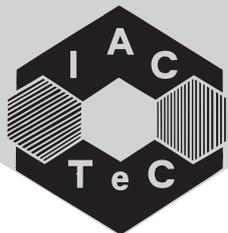


Quaderni

dell'ASSOCIAZIONE ITALIANA DI
CHIMICA TESSILE E COLORISTICA

FAST - Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche
P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano



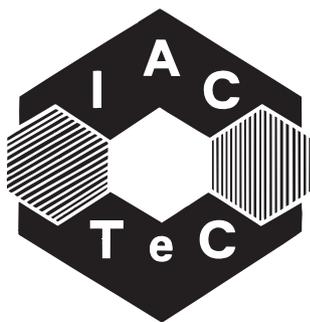
Codice ISBN - 9788896679036

MATERIALI TESSILI ANTIFIAMMA: STATO DELL'ARTE, INNOVAZIONE, SOSTENIBILITÀ

Q19

GENNAIO 2012

Pubblicazione annuale dell'A.I.C.T.C. edita dalla Sezione Centro Italia
Palazzo dell'Industria - Via Valentini, 14 - 59100 Prato



Quaderni

**Periodico annuale
dell'A.I.C.T.C.**

(Colophon)

Direttore responsabile
Antonio Mauro

Comitato di redazione

Antonio Mauro
Giuseppe Crovato
Mario Dubbini
Piero Diddi
Alessandro Gigli
Ezio Molinari
Elena Ruffino
Piero Scuncia

Composizione testi e stampa

Baroni & Gori
Tipografia s.n.c.
Via Fonda di Mezzana, 55/P
59100 Prato
Tel. 0574.591315
Fax 0574.575737
tipografia@baroniegori.it
www.baroniegori.it

Tiratura

1.000 copie

I non iscritti all'A.I.C.T.C. possono
farne richiesta presso la segreteria
nazionale

Consiglio direttivo AICTC nazionale 2010 - 2012

PRESIDENTE Alessandro Gigli
VICEPRESIDENTE Stefano Panconesi
VICEPRESIDENTE Piero Sandroni
SEGRETARIO DI PRESIDENZA Mauro Chezzi
TESORIERE e SEGRETERIA GENERALE Giuseppe Crovato

deleg. sez. Bergamo (Lombardia est) **Mario Dubbini**
deleg. sez. Biella (Piemonte) **Mauro Rossetti**
deleg. sez. Busto (Lombardia ovest) **Piero Sandroni**
deleg. sez. Prato (Centro Italia) **Massimo Bigagli**
deleg. sez. Veneto **Arturo Perin**

consigliere **Riccardo Cecconi**
consigliere **Lorenzo Ciano**
consigliere **Falco Franco Di Medio**
consigliere **Piero Genta**
consigliere **Paolo Maselli**
consigliere **Antonio Mauro**
consigliere **Gian Luca Migliavacca**
consigliere **Ezio Molinari**
consigliere **Giovanni Pellegatta**
consigliere **Marco Piana**
consigliere **Philippe Rey**
consigliere **Stefano Romanello**
consigliere **Giuseppe Rosace**
consigliere **Claudio Rossato**
consigliere **Elena Ruffino**
consigliere **Gian Vittorio Zappa**

probiviro **Guido Bertone**
probiviro **Piero Sanesi**
probiviro **Adalberto Sommaruga**

revisore **Roberto Camera**
revisore **Roberto Lecchi**
revisore **Riccardo Ovazza**

Presidente Comitato Tecnico Scientifico **Giuliano Freddi**
deleg. rapporti con l'estero **Ermanno Barni**
deleg. rapporti tra le sezioni **Mario Dubbini**
deleg. rapporti con l'Istr. Tecn. e l'Università **Giuseppe Sirna**
deleg. rapporti con Tessile e Salute **Guido Bertone**
deleg. rapporti con SMI **Mauro Chezzi**
deleg. rapporti UNI e Ministero Salute **Mauro Rossetti**
resp. redazione di A CAMPIONE **Elena Ruffino**
supporto informatico e WEB **Carlo Sandroni**



Materiali tessili antifiamma - Stato dell'arte, innovazione e sostenibilità

Indice	1
Premessa <i>Alessandro Gigli</i> Presidente nazionale dell'AICTC	3
Presentazione del Q19 <i>Antonio Mauro</i> Curatore e direttore responsabile de I Quaderni dell'AICTC	4
Evoluzione e mercato del tessile antifiamma <i>Aldo Tempesti</i> TexClubTec, Associazione Italiana dei Tessili Tecnici ed Innovativi, Milano	5
Materiali tessili antifiamma: dallo scenario di rischio alla normativa di prova <i>Gabriella Alberti Fusi, Omar Maschi</i> Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)	8
Impatto del REACH sui prodotti chimici utilizzati per il ritardo di fiamma <i>Federchimica</i> Direzione Centrale Tecnico Scientifica – AISPEC, Milano	12
La combustione dei substrati tessili e il meccanismo di azione dei composti ritardanti di fiamma <i>Alessandro Gigli¹, Giuliano Freddi², Giuseppe Rosace³</i> – ¹ Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica, Milano ² INNOVHUB Stazioni Sperimentali per l'Industria, Divisione Stazione Sperimentale per la Seta, Milano ³ Università degli Studi di Bergamo	15
Norme di prova per la valutazione del materiale tessile al fuoco e al calore <i>Gabriella Alberti Fusi, Omar Maschi</i> Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)	35
Le fibre intrinsecamente Flame Retardant <i>Aldo Tempesti</i> TexClubTec, Associazione Italiana dei Tessili Tecnici ed Innovativi, Milano	50
Recenti applicazioni delle nanotecnologie nel ritardo alla fiamma di fibre e tessuti: sforzi delle aziende e delle università italiane all'interno di tale scenario <i>Jenny Alongi</i> Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, sede di Alessandria	55
Sicurezza e Comfort. Il caso dei completi antifiamma per vigili del fuoco <i>Gabriella Alberti Fusi, Chiara Besnati</i> Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)	60
L'infiammabilità dei tessuti leggeri in seta per il mercato usa <i>Alessandra Barzagli, Francesco Gatti</i> Centro Tessile Serico spa consortile, Como	66
Annotazioni	70

Premessa

Ottenere tessuti resistenti alla fiamma è, da alcuni anni, il sogno di molti ricercatori. A fronte di risultati accettabili per alcune fibre, sono emerse molte limitazioni per effetti insufficienti, la mano ottenuta e per la formazione di fumo, in molti casi pericoloso quanto il fuoco stesso. La legislazione REACH sta poi ponendo limiti all'utilizzazione di alcune sostanze chimiche finora ampiamente utilizzate per la loro intrinseca pericolosità sull'ambiente e per gli utilizzatori. Il Quaderno Q19 ed il convegno collegato serviranno per verificare lo stato dell'arte della ricerca circa l'ottenimento di tessuti resistenti alla fiamma con prodotti "eco compatibili" o con fibre intrinsecamente anti fiamma. Si tratta di occasioni estremamente importanti per fare chiarezza sui cambiamenti a venire e nello stesso tempo per sapere dalle aziende chimiche e dai produttori di fibre quali sono i progressi raggiunti in questo settore e quali le prospettive future. Mi auguro che queste due iniziative dell'AICTC possano anche permettere la promulgazione di leggi a sostegno di una maggiore sicurezza nella realizzazione di indumenti protettivi, ma anche di tessuti per abbigliamento e per la casa resistenti al fuoco e che non producano fumo. Considerando l'alto numero di incidenti causati dal fuoco e le numerose vittime, questo sarebbe un traguardo importante sia per la sicurezza dei cittadini, sia per rilanciare, anche per questa via, il ruolo delle nostre aziende tessili e chimiche collegate. Ringrazio tutti coloro che hanno dato un contributo alla stesura del quaderno ed alla realizzazione del convegno.

Alessandro Gigli
Presidente nazionale dell'AICTC

Presentazione del Q19

In occasione dello svolgimento del convegno sui trattamenti ignifughi dei materiali tessili del 18 maggio 2012 a Milano presso la sede della FAST viene presentato e distribuito ai soci AICTC questo Quaderno che, dal lontano 1987, è il diciannovesimo della serie.

Quali le ragioni per cui a fine 2011 il Consiglio nazionale dell'AICTC ha deciso di realizzare il Q19 con riferimento allo stesso tema? La risposta può essere sintetizzata nel modo seguente: è una nozione comune che i prodotti tessili costituiscono ormai una categoria di materiali di uso svariato e che per gli stessi materiali cresce la domanda di sicurezza rispetto ai pericoli dati dal fuoco.

Tutte i manufatti tessili, a parte alcune eccezioni, possono bruciare sebbene con modalità diverse che dipendono dalla natura chimico - fisica delle fibre costituenti e dal contesto in cui questi materiali si trovano al momento dello scoppio di un incendio. In questo ambito si devono considerare anche i riferimenti di natura professionale in cui fuoco e calore rappresentano una reale minaccia come, ad esempio, nel caso dei vigili del fuoco o degli operai delle fonderie.

Ne discende che i rischi di infiammabilità di un materiale tessile dipenderanno dall'utilizzo finale e che, di conseguenza, cambieranno anche i modi con cui dovranno essere valutati gli stessi rischi. Questa la ragione per cui sono stati voluti e riportati dei riferimenti di una certa importanza, ma anche di pratico aiuto per i lettori, sulle varie normative oggi in essere.

Per quanto detto, si può anche facilmente comprendere perché, da sempre, siano in auge studi e ricerche tendenti ad assicurare fibre sempre più ininfiammabili. Questo il motivo per arricchire questa nuova antologia tecnica di relazioni sia sulle nuove frontiere della ricerca nel campo sia su applicazioni particolari.

Più in generale, i contenuti del Q19 condensano in una serie di articoli lo stato dell'arte su caratteristiche di infiammabilità delle fibre tessili, test di prova, legislazione corrente, ivi compresa l'impatto di REACH nel settore, e sviluppi su sistemi antifiamma più consoni alle esigenze ecologiche e di benessere in linea con le attuali sensibilità.

Al solito, il lavoro necessario alla predisposizione del testo non è stato né facile né scontato. Ancora una volta tutto è stato basato sulla collaborazione gratuita, ovviamente competente, di diversi tra soci, colleghi ed amici che hanno sostenuto il progetto redazionale fin dalle fasi iniziali, chi in ambito organizzativo chi in quello della stesura dei testi.

Da questi semplici riferimenti, lo sviluppo e la raccolta degli scritti riuniti in questa pubblicazione che solo in parte coincidono con quanto portato all'attenzione dei soci partecipanti al convegno sullo stesso tema. Scopo del convegno è, infatti, la comunicazione degli ultimi sviluppi in materia da parte di autorevoli portavoce del mondo accademico ed industriale; quello del Quaderno la messa a disposizione di elementi conoscitivi utili per comprendere l'evoluzione del settore e per inquadrare anche le novità presentate nel corso del convegno. Inevitabile, perciò, una certa sovrapposizione di argomenti che se è però tale dal punto di vista di alcuni scritti è diverso da quello dell'approccio.

