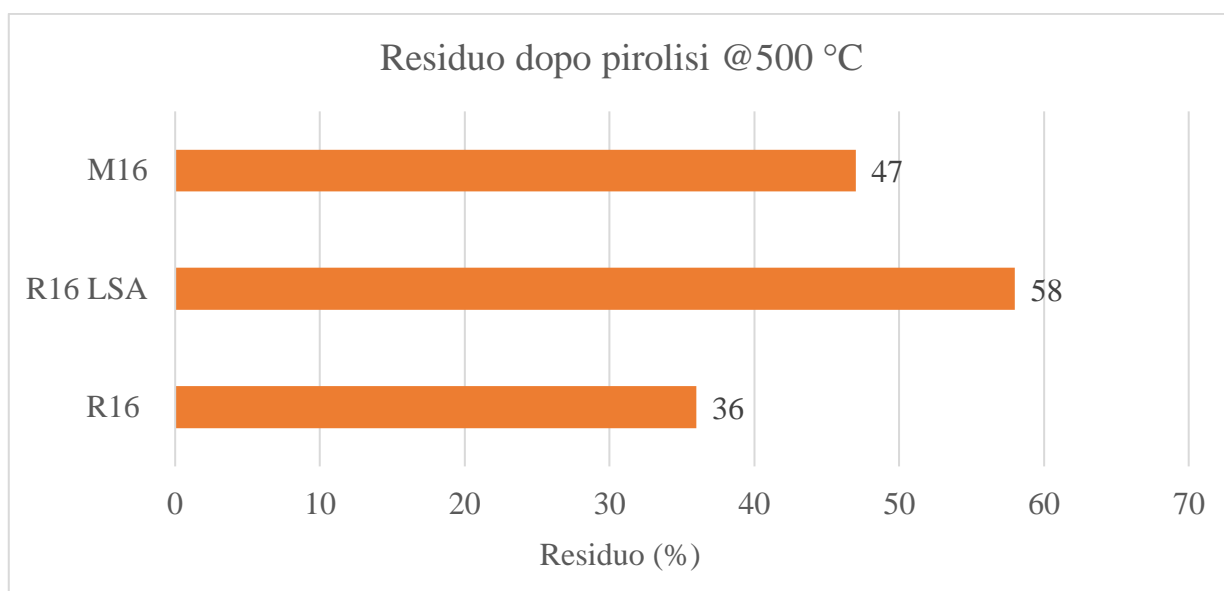


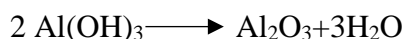
Figura 9.22 Residui dei compounds in seguito a pirolisi a 500 °C

Da notare come le quantità di *fuels* derivanti dalla pirolisi di R16 LSA siano molto inferiori rispetto all'R16 standard (**Figura 9.21**); ciò implica che i prodotti di combustione, completa o incompleta, quali CO e CO₂, siano molto minori nella combustione di R16 LSA rispetto al compound R16. Questi valori confermano quelli ottenuti da Cardelli (80) dove un cavo LSA con la stessa geometria di quello indicato in questa tesi presentava un'emissione di CO molto più bassa dei cavi in PVC tradizionale, comparabile se non migliore dei cavi HFFR, così come riportato nei risultati precedenti (**Figura 9.21**).

Le prove di PY-GC/MS e di combustione hanno evidenziato che i compounds HF risultano essere quelli che, in caso di incendio, tendono ad emettere un quantitativo minore di componenti volatili. Tuttavia, questa minor emissività è dovuta al maggior contenuto di ritardanti alla fiamma, in particolare ATH, che rappresenta il 60% dell'intero compound, secondo le indicazioni ricevute dai clienti produttori.

L'analisi dei residui dopo pirolisi a 500 °C (**Figura 9.22**) per il compound M16 evidenzia che il residuo ottenuto è del 47%. Questo risultato è in linea con il fatto che il 60% del compound M16 è costituito da ATH. Si consideri, infatti, il seguente calcolo stechiometrico:

Il 60% del compound è costituito dal ATH; l'Al, nell'ATH, rappresenta circa il 35%. Quindi, circa il 21% del compound è Al. Considerando la seguente reazione di disidratazione dell'ATH:



Tutto l'Al proveniente dall'idrossido rimane nelle ceneri dopo pirolisi sotto forma di ossido; nell'allumina, il contenuto di Al è pari al 53%. Considerando il 21% proveniente dal compound, il calcolo stechiometrico indica che il 40% delle ceneri sono costituite da allumina. Il 7% rimanente è costituito da altri additivi inorganici.