Come per il passato, invitiamo, anche questa volta i lettori a metterci al corrente delle loro valutazioni su quanto pubblicato. Sono, infatti, proprio queste indicazioni quelle che ci permettono di ampliare e di affinare il nostro impegno nella cura di questi quaderni tecnici.

Antonio Mauro
Curatore e direttore responsabile de I Quaderni dell'AICTC

EVOLUZIONE E MERCATO DEL TESSILE ANTIFIAMMA

Aldo Tempesti

TexClubTec, Associazione Italiana dei Tessili Tecnici ed Innovativi, Milano

Sebbene il mercato europeo si presenti ancora oggi come il più grande mercato al mondo per il settore tessile, con un consumo apparente di oltre 200 miliardi Euro, 150.000 aziende produttrici e 2,1 milioni di addetti, nel 2005, con la fine dell'accordo internazionale sul Tessile Abbigliamento si è avviata la piena liberalizzazione degli scambi e l'eliminazione del regime delle quote di importazione. A causa, quindi, di una concorrenza extraeuropea sempre più aggressiva, si sta consolidando l'opinione che, per poter mantenere la competitività dei produttori europei, vi è la necessità di diversificarsi verso prodotti con maggiore contenuto tecnologico.

In tale scenario competitivo diventa fondamentale conferire al settore tessile una nuova dinamicità che lo allinei ad altri segmenti applicativi, nella ricerca di materiali caratterizzati da funzionalità e performance innovative utilizzabili anche in applicazioni diverse dalle tradizionali.

Un tessile, che punti ad essere utilizzato non più solo come terreno di ricerca estetica, o superficie da interpretare graficamente, ma come un vero e proprio materiale, con proprie caratteristiche intrinseche da valorizzare in termini di struttura, funzionalità o per l'ottenimento di specifiche performance in grado di rispondere ad esigenze reali emergenti nella società.

Il problema del rischio fuoco nella vita quotidiana

Secondo i dati statistici del 2008 forniti dalla International Association for the Study of Insurance Economic ogni anno nei paesi europei rimangono vittime di incidenti causati dal fuoco circa 3.000 persone con una percentuale per singolo paese che varia da 0,4 a 2,08 vittime ogni 100.000 abitanti. Da sottolineare come i danni causati dallo sviluppo degli incendi rappresentino in termini di costi diretti (a cui sarebbero da aggiungere anche i costi indiretti) una percentuale non trascurabile del PIL che varia dal 0,07 al 0,22.

In Italia si sono avute, nel 2008, 285 vittime con un percentuale di 0,46 vittime ogni 100.000 abitanti ed una percentuale dei costi sul PIL pari a 0,17.

E' sulla base di questo scenario e delle normative finalizzate alla sicurezza conseguente che il mercato globale dei prodotti chimici flame retardant è previsto crescere con un tasso del 7% annuo. Tale mercato a livello mondiale ha registrato 4,3 miliardi di dollari nel 2009 ed è previsto arrivare a 6,1 miliardi di dollari nel 2014.

L'opportunità strategica offerta dai tessili Flame Retardant

In tale contesto, nell'ambito del Tessile Abbigliamento, non può non rivestire un ruolo di particolare importanza il segmento dei tessili destinati alla protezione dal fuoco, nel quale in Europa è coinvolto un gran numero di aziende (produttori di fibre e di prodotti chimici, filatori, tessitori, finitori, produttori di non tessuti,), enti di ricerca e laboratori, legislatori.

L'importanza che tale segmento produttivo riveste può essere compresa se si tiene conto, da un lato, della crescente sensibilità sia a livello di opinione pubblica che delle legislazioni verso i problemi della sicurezza e della salute e, dall'altro, dell'evoluzione tecnologica attualmente in corso, per la quale può risultare strategico uno sviluppo finalizzato al miglioramento della qualità della vita dei cittadini ed ad un mercato non soggetto a mode o stagionalità.

Se infatti, parlando di tessile, i primi concetti, che vengono tradizionalmente in mente, sono estetica, flessibilità, morbidezza o sensazioni tattili, per il settore dell'antifiamma le nuove esigenze applicative hanno portato, alla richiesta di tessili le cui caratteristiche vadano oltre le semplici caratteristiche estetiche.

Ciò ha portato, per molte applicazioni dei tessili funzionali, a progettare la realizzazione di un tessuto in modo profondamente diverso: nel settore del tessile antifiamma (sia per arredo che per abbigliamento) partendo da una tradizione progettuale finalizzata inizialmente solo a disegni e colori, si è affiancata una specifica attenzione alle caratteristiche di comportamento al fuoco, puntando alla messa a punto di tessuti funzionali, realizzati non solo per soddisfare il lato estetico, ma anche per offrire un forte valore aggiunto in termini di protezione, funzionalità e di miglioramento della qualità della vita.

Il rischio fuoco nell'arredamento ed abbigliamento

Nel settore dell'arredamento spesso sono cause banali a provocare incendi dagli effetti catastrofici e tale consapevolezza, oltre alla crescente sensibilità verso i problemi della sicurezza, sta indirizzando le legislazioni a livello internazionali verso norme specifiche per la protezione dal fuoco

Infatti nella fase d'innescò della maggior parte degli incendi, sia in luoghi pubblici che in abitazioni private, sono i materiali di arredo a venire coinvolti per primi, ed i prodotti tessili, fra i materiali di decorazione rappresentano uno degli elementi più importanti da valutare nel comportamento di fronte al fuoco. Infatti, siano essi in fibre naturali o in fibre chimiche, sono quasi sempre di natura combustibile, in quanto strutturalmente voluminosi, inglobanti aria e quindi più facilmente soggetti all'innescò ed alla propagazione della fiamma.

Il problema della protezione dal fuoco esiste, però, anche nel settore dell'abbigliamento. Tale esigenza può presentarsi sia nell'ambito dell'attività lavorativa che, in misura minore, per l'abbigliamento domestico. I tessuti antifiamma per abbigliamento devono svolgere la loro funzione inibendo la propagazione del fuoco, formando una barriera protettiva stabile senza alcun tipo di termoretrazione, limitando anche, per taluni utilizzi estremi, il trasferimento di calore verso il corpo umano.

L'evoluzione del tessile Flame Retardant

I tessili flame retardant oggi sul mercato, ottenuti con l'utilizzo di fibre dalle caratteristiche intrinsecamente ignifughe o con il trattamento con prodotti ignifughi, hanno raggiunto livelli qualitativi ed estetici tali da consentirne l'utilizzo in un'ampia serie di applicazioni: tende e tendaggi, rivestimento mobili imbottiti, rivestimenti murali, bedding, abbigliamento protettivo, articoli per abbigliamento notturno, giocattoli, tessuti utilizzati nel settore trasporti, ecc

Infatti, come noto, i materiali tessili antifiamma sono disponibili da decenni sul mercato e le loro caratteristiche hanno contribuito notevolmente alla riduzione delle vittime e dei danni dal pericolo fuoco.

Si è infatti calcolato che in Gran Bretagna a seguito dell'introduzione, nel 1988, della normativa per il mobile imbottito domestico, si sia registrato, nei successivi dodici anni, per incidenti causati dal fuoco, una diminuzione di circa 1.000 vittime e 9.800 feriti. Analogamente in USA, dopo l'adozione della norma del cigarette test per gli imbottiti, fra il 1978 ed il 1992 vi è stata una riduzione del 60% delle vittime da incendio, passate da 1.600 a 640 l'anno.

Infine, uno studio delle assicurazioni inglesi ha anche calcolato che il risparmio nei costi per incendi non avvenuti, dopo l'introduzione della legge del 1988, è stato 14 volte superiore a quelli che si erano dovuti sostenere per l'implementazione della legislazione stessa.

A fronte, quindi, di così rilevanti riscontri positivi, già ottenuti con un utilizzo diffuso di tessili flame retardant, ad un'analisi superficiale il mercato europeo potrebbe sembrare essere già arrivato, dal punto di vista commerciale, ad un livello tale di maturità con limitate possibilità di ulteriore crescita. Tuttavia, con l'ampliarsi del numero dei settori per i quali si richiede sempre più una maggiore sicurezza, con l'emergere di nuove esigenze (riciclabilità, tossicologia, multifunzionalità, ecc.), e con le opportunità offerte dalle nuove tecnologie (trattamenti di modifica superficiale, nanotecnologie, ecc.), il settore appare oggi con nuove potenziali prospettive di crescita. Da sottolineare, a tal riguardo, come anche in India e Cina si stiano registrando notevoli incrementi nei consumi di tale tipologia di tessile e di come la richiesta di tessuti con un buon comportamento al fuoco stia aumentando anche nei paesi dell'Est europeo.

Lo scenario europeo del mercato del tessile antifiamma

L'evoluzione delle normative finalizzate ad una maggiore sicurezza dal rischio fuoco, pur non essendo l'unico fattore di crescita, riveste un ruolo molto importante nell'orientare i consumi verso il tessile flame retardant.

Già la già citata normativa inglese per i mobili imbottiti nel settore domestico portò, in soli sette anni, in Gran Bretagna, alla creazione di un mercato di 18.000 t di tessili FR, ed analogamente la normativa europea per il settore dell'abbigliamento protettivo, portò, fra il 1995 ed il 2003, il mercato di tessili FR da 4.500 a 8.000 t/a. Si è stimato, anche, che se una norma analoga a quella inglese, fosse estesa a tutta l'Unione Europea, i relativi risvolti produttivi porterebbero ad una crescita del PIL pari a circa l'1%.

Per quanto riguarda il tessile Flame Retardant, il mercato europeo si presenta attualmente abbastanza circoscritto su se stesso, con notevole interscambio all'interno della UE, mentre limitato risulta l'interscambio extraeuropeo. Quest'ultimo è principalmente relativo all'importazione di materie prime (fibre), mentre a livello di filati si hanno importazioni pari a circa il 5% dei consumi, cui si aggiungono importazioni limitate di prodotti trattati FR dalla Turchia e di tessuti con backcoating dal Pakistan (principalmente diretti sul mercato inglese). Relativamente alle esportazioni dall'Europa, queste risultano contenute e sono circoscritte principalmente a tessuti di prestigio.

Consumi di tessili antifiamma in Europa

La turbolenza dei mercati negli ultimi tre anni e la relativa contrazione economica che ha frenato i consumi di molti prodotti non consentono attualmente la raccolta di dati realistici ed omogenei e la definizione di un trend aggiornato del mercato del tessile Flame Retardant.

Tuttavia, basandosi sui consumi fino al 2008, si può stimare un mercato europeo di circa 95.000 t, di cui l'87 % per il settore arredamento, l'8% per abbigliamento protettivo ed il 5% in utilizzi industriali. Il tasso di crescita di tale mercato, in momenti di non particolari perturbazioni economiche, è stimato nel 2% annuo per i tessuti di arredamento FR e nel 3,2% annuo per il settore di abbigliamento FR.

Per quanto riguarda il settore arredamento, la produzione relativa a tali consumi è realizzata per 40.000 t con fibre intrinsecamente ignifughe, 27.000 t con trattamenti di finissaggio ignifughi e 21.000 t con backcoating FR.