Per fare un confronto, il compound R16, la cui formulazione è riportata in **Tabella 6.2** contiene 60 phr di MDH, che, considerando il peso del compound finale, corrisponde a un contenuto circa del 23%.

L'emissione di un quantitativo minore di effluenti organici nei compounds R16 LSA e M16 rispetto R16, quindi, è dovuta in parte alla minor quantità di componenti organici (come la stessa matrice polimerica) presente nel compound finale. Le ottime performance registrate durante la prova di LOI e di PY-GC/MS non sono dovute a qualità intrinseche del polimero stesso, ma a una sua forte additivazione che modifica in maniera sostanziale la risposta dello stesso al fuoco.

Altre considerazioni interessanti possono essere fatte confrontando le emissioni in pirolisi sia a 500 °C che a 950 °C del compound M16 con quelle del compound R16 LSA, considerando le **Figura 9.23**, che mostra l'andamento dei rapporti degli effluenti organici per M16 e R16 LSA. I rapporti sono praticamente quasi sovrapponibili.

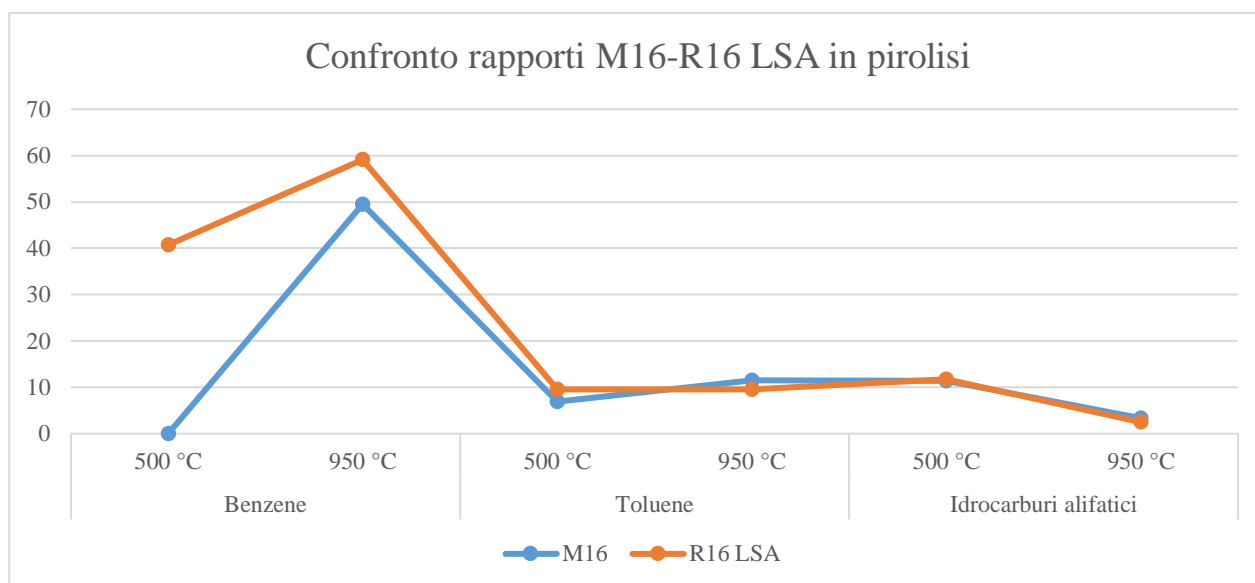


Figura 9.23 Andamento dei rapporti in pirolisi degli effluenti organici emessi da R16 LSA e M16.

Se a 500 °C non ci sono tracce del benzene nel cromatogramma del compound M16, a 950 °C la quantità di questo aromatico è leggermente inferiore con quella emessa dal compound R16 LSA (59,1 vs 49,5, **Figura 9.19**).

Il toluene rimane simile e confrontabile con quello emesso da R16 LSA per entrambe le temperature di pirolisi (9,6 vs 6,9 a 500 °C, 16,3 vs 11,5 a 950 °C, **Figura 9.20**).