Interessanti sono anche, per alcuni articoli di arredamento, le stime relative alla penetrazione della produzione FR sulla produzione totale, che risulta pari a:

- Tendaggi	8 %
- Tende decorative	20 %
- Rivestimento mobili	39 %
- Coperte	5 %
- Copriletto	5 %
- Biancheria da letto	2 %
- Tralicci materassi	2 %

I mercati asiatici

Ma non è solo il mercato europeo ad essere interessante per il settore del tessile antifiama. Oltre naturalmente al mercato americano di importanza analoga a quella europea, anche sui mercati asiatici sta crescendo la richiesta di questo tipo di prodotto. In Cina si stima che la domanda interna attuale sia di circa 90.000 t, per due terzi concentrata su tende e rivestimento imbottiti.

Si ritiene, inoltre, che tale mercato stia crescendo del 20% annuo.

In India, attualmente, i consumi del mercato sono più ridotti ma con una crescita del 30/40% l'anno spinta da una legislazione che li impone per ambienti con oltre cinquanta persone e da prossime normative finalizzate al settore contract ed ai trasporti.

MATERIALI TESSILI ANTIFIAMMA: DALLO SCENARIO DI RISCHIO ALLA NORMATIVA DI PROVA

Gabriella Alberti Fusi, Omar Maschi

Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)

Il rapporto tra materiale tessile e fuoco si presenta da sempre come critico e oggetto di continuo interesse da parte sia dei produttori che degli utilizzatori finali. Non bisogna mai dimenticare che tutti i prodotti tessili (con rare eccezioni) sono infiammabili, sebbene brucino con modalità differenti secondo le condizioni in cui si trovano e delle loro caratteristiche chimiche (natura chimica delle fibre costituenti) e fisiche (rapporto massa/superficie, presenza o meno di fibre che protrudono dalla superficie, ecc.).

I contesti in cui tessile e fuoco possono incontrarsi sono molteplici sia nell'ambito della vita quotidiana che in quello delle attività professionali e specialistiche.

Ciascuno di noi, osservando la propria abitazione, può rendersi conto di come una casa rappresenti una notevole fonte di materiali tessili infiammabili. Basti pensare a tende, tendaggi e materiali sospesi, a mobili imbottiti e materassi, a rivestimenti di muri e pavimentazioni. In aggiunta a questo, esistono particolari settori dell'abbigliamento non protettivo in cui è necessario valutare il comportamento al fuoco del materiale tessile, come ad esempio l'abbigliamento da notte per i bambini.

Esiste poi una grande varietà di scenari di natura professionale in cui il fuoco e/o il calore rappresentano una potenziale minaccia e che quindi richiedono che il materiale tessile utilizzato sia studiato per valutare il suo comportamento al fuoco. Alcuni esempi sono le attività dei Vigili del Fuoco (V.V.F.) e di operai specializzati (saldatori, operai di fonderie e altiforni, operai elettrotecnici, ecc.).

La necessità di poter determinare il comportamento al fuoco di un certo materiale e di poter definire il grado di sicurezza nel suo utilizzo, ha spinto gli addetti ai lavori a creare una serie di norme volte a:

- definire i requisiti che permettono la classificazione di un materiale nell'ambito del suo comportamento al fuoco e/o al calore (Norme di Prodotto)
- definire le metodologie di prova a cui un materiale deve essere sottoposto per poter studiare il suo comportamento al fuoco e/o al calore (Norme di Prova)

In particolare, per quanto riguarda le Norme di Prova, sono definiti tutti i dettagli tecnici (condizioni, metodologie e strumentazioni) necessari all'esecuzione delle prove sperimentali utili alla valutazione di come un materiale tessile si comporta a seguito di esposizione a fonti di calore e/o ignizione e ad ottenere parametri su cui basare la sua classificazione, applicando le specifiche riportate nelle Norme di Prodotto.

Esistono differenti Norme di Prova che si differenziano sulla base dei vari scenari di esposizione di un materiale tessile al fuoco o al calore. Com'è facile immaginare, secondo la destinazione d'uso finale di un dato materiale tessile, cambieranno i rischi potenziali a cui sarà soggetto e quindi i modi in cui si dovrà andare ad investigare come il tessile reagirà a tali rischi. Per fare un esempio, i metodi di prova necessari alla valutazione della resistenza al fuoco e/o al calore di un materiale destinato alla produzione di un indumento di protezione per un Vigile del Fuoco dovranno necessariamente essere strutturati ed eseguiti diversamente da quelli utilizzati per un tessile destinato alla produzione del rivestimento di un divano. Oppure, difficilmente si renderà necessario valutare il comportamento di un tessile destinato alla produzione di tendaggi quando sottoposto a spruzzi di metallo fuso, prova invece imprescindibile per i tessuti destinati all'abbigliamento protettivo di saldatori o operai di fonderia.

Sono ora discussi i principali tipi di rischio a cui possono essere sottoposti i materiali tessili nell'ambito di esposizione al fuoco o ad altre fonti di calore.

Fiamma libera

Rappresenta forse la forma più nota e diffusa di rischio, ed è un fenomeno caratterizzato generalmente da alta temperatura ed elevato tempo di permanenza. Il tipico esempio di fiamma libera che ognuno può immaginare è rappresentato dagli incendi. Tale esempio è particolarmente indicativo perché rappresenta una situazione che può coinvolgere una vasta gamma di elementi e quindi, nell'ottica dei materiali tessili, interessare sia tessuti di arredamento che tessuti destinati alla produzione di abbigliamento (protettivo o meno).

Ovviamente i modi con cui una fiamma può interagire con un materiale tessile sono diversi e, di conseguenza, a ciascun tipo di interazione corrisponderà una diversa metodologia di prova utile alla valutazione del comportamento del materiale stesso, in quanto lo scopo della prova è proprio quello di simulare la reale condizione di rischio.

Come è facile intuire, la scelta di quale metodo di prova utilizzare per valutare il comportamento del materiale alla fiamma deriva dal tipo di rischio a cui può essere sottoposto che, in ultima analisi, dipende dalla sua destinazione d'uso.



Ecco qui riportate le due differenti condizioni di interazione tra fiamma e materiale tessile:

- fiamma a contatto, in cui la fiamma entra fisicamente a contatto con il materiale e che può essere ulteriormente suddivisa in:
 - fiamma a contatto della superficie del materiale (ignizione superficiale)
 - fiamma a contatto con il bordo del materiale (ignizione dal bordo)
- fiamma non a contatto, in cui il materiale è sottoposto all'azione del calore trasmesso dalla fiamma che, però, non entra fisicamente in contatto con il materiale stesso

Considerando la condizione di fiamma a contatto, si intuisce come la scelta di utilizzare un metodo di prova che prevede l'ignizione superficiale piuttosto di uno che prevede l'ignizione dal bordo dipende essenzialmente dall'utilizzo reale del materiale tessile. Se ad esempio si deve sottoporre a prova un tessuto destinato alla produzione di tendaggi, sarà decisamente più utile il metodo che prevede l'ignizione dal bordo, dato che si può tranquillamente assumere che un tendaggio, in una situazione di incendio, prenderà fuoco proprio a partire dal bordo (inferiore o laterale). Se invece si deve valutare il comportamento di un tessuto destinato alla produzione di abbigliamento protettivo (es. per VV.F.), si potrà decidere di effettuare la prova sia utilizzando il metodo con ignizione dal bordo che quello con ignizione superficiale, in quanto è presumibile che un capo di abbigliamento protettivo possa entrare in contatto con una fiamma in entrambi i modi illustrati.

Analogamente, la scelta di utilizzare un metodo che prevede la fiamma a contatto o non a contatto, dipenderà dagli scenari di rischio in cui si può prevedere sarà coinvolto il materiale in esame.

Spruzzi di metallo fuso

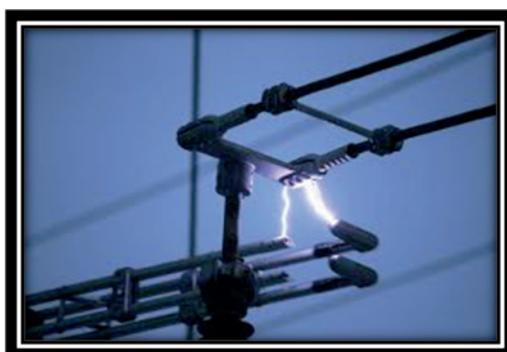
Gli spruzzi di metallo fuso non sono certo le più note tra le fonti di possibile incendio o ignizione di materiale infiammabile, in particolare di natura tessile. In realtà tale fonte di rischio riveste una notevole importanza in specifiche situazioni professionali, come possono essere ad esempio tutte le attività svolte da saldatori, operai di altiforni, operai di fonderie e in generale qualsiasi figura professionale correlata con la lavorazione dei metalli a caldo. Come fenomeno, si può considerare caratterizzato da bassa temperatura ma elevato tempo di permanenza.



Uno spruzzo di metallo fuso è per ovvie ragioni incandescente e quindi, se entra in contatto con un materiale infiammabile, ad esempio un tessuto, può causare l'ignizione di tale materiale dando eventualmente origine alla sua combustione. Inoltre, il calore del metallo può trasferirsi attraverso il materiale e raggiungere ciò che si trova al disotto, con ovvie conseguenze potenzialmente pericolose. Da qui deriva la necessità di valutare il comportamento dei materiali tessili a seguito di contatto con spruzzi di metallo fuso. Naturalmente, anche in questo caso, la scelta di sottoporre un materiale alle prove progettate per simulare tali situazioni dipende dall'utilizzo finale del materiale in oggetto. Se ad esempio tale materiale è destinato alla produzione di tessile da arredamento (tendaggi, rivestimenti, imbottiture) o di abbigliamento da notte per bambini difficilmente sarà considerata necessaria l'esecuzione di prove che prevedono l'esposizione a spruzzi di metallo fuso.

Effetto termico dell'arco elettrico

Non molte persone, al di fuori della ristretta cerchia degli addetti ai lavori, conoscono il fenomeno noto come arco elettrico. Quest'ultimo si verifica durante le operazioni di apertura e chiusura di un circuito elettrico, nelle fasi iniziali delle quali la distanza tra gli elettrodi può non essere sufficiente a garantire la rigidità dielettrica necessaria per l'interruzione della circolazione della corrente. Questo causa la perforazione del dielettrico, cioè l'aria, che diventa così conduttrice. La ionizzazione dei gas dell'aria (dovuta agli urti tra ioni preesistenti, accelerati dal campo elettrico, e specie neutre) causa la formazione di plasma ad alta temperatura (siamo nell'ordine della migliaia di gradi Celsius) e questo spiega il rischio termico associato al fenomeno dell'arco elettrico, oltre a quello dovuto alla corrente elettrica (folgorazione) e all'onda d'urto a seguito della violenta espansione dell'aria rapidamente riscaldata (scoppio dell'arco). Bisogna tuttavia specificare che la generazione di un arco elettrico si può riscontrare solo quando le correnti elettriche in gioco sono molto elevate.



Il fatto che il fenomeno dell'arco elettrico comprenda anche una componente termica, caratterizzata in questo caso da alta temperatura (fino a 13000 °C) e breve tempo di permanenza (< 1 s), lo rende a ragion veduta membro delle possibili fonti di rischio legate a calore e fuoco. Se si pensa all'abbigliamento protettivo dedicato ad operatori elettrotecnici, e quindi potenzialmente esposti a fenomeni di arco elettrico, un'importante caratteristica che il materiale deve possedere è quella di proteggere l'utilizzatore dall'elevato calore generato

dall'arco ma anche di non subire ignizione a seguito proprio dell'intenso riscaldamento a cui è sottoposto. Ovviamente, al di fuori della nicchia professionale rappresentata da quegli operatori destinati ad attività su impianti ad alta tensione, l'esecuzione di prove di resistenza del materiale tessile all'effetto termico dell'arco elettrico non si rendono necessarie, venendo a mancare lo scenario di rischio correlato.

Altre fonti di calore

Esiste una grande varietà di situazioni, sia domestiche che professionali, in cui si può essere esposti a calore che è emesso da fonti che non sono né una fiamma, né spruzzi di metallo fuso, né un arco elettrico.

Si può ad esempio pensare ad un operatore professionale che si trovi, volontariamente o accidentalmente, a distanza ravvicinata o a contatto con un materiale o un oggetto ad elevata temperatura o comunque che emette calore. Se l'operatore sta indossando abbigliamento protettivo, il tessuto con cui tale abbigliamento è prodotto dovrà essere in grado di proteggerlo dal calore emesso dal materiale/oggetto incandescente. Allo stesso modo, il tessuto non dovrà essere suscettibile di ignizione a seguito dell'esposizione (che può essere a contatto o meno) alla fonte di calore.

Anche in ambito domestico può accadere che un tessile si trovi ad entrare in contatto con una sorgente di calore o di ignizione diversa dalla fiamma vera e propria. L'esempio più comune è quello del famigerata sigaretta accesa. Uno scenario di rischio non così improbabile è quello che ritrae la caduta di una sigaretta accesa su un divano, un tendaggio o un tappeto. La brace di una sigaretta brucia a 800-900°C e rappresenta quindi un'ottima fonte di potenziale innesco di materiale infiammabile.



Come nei casi precedenti, la scelta di utilizzare un metodo di prova che preveda l'utilizzo di una sigaretta accesa piuttosto che un pannello radiante o una stufa, dipenderà dall'utilizzo previsto per il materiale sottoposto a prova.

IMPATTO DEL REACH SUI PRODOTTI CHIMICI UTILIZZATI PER IL RITARDO DI FIAMMA

Federchimica, Direzione Centrale Tecnico Scientifica - AISPEC, Milano

I prodotti utilizzati per il ritardo di fiamma sono sostanze chimiche utilizzate prevalentemente in miscela. L'importanza dei ritardanti di fiamma risiede nel loro impiego per il raggiungimento della conformità a test al fuoco più o meno severi e stringenti necessaria per l'uso di materiali di vario genere, tipo plastico, tessile, etc., in ogni settore della vita quotidiana, dai mobili, ai tessuti, ai materiali per edilizia, ai materiali elettrici ed elettronici e così via.

Ogni tipologia di materiale richiede una diversa additivazione di antifiamma a seconda della normativa applicata al settore di riferimento.

Ai ritardanti di fiamma, in quanto sostanze chimiche usate tal quali o in miscela, si applicano tutte le normative di sicurezza dei prodotti che prevedono disposizioni specifiche per la loro produzione, immissione sul mercato e utilizzo.

Nei panorama europeo e nazionale, lo strumento principale che ricomprende tali disposizioni è il regolamento concernente la Registrazione, la Valutazione, l'Autorizzazione e la Restrizione delle sostanze chimiche, più noto con l'acronimo REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). Il REACH è arrivato, alla fine di un lungo percorso, all'adozione il 18 dicembre 2006 come Regolamento CE n. 1907/2006.

Il Regolamento modifica e riunisce in un solo testo legislativo circa 40 norme europee relative alle sostanze chimiche, in particolare alcune disposizioni delle normative pre-vigenti, concernenti la notifica delle sostanze, l'emissione delle schede di sicurezza, la limitazione e l'uso di sostanze chimiche per motivi di salute e sicurezza.

L'obiettivo primario del legislatore è quello di assicurare un maggiore livello di protezione della salute umana e dell'ambiente e di promuovere l'adozione di metodi alternativi per la valutazione dei pericoli che le sostanze comportano, lasciando impregiudicata l'applicazione della normativa in tema di concorrenza e assicurando un approccio non discriminante per le PMI.

Il Regolamento stabilisce disposizioni che si applicano alla fabbricazione, all'immissione sul mercato o all'uso di sostanze, in quanto tali o in quanto componenti di preparati (termine ora sostituito dal sinonimo "miscele") o articoli e all'immissione sul mercato di miscele. Tutto ciò viene realizzato invertendo l'onere della prova: ora sono i produttori o gli importatori a dover dimostrare, tramite, essenzialmente, l'atto di registrazione che la commercializzazione dei loro prodotti chimici può avvenire senza pericolo per la salute umana e l'ambiente, mentre precedentemente erano le autorità pubbliche ad agire, in caso valutassero preoccupante l'utilizzo di un determinato prodotto, con la conseguente emanazione di atti legislativi.

I ritardanti di fiamma rientrano appieno nel campo di applicazione di questo Regolamento. Pertanto i produttori e gli utilizzatori di tali sostanze devono sottostare a specifici obblighi dettati dal REACH. Il Regolamento prevede, infatti, un obbligo generale che impone a qualsiasi fabbricante o importatore di una sostanza in quanto tale o in quanto componente di uno o più miscele in quantitativi pari o superiori a 1 tonnellata l'anno (per entità legale) di presentare una domanda di *Registrazione* all'Agenzia per i prodotti chimici che ha sede a Helsinki.

Infatti, dal 1° giugno 2008 è in vigore il principio "no data no market": se una sostanza fabbricata e/o importata da extra-UE (in quantitativi pari o superiori a 1 ton/a) non è prima registrata non potrà essere immessa sul mercato e utilizzata.

In deroga a questa disposizione, per alcune tipologie di sostanze (es. le sostanze "esistenti" elencate nell'inventario europeo EINECS), è previsto un regime transitorio che dispone, previa pre-registrazione, la registrazione entro il 1° dicembre 2010 per le sostanze prodotte e/o importate in quantitativi pari o superiori a 1000 ton/a, le sostanze CMR (cancerogene, mutagene e tossiche per la riproduzione) di categoria 1 e 2 (così classificate secondo la Direttiva 67/548/CEE e s.m.i.) prodotte e/o importate in quantitativi pari o superiori a 1 ton/a e le sostanze classificate come R50/53 (così classificate secondo la Direttiva 67/548/CEE e s.m.i.)

prodotte e/o importate in quantitativi pari o superiori a 100 ton/a.

La registrazione entro il 1° giugno 2013 per le sostanze prodotte e/o importate in quantitativi tra 100 e 1000 ton/a; la registrazione entro il 1° giugno 2018 per le sostanze prodotte e/o importate in quantitativi tra 1 e 100 ton/a.

Per registrare è necessario fornire una fascicolo tecnico contenente una serie di informazioni in merito alle caratteristiche intrinseche della sostanza, alla fabbricazione e all'uso della stessa, alla sua classificazione e etichettatura e alle istruzioni sulla sicurezza d'uso, in numero crescente in funzione di quantità e pericolosità del prodotto.

Per tutte le sostanze soggette a registrazione in quantitativi pari o superiori a 10 ton/a per dichiarante, deve essere, inoltre, fornita una relazione sulla sicurezza chimica (CSR), comprendente, se del caso, gli scenari di esposizione per ogni uso identificato delle stesse, realizzata in base a precise disposizioni indicate in un allegato dello stesso regolamento.

Tali informazioni andranno poi riportate in Scheda Dati Sicurezza (SDS), non solo nelle sezioni specifiche ma anche riassunte in un documento che dovrà essere allegato alle stesse. La SDS assumerà così un formato definito "esteso" (*e-SDS*).

E' quindi opportuno ricordare, per i criteri sopra esposti, che gli utilizzatori di prodotti antifiamma devono per lo meno accertarsi se il prodotto a loro fornito è soggetto a registrazione REACH e se i loro fornitori comunitari, o loro stessi se importano senza tramite da paesi extra-UE, hanno pre-registrato o registrato la/e sostanza/e di interesse e, in questo ultimo caso, se il loro uso è stato identificato. In caso contrario il prodotto potrebbe non essere più utilizzabile o addirittura disponibile sul mercato.

Altra novità importante introdotta dal Regolamento REACH è che alcune sostanze di particolare pericolosità, le cosiddette "SVHC" (Substance of Very High Concern), potranno essere prodotte e commercializzate sul territorio europeo solo dopo aver ottenuto un'Autorizzazione che verrà rilasciata solo qualora venga dimostrata l'impossibilità di sostituire la sostanza in questione e assicurando le migliori condizioni di controllo e di limitazione dell'esposizione.

Queste sostanze soggette ad autorizzazione vengono inserite in un allegato del regolamento (allegato XIV) attraverso una procedura, di competenza della Commissione, piuttosto complessa in quanto dovrà tener conto non solo di parecchi fattori tecnici e scientifici, ma anche di carattere socio-economico, che passa attraverso la definizione di una lista di sostanze candidate (*la cosiddetta "candidate list"*) e una procedura di "prioritizzazione". Per le sostanze elencate in tale lista, vi sono obblighi specifici di comunicarne la loro presenza se pari o superiore allo 0.1% peso/peso nei prodotti che si immettono sul mercato, ma nessun specifico divieto di utilizzo che, eventualmente, verrà applicato alle sole sostanze dell'allegato XIV per le quali non sarà concessa l'autorizzazione all'uso.

Alle disposizioni "generali" che riguardano tutte le sostanze, classificate come pericolose e non, quindi, si affiancano disposizioni specifiche per taluni prodotti.

A tal proposito è il caso qui di riportare che nella famiglia degli antifiamma, tra le 14 sostanze attualmente contenute nell'allegato XIV e per le quali è già scattata ufficialmente la procedura di Autorizzazione, vi è l'HBCDD (esabromociclododecano), un prodotto antifiamma per il quale, se non verrà concessa alcuna autorizzazione all'uso, è prevista la "messa al bando" al più tardi il 21 luglio 2015. Per contestualizzare, l'attuale stato dell'arte vede l'esabromociclododecano come il ritardante di fiamma universalmente utilizzato nei pannelli di polistirolo per isolamento.

E' bene poi ricordare che vi è anche un'altra disposizione del REACH che potrebbe avere un impatto importante sui prodotti di interesse che è la *Restrizione all'uso di sostanze*. Tale procedura, che si contrappone a quella di Autorizzazione, permette l'uso dei prodotti con alcune eccezioni specifiche (es. l'immissione sul mercato di sostanze o miscele destinate al consumo, contenenti sostanze CMR al di sopra di determinate concentrazioni).

Appare evidente, quindi, come il Regolamento REACH impatta profondamente non solo sui produttori di sostanze in quanto tali, ma anche sui formulatori di miscele o comunque su chi utilizza le sostanze e i prodotti che le contengono nel corso delle proprie attività, compresi gli utilizzatori di prodotti antinfiamma.