Mentre gli idrocarburi alifatici emessi durante la pirolisi sono praticamente gli stessi per i due compounds, (11,7 vs 11,4 a 500 °C, 3,3 vs 2,5 a 950 °C, **Figura 9.21**). Questo è un fattore determinante per stabilire le performance al fuoco del compound, perché questi composti organici sono i principali contribuenti della combustione provenienti dal polimero. Ovviamente nel PVC è presente anche il plastificante ftalico che porta un contributo altissimo al tasso di rilascio di calore nel primo stadio della decomposizione / combustione di **Figura 5.1** e una quantità di HCl (anch'esso rilasciato durante il primo stadio) liberato che ne inibisce la combustione.

Come già detto, pirolizzando o bruciando i compounds a temperatura di 500°C si può seguire e valutare il comportamento degli stessi in una situazione di *pre-flashover*, quando ancora c'è la possibilità di spegnere l'incendio e uscirne incolumi. La quantità di idrocarburi alifatici rilevata in pirolisi a 950 °C è inferiore rispetto alla quantità degli stessi a 500 °C probabilmente per via della competizione sopra riportata tra reazioni intra e intermolecolari.

Il compound R16 presenta il quantitativo maggiore di idrocarburi alifatici in pirolisi sia a 500 °C che a 950 °C, quindi *fuels*; questi composti, bruciando in seguito, contribuiranno ad aumentare in maniera marcata il calore sviluppato dalla fiamma, con un conseguente peggioramento delle

performance al fuoco del compound stesso. In uno scenario reale di incendio, cavi con guaine realizzate in R16 avrebbero performance nettamente peggiori rispetto cavi con guaine realizzate in M16 o R16 LSA.

10 Conclusioni

Dalle combinazioni dei dati da LOI, PY-GC/MS e dalle altre caratterizzazioni sono state elaborate le considerazioni indicate nei paragrafi precedenti. In particolare, si mettono in evidenza le seguenti osservazioni.

Se si guarda alla decomposizione termica dei polimeri, ci sono sostanziali differenze tra una situazione di *pre-flashover* (500 °C) e una di *post-flashover* (950 °C). Infatti, i principali *fuels*, ovvero gli idrocarburi alifatici, si rilevano proprio a ridosso del *flashover* e contribuiscono ad innalzare sia le temperature sia il tasso di rilascio di calore a seguito della loro combustione. Nei compounds in PVC a questi si aggiungono i plastificanti, che portano un contributo ulteriore al tasso di rilascio di calore, e l'HCl che invece ne ostacola la crescita. Risulta, quindi, essere fondamentale agire in quel lasso di tempo, per spegnere l'incendio in fase di crescita prima che sia troppo tardi. A questi si aggiungono le quote di sostanze che contengono aromatici prodotte dalla decomposizione termica o presenti in alcuni plastificanti per il PVC, che apportano fumo.

Il compound R16 è il peggiore in termini di emissioni di composti organici volatili, ma anche per produzione di *fuels*. Infatti, il maggior quantitativo di idrocarburi alifatici emesso deriva proprio da questo compound. Inoltre, si classifica come il compound che emette più aromatici tra quelli testati a 950 °C.

Alla temperatura di 950 °C si ha un aumento della quantità di idrocarburi aromatici rilevata per tutti i compounds testati. In particolar modo, persino i compounds HFFR, probabilmente per una serie di meccanismi legati alla decomposizione termica della matrice polimerica, producono una quantità di idrocarburi aromatici confrontabile con quella delle nuove generazioni di compounds in PVC a bassa emissione di fumo acido (R16 LSA). Grazie alla presenza di opportuni additivi, i nuovi compounds LSA riducono in maniera massiva la produzione di aromatici durante la decomposizione termica (**Figura 9.23**).

Le prove di PY-GC/MS in aria e in azoto a 500 °C e a 950 °C hanno evidenziato che i compounds HFFR risultano essere quelli che, in caso di incendio, tendono ad emettere un quantitativo minore di componenti volatili. Questo comporta un minor apporto di *fuels* nelle condizioni di incendio *pre-flashover* e un minor carico di incendio nelle condizioni *post-flashover*.

Tuttavia, come indicato da Cardelli (80) eseguendo test con la EN 50399 in condizioni di temperatura *pre-flashover* su compounds in PVC tradizionale, PVC LSA, PVC *Flame Retardant Low Smoke* (FRLS) e HFFR, la quantità di CO emessa dai PVC LSA è persino minore di quella rilasciata dai HFFR testati. Questo è supportato dalla presente tesi, poiché gli effluenti organici derivanti dalla decomposizione termica di R16 LSA, che presumibilmente in combustione si trasformano in CO e CO₂, sono notevolmente inferiori rispetto ai compounds in PVC tradizionale e confrontabili con quelli emessi dal compound HFFR.