L'utilizzatore di prodotti chimici viene identificato nel REACH con il nome di "*Downstream User*" cioè utilizzatore a valle. In ogni caso, ancorché stabilito che l'Impresa è solo un utilizzatore nel regolamento REACH, si possono individuare azioni specifiche per questa tipologia di impresa.

Il REACH prevede, infatti, uno scambio di informazioni "*up and down*" tra le parti della catena produttiva (dal produttore all'utilizzatore finale e viceversa). Gli utilizzatori a valle diventano, quindi, parte attiva nell'applicazione pratica del nuovo sistema. In particolare gli utilizzatori a valle dovranno collaborare al processo di valutazione del rischio delle sostanze attraverso lo scambio di una serie di informazioni necessarie alla definizione della stessa.

L'utilizzatore dovrebbe informare il fabbricante/fornitore degli usi delle sostanze affinché diventino gli usi identificati, anche ai fini della compilazione della SDS, e delle modalità di impiego della sostanza anche all'interno dei propri cicli produttivi (es. come la sostanza viene manipolata, utilizzata, quali sono i sistemi di controllo delle emissioni in aria, acqua, rifiuti) in quanto, la valutazione del rischio nell'ambito dell'ambiente di lavoro e dell'ambiente in senso lato sono parte integrante delle attività REACH.

Al termine di tale processo, l'utilizzatore a valle riceverà dai propri fornitori una SDS della sostanza/miscela che conterrà in allegato gli scenari di esposizione per gli usi identificati, il numero di registrazione della sostanza, se disponibile e pertinente, e l'eventuale comunicazione che la sostanza ha ottenuto un'Autorizzazione o è soggetta a una Restrizione.

Nel caso gli usi non siano compresi tra quelli forniti dal produttore/importatore, gli utilizzatori dovranno effettuare una loro valutazione della sicurezza chimica (CSA) e predisporre una loro relazione sulla sicurezza chimica (CSR), con alcune eccezioni che, ad esempio, conterrà le modalità di uso di quella sostanza nell'ambito dell'industria del settore specifico, i valori di emissione e di concentrazione nell'ambiente di lavoro, una valutazione del rischio.

Appare quindi assolutamente auspicabile e necessario iniziare, se non ancor intrapreso, un percorso comune tra produttori e utilizzatori nella definizione appunto degli usi e dei contestuali scenari di esposizione che il REACH richiede di definire nei dettagli, per continuare a poter utilizzare le sostanze per gli usi di interesse.

Il REACH, infatti, è, come accennato, una norma molto complessa e pertanto va affrontata non solo in modo accurato ma soprattutto con un approccio condiviso.

LA COMBUSTIONE DEI SUBSTRATI TESSILI E IL MECCANISMO D'AZIONE DEI COMPOSTI RITARDANTI DI FIAMMA

A. Gigli¹, G. Freddi², G. Rosace³

¹ Alessandro Gigli, Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica, Milano

² Giuliano Freddi, INNOVHUB - Stazioni Sperimentali per l'Industria, Divisione Stazione Sperimentale per la Seta, Milano

³ Giuseppe Rosace, Università degli Studi di Bergamo

Il processo di combustione

Tutti i materiali organici e alcuni inorganici, persino l'acciaio, trovandosi in determinate condizioni bruciano o fondono. La forma macroscopica di un fenomeno di combustione, "l'incendio", è la più semplice da descrivere. Un incendio subisce nel tempo una evoluzione caratterizzabile con parametri quali l'innalzamento della temperatura o lo sviluppo di calore o la produzione di fumi. Nella prima fase dell'incendio c'è l'innescò del materiale combustibile da parte di una sorgente di ignizione. Dopo un primo stadio lento del processo si arriva al punto in cui il calore radiante liberato e l'aumento della temperatura sono così elevati da provocare la decomposizione di tutti i materiali presenti con notevole sviluppo di miscele di gas infiammabili. L'ignizione di questi gas provoca un aumento della velocità di propagazione del processo tale che le fiamme si propagano molto rapidamente in tutta l'area circostante con addirittura fenomeni di esplosioni. Si è raggiunto il punto di flash-over, cioè l'incendio diventa generalizzato. Nella fase successiva, durante la quale l'incendio è in pieno sviluppo, il processo si autoalimenta e la temperatura raggiunge un plateau. La terza ed ultima fase corrisponde allo spegnimento dell'incendio, ed è caratterizzata da un processo più o meno lento in funzione delle dimensioni dell'incendio e delle condizioni di ventilazione degli ambienti.

L'infiammabilità dei materiali polimerici ne limita l'applicazione in numerosi settori di impiego in cui il rischio di incendio (probabilità che l'incendio si verifichi) o la sua pericolosità (conseguenze che esso può avere) sono di qualche rilievo quali i trasporti, l'edilizia, il settore elettrico ed elettronico, ecc. Il termine "infiammabilità" nel caso dei polimeri non ha un significato scientifico preciso perché non è misurabile mediante un singolo parametro come avviene ad esempio nel caso dei gas in cui si usano a questo scopo i limiti di infiammabilità. Il comportamento dei polimeri alla combustione dipende, infatti, sia da fattori intrinseci quali la loro composizione chimica, la struttura morfologica, sia da fattori esterni quali forma e dimensioni del manufatto, velocità dell'aria, flusso di calore al quale il materiale è esposto, ecc. I materiali polimerici organici sintetici e naturali possono iniziare o propagare gli incendi perché, per effetto del calore, essi si decompongono con la formazione di composti volatili combustibili.

La combustione è un processo esotermico (genera calore verso l'esterno) che, per il suo svolgimento, necessita della contestuale presenza di tre componenti: combustibile, ossigeno ed energia.

Per fare in modo che la combustione si inneschi sono invece necessari due requisiti:

- 1) **stechiometrico**: le quantità di combustibile e di comburente devono essere presenti in un giusto rapporto
- 2) **energetico**: deve essere fornita al sistema l'energia sufficiente per superare l'energia di attivazione del processo di combustione. Questa energia può essere data fornendo calore fino ad una certa temperatura detta di autoaccensione, oppure per riscaldamento di una parte della miscela al di sopra della temperatura di autoaccensione tramite una sorgente di innescò esterna costituita da una fiamma o da un arco elettrico.

Quando la combustione avviene senza controllo, il processo si catalizza e continua fino a che uno dei tre elementi fondamentali si è estinto (ossigeno, calore o materiale combustibile). Il processo che coinvolge combustibile, ossigeno ed energia è molto complesso e le componenti sono influenzate in modo significativo da parametri esterni (ventilazione, flusso di calore, temperatura), tanto che è praticamente impossibile descrivere quantitativamente un incendio o fare serie previsioni sul suo sviluppo.

In generale si può affermare che:

- l'**energia** può essere trasferita al combustibile attraverso irraggiamento, scintilla o fiamma. L'intensità e la durata della sorgente di ignizione, la distanza della sorgente dal materiale combustibile sono di importanza fondamentale per la propagazione di un incendio;
- l'**ossigeno** è necessario per far avvenire le reazioni chimiche di ossidazione del combustibile e deve essere presente in quantità sufficiente nell'ambiente dove si sviluppa il fuoco;
- il **combustibile** influenza il modo di sviluppo della combustione in funzione delle sue caratteristiche:
 - a) **intrinseche**, quali la struttura chimica, la morfologia e le proprietà chimico-fisiche (ignizione e punto di incendio, conduttività termica, calore di combustione, calore specifico, ecc.)
 - b) **estrinseche**, quali le caratteristiche della superficie, la geometria e le dimensioni del substrato

Il processo di combustione può essere suddiviso a sua volta in:

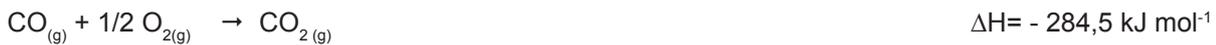
1. combustione incandescente (glowing)
2. combustione con bagliore residuo (afterglow)
3. combustione senza fiamma (smouldering)

Nel processo di combustione incandescente si osserva una rapida combustione dei residui carboniosi accompagnata da un fenomeno di incandescenza visibile. La combustione con bagliore residuo, invece, è un particolare tipo di combustione incandescente dove il combustibile non è altro che il residuo carbonioso formatosi durante o dopo la combustione con fiamma. L'ultimo tipo di combustione, quella senza fiamma, è leggermente differente dalle precedenti in quanto è un processo di combustione primario nel quale la formazione del residuo carbonioso e la sua ossidazione si realizzano a circa 500-530°C in due fasi successive, connesse l'una all'altra. Il sodio, il potassio, il calcio, il magnesio e molti altri metalli di transizione come in particolare il manganese ed il ferro sono conosciuti per essere acceleratori dei processi glowing e smouldering. Gli ossidi metallici catalizzano l'ossidazione del carbonio cosicché la temperatura di accensione risulta essere più bassa provocando un processo di combustione più rapido. L'ossidazione del carbonio è mostrata nella reazione sottostante:



Come è possibile vedere la prima reazione implica la produzione di 110.45 kJ mol⁻¹ mentre la seconda di 349.45 kJ mol⁻¹; il rilascio addizionale di 284.5 kJ mol⁻¹ che si osserva nella seconda reazione contribuisce a promuovere l'auto mantenimento della combustione incandescente.

Nella prima reazione l'energia liberata è considerevolmente bassa e insufficiente per provocare l'ossidazione del carbonio. Una volta che la sorgente di ignizione è rimossa, i processi glowing e smouldering accelerano la formazione di CO e inibiscono la formazione di CO₂ direttamente dal carbonio o, in altri casi, dall'ossidazione di CO a CO₂:



Una caratteristica che distingue una combustione senza fiamma da una incandescente è che la prima può procedere anche in un materiale che non ha subito la trasformazione a residuo carbonioso. Quella incandescente invece è spesso osservata nei materiali che presentano alti rapporti tra peso e superficie, come per esempio tessuti di cotone, carta, segatura e così via.

I materiali polimerici organici sintetici e naturali possono iniziare o propagare gli incendi perché, per effetto del calore, essi si decompongono con la formazione di composti volatili combustibili. Alla luce di quanto detto, è possibile rappresentare il processo di combustione dei polimeri come da schema in Figura 1.