Inoltre, i compounds in PVC LSA spostano a destra l'equilibrio della seguente reazione:



per via della presenza di *acid scavengers*, che catturano l'HCl emesso impedendogli di reagire con il radicale OH. Il risultato finale è una quantità di volatili meno ricchi di CO.

La minor emissione dei compounds di nuova generazione LSA rispetto a un compound realizzato in PVC tradizionale è dovuta alla minor quantità di componenti organici a favore di una forte additivazione. Bisogna, però, trovare il giusto compromesso tra performance al fuoco e performance applicative del cavo realizzato con questi compounds, come peso e flessibilità, fondamentali per garantirne la corretta posa in opera da parte dei lavoratori addetti.

In questo contesto si apre la possibilità di effettuare ulteriori studi su diverse tipologie di compounds in PVC LSA per confermare o meno un'emissione di CO comparabile ai compounds realizzati in HFFR durante la combustione.

11 Bibliografia

1- Annuario Statistico, Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, 2023

<https://www.vigilfuoco.it/asp/page.aspx?IdPage=450>

2- Regolamento (UE) n. 305/2011 del Parlamento europeo e del consiglio del 9 marzo 2011 che stabilisce condizioni armonizzate per la commercializzazione dei prodotti da costruzione e che abroga la direttiva 89/106/CEE del Consiglio. Versione consolidata 16/07/2021.

<http://data.europa.eu/eli/reg/2011/305/2021-07-16>

3- EN 50575:2014+A1:2016

Cavi per energia, controllo e comunicazioni – Cavi per applicazioni generali nei lavori di costruzione soggetti a prescrizioni di resistenza all'incendio. Versione corrente EN 50575:2014+A1:2016.

4- UNI EN 13501-6:2019

Classificazione al fuoco dei prodotti e degli elementi da costruzione - Parte 6: Classificazione in base ai risultati delle prove di reazione al fuoco sui cavi di alimentazione, controllo e comunicazione. Versione corrente EN 13501-6:2019.

5- UNI EN 13501-1: 2019

Classificazione al fuoco dei prodotti e degli elementi da costruzione - Parte 1: Classificazione in base ai risultati delle prove di reazione al fuoco.

6- CEI EN 50399 (2022-12)

Metodi di prova comuni per cavi in condizioni di incendio - Misura dell'emissione di calore e produzione di fumi sui cavi durante la prova di propagazione dell'incendio - Apparecchiatura di prova, procedure e risultati.

7- IEC 61034-2:2005+AMD1:2013+AMD2:2019 CSV

Misurazione della densità del fumo dei cavi che bruciano in condizioni definite - Parte 2: Procedura e requisiti di prova.

8- EN 60754-2:2014/A1:2020

Test sui gas sviluppati durante la combustione dei materiali dei cavi - Parte 2: Determinazione dell'acidità (mediante misurazione del pH) e della conduttività. Versione corrente EN 60754-2:2014/A1:2020.

9- ISO 13943:2023-Fire safety- Vocabulary

<https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:13943:ed-4:v1:en>

10- ISO 5660-1:2015

Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)

11- ASTM D2863-23

Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)

12- UL 94, 2024

Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances

13- EN 60332-1-2:2016

Parte 1-2: Prova per la propagazione verticale della fiamma su un singolo conduttore o cavo isolato
- Procedura per la fiamma di 1 kW premiscelata

14- CEI UNEL 35016:2016

Classe di Reazione al fuoco dei cavi in relazione al Regolamento EU "Prodotti da Costruzione" (305/2011)

15- CEI EN 50363-0:2015

Materiali isolanti, di guaina e di rivestimento per cavi energia di bassa tensione Parte 0:
Introduzione generale

16- D.J. Irvine, J.A. McCluskey, I.M. Robinson, "Fire hazards and some common polymers",
Polymer Degradation and Stability, Volume 67, Issue 3, pp. 383 – 396

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00127-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00127-5)

17- Hirschler, M. Fire safety, smoke toxicity, and acidity. In Proceedings of the Flame Retardants 2004, London, UK, 14–15 February 2006.

18- Babrauskas, V., Harris, R.H., Braun, E., Levin, B.C., Paabo, M. and Gann, R.G., “The Role of Bench-Scale Data in Assessing Real-Scale Fire Toxicity”, NIST Tech. Note # 1284, National Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD, 1991.

19- Obloj-Muzaj, M. Fire performance of PVC. Int. Polym. Sci. Technol. 2001, 28, 98–100.

<http://dx.doi.org/10.1177/0307174X0102800319>

20- Vytenis Babrauskas, Richard G. Gann, Barbara C. Levin, Maya Paabo, Richard H. Harris, Richard D. Peacock, Shyuitsu Yusa, “A methodology for obtaining and using toxic potency data for fire hazard analysis², Fire Safety Journal, Volume 31, Issue 4, 1998, Pages 345-358, ISSN 0379-7112,

[https://doi.org/10.1016/S0379-7112\(98\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0379-7112(98)00013-7).

21- Yves Alarie (2002) Toxicity of Fire Smoke, Critical Reviews in Toxicology, 32:4, 259-289

<https://doi.org/10.1080/20024091064246>

22- Raub JA, Mathieu-Nolf M, Hampson NB, Thom SR. Carbon monoxide poisoning--a public health perspective. Toxicology. 2000 Apr 7;145(1):1-14.

[https://doi.org/10.1016/s0300-483x\(99\)00217-6](https://doi.org/10.1016/s0300-483x(99)00217-6)

23- DCLG (2015) "Fire Statistics: Great Britain April 2013 to March 2014". London, Department for Communities and Local Government

24- Hull, Richard & Stec, Anna & Paul, K. (2009). Hydrogen Chloride in Fires. Fire Safety Science. 9.

<http://dx.doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.9-665>

25- Beitel JJ, Bertelo CA, Carroll WF, et al. Hydrogen Chloride Transport and Decay in a Large Apparatus I. Decomposition of Poly(Vinyl Chloride) Wire Insulation in a Plenum by Current Overload. Journal of Fire Sciences. 1986;4(1):15-41.

<https://doi.org/10.1177/073490418600400103>

26- Guillaume Eric, Franck Didieux, Aurélien Thiry, Axel Bellivier, Real-scale fire tests of one bedroom apartments with regard to tenability assessment, Fire Safety Journal, Volume 70, 2014, Pages 81-97, ISSN 0379-7112,

<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2014.08.014>.

27- Kaplan, H.L., Hirschler, M.M. Switzer, W.G. and Coaker, A.W., “A Comparative Study of Test Methods Used to Determine the Toxic Potency of Smoke”, Proc. 13th. Int Conf. Fire Safety, San Francisco, CA, C.J. Hilado, ed., Product Safety, pp. 279-301 (1988).

Hartin Ed. Fire development and re behavior indicators Report from CFBT, US, LLC

<http://cfbt-us.com/pdfs/FBIandFireDevelopment.pdf>

28- S.M. Debanne, M.M. Hirschler and G.L. Nelson in 'Fire Hazard and Fire Risk Assessment', ASTM STP 1150, Amer. Soc. Testing and Materials (Ed. M.M. Hirschler), Philadelphia, 1992, p. 9

29- ISO 13344:2015 Estimation of the lethal toxic potency of fire effluents, 2015

30- Plastic Europe. (2020). Plastics- the fact 2020: an analysis of European plastics production, demand and waste data”.

<https://plasticseurope.org/>

31- PVC applications – ECVM

<https://pvc.org/pvc-applications/>

32- Mulder, Karel & Knot, J.Marjolijn. (2001). “PVC plastic: a history of systems development and entrenchment.” Technology in Society. 23. 265-286.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0160-791X\(01\)00013-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0160-791X(01)00013-6)

33- Mijangos Carmen, Calafel Itxaso, Santamaría Antxon, “Poly(vinyl chloride), a historical polymer still evolving,” Polymer, Volume 266, 2023, 125610, ISSN 0032-3861,

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125610>.

34- Y. Saeki, T. Emura, Technical progresses for PVC production, Progress in Polymer Science, Volume 27, Issue 10, 2002, Pages 2055-2131, ISSN 0079-6700,

[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00039-4).