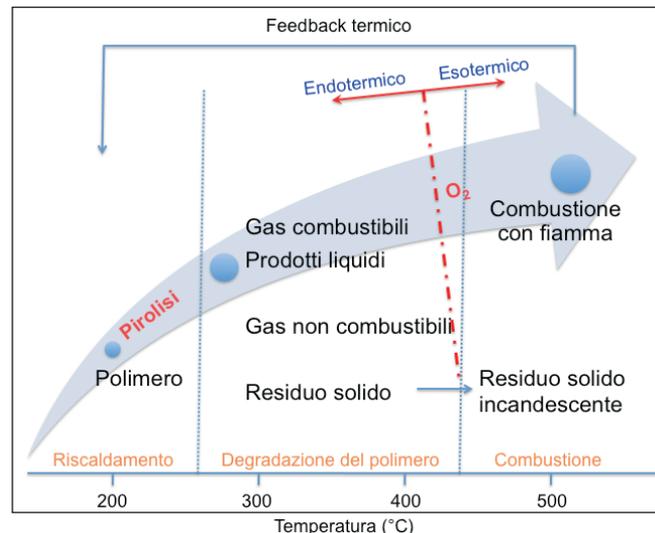


Figura 1: Rappresentazione schematica del processo di combustione dei polimeri

La combustione inizia quando i prodotti volatili generati dal calore fornito al polimero dalla sorgente d'innesco, mescolandosi con l'aria, raggiungono, in concentrazione, l'intervallo dei limiti d'infiammabilità e superano, in temperatura, quella d'accensione. La combustione procede poi fino a consumare completamente il materiale se il calore trasmesso dalla fiamma al polimero è sufficiente a mantenere la sua velocità di degradazione termica al di sopra del valore minimo richiesto per l'alimentazione della fiamma stessa. In caso contrario, la fiamma si spegne poco dopo l'accensione. Nei casi in cui il calore fornito dalla sorgente d'innesco si esaurisca oppure sia trascurabile rispetto a quello trasmesso al polimero nel ciclo di combustione, questo diventa un processo autoalimentato se i requisiti termici necessari per sostenerlo sono soddisfatti dal calore svolto dalle

reazioni di termoossidazione che avvengono nella fase gas nella fiamma o nella fase condensata nel materiale. L'estensione della fiamma è legata al calore di combustione del polimero: più alto è tale calore, maggiore sarà la quantità di calore liberato dalla fiamma per sostenere il ciclo di combustione (Figura 2)

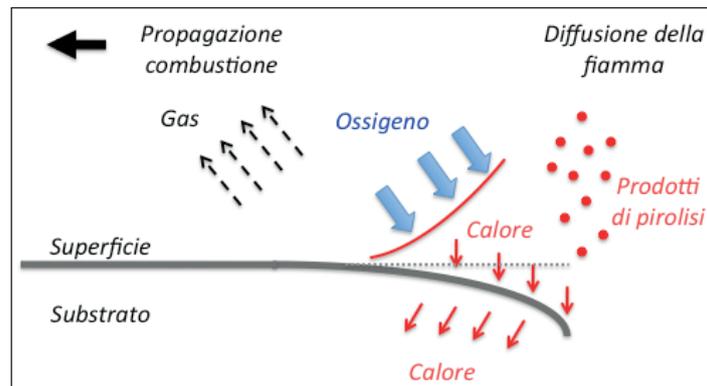


Figura 2: Diffusione della fiamma durante la combustione

La combustione è il risultato di quattro stadi di reazioni:

Fase di riscaldamento

Una fonte di accensione esterna fa aumentare la temperatura del materiale ad un livello dipendente dall'intensità termica della fonte di accensione e dalle proprietà termiche del materiale, come la conducibilità termica, il calore specifico, il calore latente di fusione e di vaporizzazione. La temperatura del materiale aumenta finché si raggiunge la sua temperatura di decomposizione. Questa temperatura varia - secondo i polimeri - da 180 a 500°C e oltre (Tabella 1).

Fase di decomposizione (pirolisi)

Una volta che il materiale è stato scaldato sufficientemente, le sue proprietà originali cominciano ad alterarsi e i legami più deboli si rompono. Prodotti combustibili gassosi possono formarsi con un tasso dipendente da fattori come l'intensità di calore esterno, la temperatura richiesta per la decomposizione iniziale e la velocità di decomposizione. Il polimero si decompone in prodotti volatili a basso peso molecolare: essendo costituiti da catene di atomi di carbonio i prodotti di decomposizione sono prevalentemente costituiti da idrocarburi leggeri e da composti ossigenati del carbonio (tutti facilmente combustibili). In molti casi la decomposizione dei polimeri produce anche un residuo solido carbonioso; questo è considerato un fatto positivo in quanto il residuo solido ritarda il contatto tra l'aria e i prodotti gassosi di decomposizione e rallenta la trasmissione del calore alla massa del polimero.

Fase di accensione

La concentrazione di gas infiammabili aumenta fino a raggiungere un livello oltre il quale la reazione di ossidazione può essere alimentata in presenza di una fonte di accensione. I parametri sono: il tipo di fonte di accensione (fiamma, scintilla o radiazione termica), le caratteristiche di autoaccensione del gas e la disponibilità di ossigeno. In presenza di sufficiente ossigeno e se la temperatura di una zona (anche ristretta) del materiale supera il punto di infiammabilità dei gas sviluppati durante la decomposizione si ha quindi la formazione localizzata di una fiamma. La capacità di autosostentamento dipende soprattutto dalla velocità di uscita dalla superficie dei gas di pirolisi che accelerano i fenomeni di decomposizione. Per ogni materiale esiste poi una temperatura di autoaccensione, che è quella temperatura alla quale i prodotti di decomposizione reagiscono spontaneamente con l'ossigeno atmosferico, provocando una reazione di ossidazione rapida caratterizzata dallo sviluppo di calore e dalla presenza di una elevata quantità di radicali liberi.

Fase di combustione e propagazione

Dopo l'accensione e la rimozione della fonte che l'ha generata, la combustione diverrà autopropagante se è generato e ritrasferito al materiale calore sufficiente in modo tale che possano continuare i processi di decomposizione. Alcune varianti sono: il tasso di calore prodotto, la posizione della fiamma rispetto alla superficie, il tasso di calore ritrasferito alla superficie e il tasso di decomposizione. E' quindi evidente che quando i polimeri sono riscaldati sopra certi valori di temperatura, dipendenti dalla loro struttura chimica, subiscono dei processi di degradazione termica che provocano la formazione di prodotti gassosi combustibili (prodotti primari di decomposizione) che sono i primi responsabili dell'infiammabilità dei materiali stessi. In altre parole se il calore di combustione è così alto da superare la quantità di calore dissipata all'esterno, la temperatura della massa in fase di combustione tenderà a crescere e farà salire anche la temperatura dei materiali adiacenti al primo focolaio di incendio; quando questa temperatura supera la temperatura di autoaccensione, l'incendio si propaga. Se la temperatura di autoaccensione è superata nello stesso momento da una massa considerevole di materiale, la propagazione avviene in modo istantaneo dando luogo al cosiddetto "flashover".

Materiali	Temperatura (°C)		
	inizio decomposizione	inflammabilità	autoaccensione
Cotone	210	230	250
Lana	200	200	/
Legno di pino		230	260
Poliammide (PA6)	300	420	450
Polietilene	340	340	350
Polipropilene	320	320	350
Polistirene	300	350	490
PVC	200	390	450
Teflon	500	530	560

Tabella 1: Temperature iniziali di decomposizione, di infiammabilità e di autoaccensione dei più comuni polimeri e di alcuni materiali naturali

Nel caso delle molecole organiche costituenti le fibre tessili, esse possono essere classificate come fusibili o infusibili: nel primo caso (fibre sintetiche in genere) si ha, anche solo localmente, fusione, evaporazione e reazione di combustione. Nel secondo caso (fibre naturali o artificiali) il materiale ricevendo energia nella fase di innesco non può fondere, ma si riscalda localmente fino a che l'energia ricevuta non è sufficiente a provocare la rottura di un certo numero di legami covalenti con distruzione della struttura (decomposizione termica o pirolisi) e formazione di prodotti volatili e residui carboniosi (Figura 3).

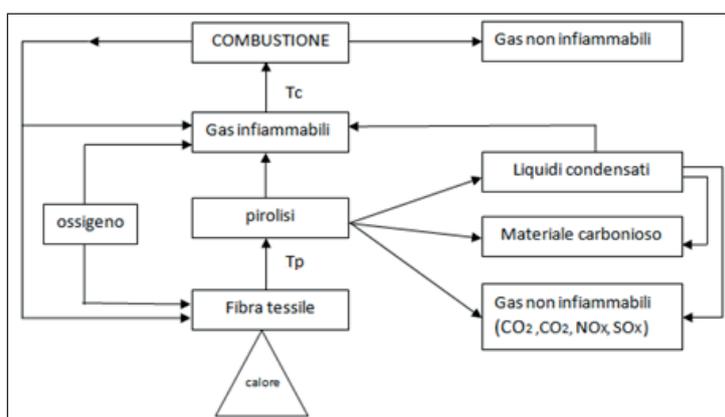


Figura 3: Ciclo di combustione delle fibre tessili

La maggior parte delle reazioni di combustione si svolge in fase gassosa, anche se il combustibile è solido o liquido in quanto, in questi due ultimi casi si verificano evaporazioni o reazioni di decomposizione con produzione di gas facilmente infiammabili. Nei confronti del calore la fibra, ad esempio il cotone, rimane inalterata fino ai 100-150°C, comincia ad ingiallire ed inizia a decomporsi per la degradazione della molecola di cellulosa tra 130 e 150°C, per decomporsi velocemente oltre i 200°C. Successivamente, la temperatura della fibra aumenta il suo valore fino a quando raggiunge la temperatura di pirolisi (Tp). A questa temperatura il polimero è sottoposto ad un processo chimico irreversibile di decomposizione in prodotti volatili a basso peso molecolare. Raggiunta la temperatura di combustione Tc i gas infiammabili prodotti si combinano con l'ossigeno e, con la presenza di calore, innescano tale processo, con liberazioni di gruppi radicali in grado di farla progredire. Queste reazioni sono altamente esotermiche e producono molto calore e luce (fiamma). Il calore generato dal processo di combustione fornisce energia termica necessaria per far continuare la pirolisi della fibra tessile; in tal modo si producono ulteriori gas infiammabili necessari al proseguimento della reazione. Il comportamento della fibra tessile alla combustione è determinato dalla velocità/quantità di calore rilasciata e dalla quantità di calore fornita.

Schematicamente è possibile rilevare:

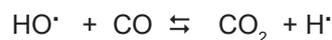
- 1) *un periodo d'innesco*: il materiale è a contatto con una sorgente di energia (fiamma diretta, mozzicone di sigaretta, resistenza elettrica incandescente, etc.) e si riscalda localmente (processo endotermico);
- 2) *sviluppo di gas o prodotti volatili idrocarburici a basso peso molecolare*: risultato della depolimerizzazione; il residuo solido, perdendo i prodotti volatili, si arricchisce di carbonio (e zolfo se presente) (processo endotermico);
- 3) *combustione dei gas*, in presenza di ossigeno con formazione di fiamma luminosa (processo esotermico). Anche il residuo carbonioso solido o catramoso liquido che si è contemporaneamente formato brucia senza fiamma, ma con un fenomeno luminoso di incandescenza;

4) *generazione del calore necessario alla propagazione della combustione, propagazione della fiamma fino all'esaurimento del combustibile.*

Conseguentemente, durante il processo di combustione, un tessuto appare coinvolto in maniera differenziata e sulla sua superficie si possono notare:

- a) aree in cui il substrato è ancora intatto
- b) zone sottoposte al calore emanato dalla combustione e che quindi iniziano a decomporsi e carbonizzare
- c) un'area nella quale si avvia la combustione dei gas sviluppati;
- d) una zona costituita dalle materie carboniose incandescenti ma prive di fiamma
- e) residui della combustione, senza effetti di incandescenza

In generale i meccanismi che entrano in gioco durante la combustione, anche nei casi più semplici, risultano talmente complessi da rendere impossibile l'esistenza di una sola teoria. Infatti, nel caso di combustione di materiali solidi bisogna tener conto oltre che delle reazioni eterogenee alla interfaccia gas-solido, anche delle diffusioni fisiche di reagenti e prodotti, nonché del bilancio termico. Comunque le reazioni sono di tipo radicalico, con formazione e reazione di specie instabili:



Come si può vedere, man mano che la reazione procede, si formano sempre più radicali con meccanismo di propagazione a catena. Mentre lo stadio di prima formazione di radicali è necessariamente endotermico (innesco), le successive stabilizzazioni e propagazioni sono complessivamente esotermiche; in particolare danno luogo a reazioni esotermiche i radicali H^{\cdot} e OH^{\cdot} .

Comportamento al fuoco delle principali fibre

I materiali fibrosi possono essere di natura inorganica, quindi non infiammabili, e di natura organica, come cotone, lana, fibre artificiali e sintetiche, che possono, invece, infiammarsi. In realtà, non tutti questi composti bruciano allo stesso modo, a causa delle loro caratteristiche chimiche (composizione), strutturali (orientamento) e morfologiche (forma e dimensioni). Da queste proprietà si determina la facilità di infiammabilità, la generazione di fiamma ed il diverso comportamento alla combustione ed il calore che può essere rilasciato. Importante è il rapporto esistente tra la massa e la superficie del materiale: tanto più è basso, tanto più facilmente e velocemente brucerà il materiale. Inoltre un tessuto pesante brucerà più lentamente di uno leggero, anche se realizzati con lo stesso materiale; infine, un tessuto battuto e liscio sarà meno soggetto a prendere fuoco rispetto ad uno particolarmente peloso. La "reazione al fuoco" di un materiale tessile ha, quindi, principalmente la funzione di valutare il grado di partecipazione all'incendio di un substrato al quale, a seguito di prove, viene attribuita una Classe di Reazione al Fuoco. Per i materiali quali moquettes, tende, parquet, ecc. le classi variano da 1 a 5 (all'aumentare del grado di partecipazione all'incendio) mentre i materiali incombustibili sono contraddistinti dalla classe "0". E' comunque chiaro che la classe di Reazione al Fuoco non è relativa al prodotto tal quale, ma è riferita al suo impiego e alla sua posa in opera. Ad esempio un tessuto può avere diversa "Classe" se impiegato come tendaggio o come rivestimento a parete ovvero se è posto in opera semplicemente appoggiato o, invece, incollato su supporto incombustibile. In tabella 2 sono riportati i rischi nei confronti della combustione dei substrati tessili destinati all'arredamento.

Un altro parametro da tenere in considerazione riguardo la capacità di ignizione delle fibre è la termoplasticità; infatti, i tessuti realizzati con fibre sintetiche termoplastiche, come ad esempio il poliestere, tendono a fondersi e a ritirarsi con piccole fiammelle, risultando più difficilmente infiammabili se posti in prossimità di fonti di ignizione. Al contrario, le fibre non termoplastiche ed alcune miste non fondono e quindi manifestano maggiore attitudine ad infiammarsi nelle stesse condizioni citate per il primo caso. Per quanto riguarda l'influenza della composizione chimica delle fibre sul loro comportamento alla fiamma, maggiore è la presenza di carbonio ed idrogeno, maggiore sarà la quantità di calore rilasciata dal materiale bruciando. Desiderando prevedere il comportamento di un materiale polimerico in un incendio si trovano ulteriori difficoltà dovute alla intrinseca scarsa riproducibilità tipica dell'incendio. Questi fatti hanno portato allo sviluppo di metodi per la valutazione dei polimeri in relazione al pericolo di incendio, in cui si misurano più parametri ritenuti rilevanti quali: facilità di accensione, velocità di propagazione della fiamma e di rilascio del calore, formazione di fumi tossici e oscuranti, ecc.

Tende e materiali sospesi	È l'applicazione più critica perché: <ul style="list-style-type: none"> • il calore sale verso l'alto • esposta all'aria da ambo i lati • soggetta a trasportare le fiamme • diffusa in tutti gli ambienti
Mobili imbottiti e materassi	Impiego molto critico (particolarmente per "bedding"), perché l'incendio è innescabile dalle fonti più banali.
Rivestimenti murali	Criticità dipendente da modalità di posa. Infatti: <ul style="list-style-type: none"> • per tessuti tesi la pericolosità è simile a quella dei tendaggi; • per tessuti incollati su supporti non combustibili la pericolosità è minore.
Pavimentazioni	È l'applicazione meno critica perché: <ul style="list-style-type: none"> • posizione orizzontale • incollata a supporti non combustibili; • in pratica non propaga l'incendio; • brucia lentamente, agevolando lo spegnimento.

Tabella 2: Possibili fonti di rischio incendio nelle varie applicazioni di tessuti per arredamento

Le condizioni di misura sono rigidamente definite allo scopo di fornire una classificazione relativa del comportamento dei materiali al fuoco. I metodi di prova su larga scala permettono di riprodurre condizioni simili a quelle degli incendi reali, ma sono costosi e richiedono impianti speciali. Per queste ragioni essi sono di solito usati per provare materiali già selezionati sulla base di prove a scala di laboratorio. Questi ultimi sono particolarmente utili per la ricerca e sviluppo di nuovi materiali perché richiedono piccole quantità di prodotti, ma la valutazione è effettuata in condizioni molto lontane da quelle reali dell'incendio. Fortunatamente, l'esperienza ha dimostrato che l'evoluzione dei metodi su piccola scala permette di ottenere un ragionevole accordo con i risultati ottenuti con i metodi su scala reale. Questo è particolarmente importante perché le normative sul pericolo di incendio dei materiali polimerici sono forzatamente basate su metodi di laboratorio che sono anche largamente impiegati per definire le loro specifiche tecniche a scopo commerciale.

I materiali fibrosi possono essere di natura inorganica, quindi non combustibili (amianto, vetro, ceramici), od organica (cotone, lane, fibre artificiali o sintetiche): la loro combustibilità, in prima approssimazione, è misurata in termini di quantità minima di ossigeno necessaria ad una fibra per bruciare. In questo senso l'indice di ossigeno (Oxygen Index, O.I. o Limiting Oxygen Index, L.O.I.) è la concentrazione percentuale minima di ossigeno, in volume, alla quale si ha combustione autoalimentata per 3 minuti in seguito ad accensione della punta del provino con una fiamma libera che è poi allontanata. Un materiale con O.I. > 21, che è il contenuto di ossigeno dell'aria, anche se innescato non dovrebbe dare combustione autoalimentata. Tuttavia, per prudenza dettata dalle differenze esistenti tra le condizioni della prova e quelle dell'incendio, si attribuisce, a titolo indicativo, la caratteristica di materiale ritardato alla fiamma a materiali con O.I. > 25. In tabella 3 sono riportati il comportamento al fuoco ed i valori di O.I. per i principali polimeri ad uso tessile. Il primo gruppo comprende fibre sia naturali che man made, di facile infiammabilità, caratterizzate da un indice L.O.I. intorno a 18 (cotone, acrilico, polipropilene, fibre cellulosiche). Altre fibre sintetiche hanno un L.O.I. intorno a 22 (poliammide, poliestere), e garantiscono un comportamento accettabile solamente nelle applicazioni meno critiche (pavimentazione, rivestimenti murali, ecc.).

In questo gruppo la lana è l'unica fibra che, con un valore intorno a 25, si può quasi definire una *flame retardant* naturale. Esistono poi le fibre *man-made*, caratterizzate da valori L.O.I. compresi tra 28 e 31, che presentano un comportamento *flame retardant*. Sono quelle che hanno avuto la maggiore diffusione per la produzione di manufatti tessili, destinati agli utilizzi più diversi, in tutti i settori a rischio sottoposti alle specifiche normative sulla prevenzione incendi. Queste fibre, come la modacrilica, e altre contraddistinte dalla sigla FR grazie alla loro struttura molecolare ottenuta durante il processo di polimerizzazione, hanno il vantaggio di conferire ai tessuti proprietà ignifughe permanenti, esplicando un'azione di ritardo o di inibizione della fiamma.

Comportamento al fuoco	Materiale	L.O.I. (%)
Fibre che si innescano facilmente	Polipropilene	18
	Acrilico	19
	Cotone	20
	Poliammide	22
	Poliestere	22
Fibre con effetto fiamma ritardante	Lana	25
	Polipropilene FR	27
	Viscosa FR	28
	Cotone FR	28
	Poliestere FR	29
	Lana FR	31
	Modacrilico	31-34
Fibre resistenti al calore	Aramidiche	29-34
	Poliamidiche-immide	30-32
	Poliacrilato-reticolato	45
	Polibenzen-imidazolo	48
	Acrilici preossidati	50

Tabella 3: Comportamento al fuoco e valori di indice di ossigeno (L.O.I.) per i principali polimeri ad uso tessile

Con queste fibre modificate sono realizzati i tessuti antifiama più diffusi e sviluppati sul mercato perché, a proprietà di reazione al fuoco adeguate, uniscono costi, doti di processabilità e qualità tessili ed estetiche adatte alla maggior parte delle esigenze espresse dal mercato. Un livello ancora superiore di L.O.I. (da oltre 30 a 50) caratterizza un terzo gruppo di fibre, quelle definite “resistenti al calore”, quali le fibre di carbonio, le meta e para aramidiche e altre costituite da polimeri a nuclei aromatici o ciclici condensati. I prodotti tessili con esse realizzati, nella combustione, tendono a carbonizzare e non emettono gas infiammabili. Sono le materie prime per manufatti tecnici di costo elevato, che richiedono particolari accorgimenti per la produzione e la trasformazione: di conseguenza il loro impiego, per altro in significativa crescita, è riservato a settori specifici, che sono disposti a pagare il prezzo di prestazioni superiori, frutto dell’alta tecnologia delle fibre *man-made*. I valori di indice di ossigeno possono essere valutati, per sviluppare ipotesi e comprendere i probabili effetti nell’impiego dei substrati tessili, per articoli che necessitino di una qualche protezione alla fiamma. Tuttavia non sono sufficienti per comprendere totalmente il comportamento alla combustione dei polimeri durante le cui fasi, come già detto, intervengono numerosi parametri. Per le più comuni fibre tessili sono riportati, in Tabella 4, alcune indicazioni di interesse circa i rispettivi punti di fusione e le temperature di accensione.

Cotone: è una fibra naturale costituita da cellulosa. Se soggetta a riscaldamento, il substrato cellulosico si riscalda per poi iniziare, sopra i 250°C, il processo di decomposizione (pirólisi) del polimero con conseguente formazione di prodotti gassosi infiammabili. A 300°C inizia la degradazione della cellulosa con formazione di gas e vapori infiammabili che si accendono verso i 350°C. Da questo punto in poi la reazione diventa fortemente esotermica e la combustione prosegue da sola fino a completa calcinazione purché l’apporto di ossigeno sia sufficiente. In Figura 4 sono illustrate graficamente le diverse fasi esposte.