35- J.W. Summers, U. by Staff, "Vinyl Chloride Polymers", Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., John Wiley & Sons, Ltd (2006),

<https://10.1002/0471238961.2209142519211313.a01.pub2>

36- Summers, James W. (1997). A review of vinyl technology. Journal of Vinyl and Additive Technology, 3(2), 130–139

<https://doi.org/10.1002/0471238961.2209142519211313.a01.pub2>

37- "How lubricants control fusion during PVC processing?" - Kanademy*
,<https://kanademy.com/how-lubricants-control-fusion-during-pvc-processing/>

38- Rabinovitch, E.B., Lacatus, E. and Summers, J.W. (1984), "The lubrication mechanism of calcium stearate/paraffin wax systems in PVC compounds". J. Vinyl Addit. Technol., 6: 98-103.

<https://doi.org/10.1002/vnl.730060303>

39- E.D. Owen. (1984). "Degradation and stabilization of PVC", (1st ed.). Elsevier.

40- George Wypych. (2020). "PVC: degradation and stabilization". (4th ed.). Elsevier

41- Michael Schiller. (2015). PVC Additives. Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability. (1st ed.). Carl Hanser Verlag, Munich.

42- W.H. Starnes, Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), Progress in Polymer Science, Volume 27, Issue 10, 2002, Pages 2133-2170, ISSN 0079-6700,

[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00063-1).

43- W.H. Starnes, Jr., X. Ge. Mechanism of Autocatalysis in the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride): Macromolecules, 2004, 37(2), 352–359.

<https://doi.org/10.1021/ma0352835>.

44- Wu, C.-H., Chang, C.-Y., Hor, J.-L., Shih, S.-M., Chen, L.-W. and Chang, F.-W. (1994), Two-Stage pyrolysis model of PVC. Can. J. Chem. Eng., 72: 644-650.

<https://doi.org/10.1002/cjce.5450720414>

45- Mayeda S, Tanimoto N, Niwa H, Nagata M. J Anal Appl Pyrolysis 1995;33:243.

46- Bassi, I.; Delchiaro, F.; Bandinelli, C.; Mazzocchetti, L.; Salatelli, E.; Sarti, G. A New Perspective on Hydrogen Chloride Scavenging at High Temperatures for Reducing the Smoke Acidity of PVC Cables in Fires, IV: The Impact of Acid Scavengers at High Temperatures on Flame Retardance and Smoke Emission. Fire 2023, 6, 259.

<https://doi.org/10.3390/fire6080326>

47- Vinny R. Sastri, 5 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, Cycloolefins and Polystyrene, Editor(s): Vinny R. Sastri, In *Plastics Design Library, Plastics in Medical Devices* (Third Edition), William Andrew Publishing, 2022, Pages 113-166, ISBN 9780323851268.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85126-8.00002-3>.

48- Starnes, W.H. et al. (1984). Mechanism of Poly(Vinyl Chloride) Fire Retardance by Molybdenum(VI) Oxide. Further Evidence in Favor of the Lewis Acid Theory. In: Kresta, J.E. (eds) *Polymer Additives. Polymer Science and Technology*, vol 26. Springer, Boston, MA.

https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2797-4_18

49- Evolution of Aromatics in the Thermal-Degradation of Poly(Vinyl Chloride) - A Mechanistic Study G.Montaudo, C.Puglisi *Polymer Degradation and Stability*. 33, 229 (1991)

[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90019-N](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90019-N)

50- Geoffrey M. Anthony, Kinetic and chemical studies of polymer cross-linking using thermal gravimetry and hyphenated methods. *Degradation of polyvinylchloride, Polymer Degradation and Stability*, Volume 64, Issue 3, 1999, Pages 353-357, ISSN 0141-3910

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00129-3).

51- O'Mara, M. M. "Combustion of PVC" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 49, no. 5, 1977, pp. 649-660.

<https://doi.org/10.1351/pac197749050649>

52- D. Edelson, V.J. Kuck, R.M. Lum, E. Scalco, W.H. Starnes, S. Kaufman, Anomalous behavior of molybdenum oxide as a fire retardant for polyvinyl chloride, *Combustion and Flame*, Volume 38, 1980, Pages 271-283, ISSN 0010-2180,

[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(80\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(80)90059-0).

53- E.J. Arlman. Thermal and oxidative decomposition of polyvinyl chloride: : Journal of Polymer Science, 1954, 12(1), 547 – 558.

<https://doi.org/10.1002/pol.1954.120120147>.

54- R. R. Stromberg, S. Straus, and B.G. Achhammer. Thermal decomposition of polyvinyl chloride: Journal of Polymer Science, 1959, 35(129), 355-368.

<https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512904>.

55- Winkler. Mechanism of Polyvinyl Chloride degradation and stabilization: Journal of Polymer Science, 1959, 35(128), 3-16.

<https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512802>.

56- R. Bacaloglu, M. Fish. Degradation and stabilization of Poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of Poly(vinyl chloride) degradation: Polymer Degradation and Stability, 1995, 47 (1), 33-57.

[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00086-N](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00086-N)

57- Yuan, H.; Xin, W. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers in; Flame Retardant Polymeric Materials; Hu, E. D., Wang, E. D., Eds.; CRC Press: 2019. Chapter 2, pp. 05-06

58- Stefano Farris, Simone Pozzoli, Paolo Biagioni, Lamberto Duó, Stefano Mancinelli, Luciano Piergiovanni, The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review, Polymer, Volume 51, Issue 16, 2010, Pages 3591-3605, ISSN 0032-3861

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.036>.

59- Salmeia, K.A.; Fage, J.; Liang, S.; Gaan, S. An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants. Polymers 2015, 7, 504-526.

<https://doi.org/10.3390/polym7030504>

60- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M. and Dubois, P. (2009) New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: from Fundamentals to Nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports, 63, 100-125.

<https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>

61- EN 60754-1/A1; 2021

Prova sui gas emessi durante la combustione di materiali prelevati dai cavi

Parte 1: Determinazione del contenuto di gas acido alogenidrico

62- EN IEC 60754-3

Prova sui gas emessi durante la combustione di materiali prelevati dai cavi

Parte 3: Misurazione del basso livello di contenuto di alogeni mediante cromatografia ionica

63- Chandler L.A., Hirschler, Smith G. F., “A heated tube furnace test for the emission of acid gas from PVC wire coating materials: effects of experimental procedures and mechanistic considerations”, European Polymer Journal, 23 (1), 51-61, 1987,

[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(87\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(87)90098-X)

64- Sarti, G., Piana, M. (2022). PVC in cables for building and construction. Can the “European approach” be considered a good example for other countries? Academia Letters, Article 5453.

<https://doi.org/10.20935/AL5453>.

65- ISO 1628-1:2021

Materie plastiche - Determinazione della viscosità dei polimeri in soluzione diluita per mezzo di un viscosimetro a capillare - Parte 1: Principi generali

66- ISO 48-4:2018

Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of hardness

Part 4: Indentation hardness by durometer method (Shore hardness)

67- ASTM D2240-15(2021)

Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness

68- UNI EN ISO 527-2:2012

Materie plastiche - Determinazione delle proprietà a trazione - Parte 2: Condizioni di prova per materie plastiche per stampaggio ed estrusione.

69- IEC 60811-405:2012

Electric and optical fibre cables - Test methods for non-metallic materials - Part 508: Mechanical tests - Pressure test at high temperature for insulation and sheaths

70- Jingjing Zhou, Guijian Liu, Shuibing Wang, Hong Zhang, Fanfan Xu, “TG-FTIR and Py-GC/MS study of the pyrolysis mechanism and composition of volatiles from flash pyrolysis of PVC”, Journal of the Energy Institute, Volume 93, Issue 6, 2020, Pages 2362-2370, ISSN 1743-9671,

<https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.07.009>.

71- CEI EN 50363-0: 2015

Insulating, sheathing and covering materials for low-voltage energy cables Part 0: General introduction

72- Vytenis Babrauskas, Richard D. Peacock, “Heat release rate: The single most important variable in fire hazard”, Fire Safety Journal, Volume 18, Issue 3, 1992, Pages 255-272, ISSN 0379-7112,

[https://doi.org/10.1016/0379-7112\(92\)90019-9](https://doi.org/10.1016/0379-7112(92)90019-9).

73- Sarti, Gianluca & Piana, Marco. (2020). PVC cables and smoke acidity: a review comparing performances of old and new compounds.

<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.15672.26881>

74- Paabo, M., Levin, B.C. A literature review of the chemical nature and toxicity of the decomposition products of polyethylenes First published: June 1987

<https://doi.org/10.1002/fam.810110203>

75- ASTM E662-21ae1

Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials

76- ASTM D2843-22

Standard Test Method for Density of Smoke from the Burning or Decomposition of Plastics

77- ISO/TS 19700:2007

Controlled equivalence ratio method for the determination of hazardous components of fire effluents

78- CEI-UNEL 35318:2017

Classificazione CEI: 20

Cavi per energia isolati in gomma etilenpropilenica ad alto modulo di qualità G16, sotto guaina di PVC, con particolari caratteristiche di reazione al fuoco e rispondenti al Regolamento Prodotti da Costruzione (CPR)

Cavi unipolari e multipolari con conduttori flessibili per posa fissa, con o senza schermo (treccia o nastro) - Tensione nominale U_o/U 0,6/1kV - Classe di reazione al fuoco: Cca-s3,d1,a3

79- ASTM D7309-21b

Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry

80- C.Cardelli, “New formulations of low smoke, low acidity, no dripping, flame retardant PVC”
Presentazione orale AMI CABLES 2021, Cologne, Germany. 14-16 settembre 2021.

[b330ef_218331f4a51e4b0da5f5e22a68a5f758.pdf \(ipoolsrl.com\)](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.10947)

81- Safranova N, Lyon RE, Walters RN (2020) Microscale Fire Test for Component Substitutions in Aircraft Cabin Materials. (Federal Aviation Administration, Washington DC). [

82- Lyon RE, Safranava N, Crowley S, Walters RN (2021) A molecular-level fire growth parameter. Polymer Degradation and Stability 186:109478.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.10947>

83-Lyon RE (2013) Principles and Practice of Microscale Combustion Calorimetry, (administration Fa).

84- Romain Meinier, Mahdi Fellah, Rodolphe Sonnier, Pascal Zavaleta, Sylvain Suard, et al..
Ignition and Charring of PVC-Based Electric Cables. Fire Technology, 2022,

ff10.1007/s10694-021-01168-0ff. ffhal-03335336f

85- Anthony, G.M. Kinetic and Chemical Studies of Polymer Cross-Linking Using Thermal Gravimetry and Hyphenated Methods. Degradation of Polyvinylchloride. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 353–357. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

12 Appendice

Elenco abbreviazioni utilizzate

UE Unione Europea

PVC polivinilcloruro

PY-GC/MS Pirolisi-Gascromatografia/Spettrometria di massa

HF Halogen Free

HFFR Halogen Free Flame Retardant

LSA Low Smoke Acidity

LOI Limiting Oxygen Index

CEI Comitato Elettrotecnico Italiano

LC₅₀ Lethal Concentration

FED Fractione Effective Dose

TGA ThermoGravimetric Analysis

phr Per Hunderd Resin

ATO Antimonio TriOssido

MDH Magnesio DiIdrossido

TTB *Tritert*-butilbenzene

ATH Alluminio tri-idrossido

MCC MicroCalorimetria di Combustione

Rapporto segnale analita/ segnale SI di combustione a 500 °C (normalizzato per la massa di compound)			
Compound	Benzene	Toluene	Idrocarburi alifatici
R16	55,48	8,23	6,44
R16 LSA	29,66	4,34	3,98
M16	ND	2,84	2,43

Tabella 1 Rapporti del segnale analita/segnale SI normalizzati per le masse (combustione, 500 °C)

Rapporto segnale analita/ segnale SI di pirolisi a 500 °C (normalizzato per la massa di compound)			
Compound	Benzene	Toluene	Idrocarburi alifatici
R16	77,28	19,50	51,05
R16 LSA	40,74	9,57	11,70
M16	ND	6,94	11,42

Tabella 2 Rapporti del segnale analita/segnale SI normalizzati per le masse (pirolisi, 500 °C)

Compound	Massa compound in pirolisi (g)	Massa compound in combustione (g)
R16	0,02821	0,02794
R16 LSA	0,02823	0,02765
M16	0,02451	0,02465

Tabella 3 Masse di compounds pirolizzati o bruciati (500 °C)

Compound	Massa compound in pirolisi (g)	Massa compound in combustione (g)
R16	0,02751	0,02884
R16 LSA	0,02757	0,02897
M16	0,02445	0,02417

Tabella 4 Masse di compounds pirolizzati o bruciati (950 °C)

Rapporto segnale analiti/ segnale standard interno normalizzati per la massa per la pirolisi a 950 °C			
Compound	Benzene	Toluene	Idrocarburi alifatici
R16	97,4	18,5	13,1
R16 LSA	59,1	16,3	3,3
M16	49,5	11,5	2,5

Tabella 5 Rapporti del segnale analita/segnale SI normalizzati per le masse (pirolisi, 950 °C)