FIBRA	INDICE L.O.I. (%)	PUNTO DI FUSIONE (°C)	TEMP. DI ACCENSIONE (°C)	TEMP. DI AUTO ACCENSIONE (°C)
Acrilica	19	220-255	> 250	460-550
Cotone	20	/	340-360	400-430
Lana	25	/	570-600	500-600
Nylon 6	22	215-220	450	450-550
Poliestere	22	250-260	480	450-550
Polipropilene	18	158-168	550	510-570

Tabella 4: valori d'interesse per la combustione delle fibre

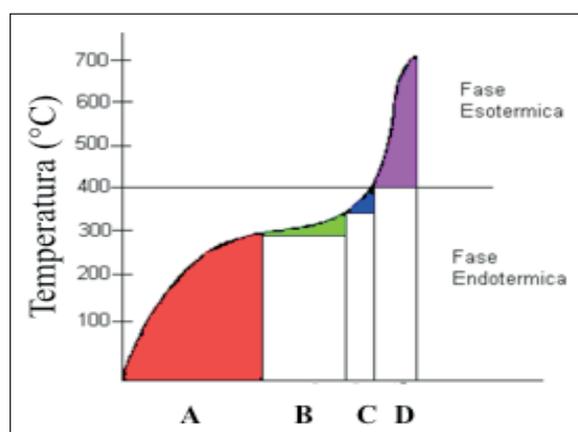


Figura 4: Cinetica di combustione della cellulosa (A= riscaldamento; B= Decomposizione/Pirolisi; C= Ignizione; D= combustione)

Acrilica:

Per fibra acrilica si intende una fibra composta di macromolecole lineari che presentano nella catena almeno l'85% in massa di unità acrilonitriliche, cui si aggiungono generalmente percentuali idonee di un comonomero, la cui funzione è quella di impartire alla fibra caratteristiche tessili. Quando il contenuto di acrilonitrile è compreso tra il 35 e l'85%, considerando la % restante costituita da comonomeri ritardanti di fiamma, la fibra è denominata "modacrilica" con caratteristiche intrinsecamente flame retardant (L.O.I. = 31-34%). La fibra acrilica si inizia a decomporre oltre i 200°C, provocando il rilascio dei prodotti volatili di pirolisi, fino al raggiungimento della temperatura di ignizione che avvia le fasi finali della combustione, senza fenomeni di fusione.

Aramidiche: si tratta di poliammidi aromatiche con una struttura macromolecolare lineare costituita da anelli aromatici e da gruppi ammidici, l'85% almeno dei quali collegati a due anelli aromatici. Sono ottenuti dalla polimerizzazione di diammine e acidi bicarbossilici, il più comune dei quali è l'acido ftalico. Oltre che per le proprietà ignifughe, sono molto adatte per usi speciali che richiedono una grande resistenza meccanica (sono usate come strutture interne di rinforzo degli aeromobili, nei giubbetti antiproiettili, in indumenti protettivi/antitaglio, ecc...).

Lana: è l'unica fibra naturale che, con un valore %L.O.I. intorno a 25, si può quasi definire flame retardant.

Poliestere e Poliammide: sono fibre con una relativa grande differenza tra il punto di fusione (Poliestere= 255°C; Poliammide= 215-220°C) e la temperatura di ignizione (Poliestere= 480°C; Poliammide= 450°C). Entrambe le fibre tendono a restringersi a contatto con la fiamma. Il materiale fuso può formare delle gocce, andando così a evitare l'ignizione ma creando condizioni estremamente pericolose per l'epidermide. Inoltre, le stesse gocce possono comportarsi come una seconda sorgente di ignizione, causando un più rapido sviluppo del fuoco. Questa situazione può essere favorita dalla presenza di finissaggi chimici e coloranti che possono influenzare il fenomeno fusione-combustione delle fibre fino a condurre ad una più facile ignizione.

Polipropilene: la natura termoplastica ed un'ampia differenza tra il punto di fusione e la temperatura di ignizione dovrebbero costituire una barriera alla combustione. Tuttavia, il processo di decomposizione termica in presenza di ossigeno comincia ad una temperatura leggermente superiore al punto di fusione e così posiziona il polipropilene fra le fibre più facilmente infiammabili insieme al cotone, all'acetato e all'acrilica.

Gli effetti della combustione

Ai fini della sicurezza, gli effetti di una combustione hanno rilevanza sia sui materiali che sull'organismo umano. Gli effetti sui polimeri sono dovuti soprattutto al calore mentre i fattori che maggiormente contribuiscono agli effetti sull'uomo sono:

- a) riduzione dell'ossigeno respirabile: per concentrazioni di O_2 inferiori al 10% si osservano fenomeni di grave malessere che si aggravano fino a condurre, in pochi minuti, al decesso ($O_2 < 6\%$)
- b) ustioni da fiamma diretta: uno studio di Hoschke (1981), che prende in considerazione temperatura ed entità del flusso di calore, ha individuato tre aree di rischio (condizione normale, di rischio e di emergenza). In particolare, un'esposizione per 30 s a $180^\circ C$ può provocare danni all'epidermide, mentre un'esposizione per 15 s a un flusso di calore di $0,1 \text{ cal/cm}^2\cdot\text{s}$, causa un'ustione di secondo grado
- c) calore radiante: anche se non c'è contatto diretto con le fiamme, un ambiente a oltre $65^\circ C$ non consente la sopravvivenza; se la temperatura dell'aria supera i $150^\circ C$, la respirazione non è in alcun modo possibile, neppure attraverso filtri
- d) tossicità dei prodotti di combustione: in genere la riduzione dell'ossigeno respirabile o il surriscaldamento dell'ambiente raggiungono valori letali molto prima che la concentrazione di queste sostanze divenga significativa

Nella trattazione della combustione e dei processi legati agli antifiamma è però bene prestare particolare attenzione anche alla formazione dei fumi. A questo proposito, negli ultimi anni, sono state realizzate parecchie ricerche al fine di valutare i rischi presentati dai fumi di combustione provenienti da materiali infiammabili. Essi sono fonte di intralcio e di impedimento nella localizzazione delle vie di fuga in caso di incendio, poiché spesso sono molto densi e possono impedire la visuale e far perdere l'orientamento, intrappolando, così, le persone nel luogo dell'incendio. È opportuno notare che i requisiti di scarsa infiammabilità e di bassa produzione di fumo sono in linea di principio antitetici: infatti, poiché il fumo è il risultato di una combustione incompleta, in genere i materiali che non fanno fumo sono quelli che bruciano più facilmente. Viceversa, si riscontra spesso che i materiali più resistenti al calore sono proprio quelli che tendono a emettere più fumo; questo vale anche per le materie plastiche specialmente se contengono anelli aromatici nella loro struttura molecolare.

Inibizione della combustione

Non è possibile preparare un materiale organico completamente non combustibile che conservi le caratteristiche tipiche di facilità di fabbricazione, basso peso specifico e costo contenuto che caratterizzano i materiali polimerici. Utilizzando i cosiddetti ritardanti di fiamma è tuttavia possibile diminuire la facilità di innesco e/o la velocità di propagazione della combustione dei polimeri in modo da aumentare l'intervallo di tempo nel quale è possibile intervenire per estinguere l'incendio, che intercorre tra l'inizio dello stesso e il momento in cui esso diventa generalizzato. Circa la metà dei materiali polimerici attualmente prodotti richiedono un qualche livello di protezione dal pericolo di incendio. Per questo motivo i ritardanti di fiamma, tra gli additivi per polimeri, sono quelli che rappresentano il valore economico più elevato e sono in costante espansione per il continuo aggiornamento della normativa cogente che regola l'impiego dei materiali in applicazioni in cui possono svilupparsi incendi. Un prodotto ignifugante deve contrastare il processo di combustione e, nel caso più favorevole, interromperlo ricorrendo ad approcci basati su più meccanismi sinergici realizzati:

- in "**fase condensata**", sul substrato, in modo da influire sulla sua pirolisi, sullo sviluppo di gas non combustibili e sulla formazione delle intumescenze per ridurre il contatto con il comburente;
- in "**fase gassosa**", intervenendo nella combinazione tra i prodotti volatili combustibili e l'ossigeno, introducendo fattori di inibizione (radicali liberi).

Invece, relativamente alla classificazione delle fasi mediante le quali evolve l'incendio, è possibile individuare diversi momenti del processo di combustione durante i quali intervenire:

- ritardando la decomposizione del polimero
- ritardando l'accensione, cioè bloccando le reazioni chimiche di tipo radicalico che consentono la formazione della fiamma
- bloccando o ritardando la combustione, per esempio ostacolando il contatto dei gas combustibili con l'ossigeno atmosferico;
- ritardando la propagazione inserendo, per esempio, nel materiale delle sostanze che per riscaldamento diano luogo a reazioni chimiche endotermiche, abbassando così la temperatura della massa.

Il sistema più usato per ridurre il pericolo della combustione di materiali plastici o di fibre è quello di aggiungere

al materiale prodotti ignifuganti ad azione diversificata:

1) Mezzi ad azione fisica:

- sostanze che si decompongono ad una data temperatura, prima della temperatura di accensione, con assorbimento di calore (*raffreddamento*);
- sostanze che sviluppano gas inerti, diluendo l'ossigeno in prossimità del materiale (*uscire dai limiti dell'infiammabilità*);
- sostanze che ad una data temperatura fondono ricoprendo il materiale (*isolamento del comburente*).

2) Mezzi ad azione chimica:

- sostanze capaci di catturare i radicali rendendoli meno attivi oppure in grado di sostituire radicali meno attivi a quelli più attivi ed esotermici (*rallentamento e raffreddamento*);
- sostanze che possono accelerare talmente la decomposizione del polimero che questo praticamente "sfugge" alla fiamma (*fonde*);
- sostanze in grado di disidratare il polimero creando una struttura superficiale carboniosa mediante ciclizzazione e reticolazione di doppi legami (*rallentando la velocità di combustione*).

Tutti i prodotti elencati possono essere aggiunti al manufatto (additivi) o legati chimicamente alle macromolecole (reattivi).

Gli *additivi* sono incorporati nel polimero prima, durante o dopo il processo di polimerizzazione. Durante la fase di combinazione tra il polimero e l'additivo FR non avviene nessuna reazione chimica. Qualche additivo FR è volatile quindi, dato che tende ad abbandonare il materiale in cui si trova, la sua capacità di ritardare la fiamma è gradualmente persa. Il processo additivo avviene in uno dei seguenti modi:

- incorporando all'interno del polimero una o più molecole organiche, in grado di decomporsi tra i 180°C e i 250°C. A seguito della decomposizione termica si sviluppano gas incombustibili che diluiscono l'ossigeno indispensabile per la propagazione dell'incendio;
- aggiungendo nel sistema del polimero sostanze inorganiche; tali sostanze vanno ad aumentare la conducibilità termica del sistema e quindi abbassano il livello di decomposizione del suddetto polimero;
- includendo nel sistema del polimero molecole inerti in grado di formare uno strato vetroso attorno alla massa del polimero in grado di abbassare la diffusione dei gas tra la fase di condensazione e la fase gassosa.

I prodotti *reattivi* sono invece composti aggiunti nel processo di polimerizzazione, in modo da diventare parte integrante del polimero, non fuoriescono e non volatilizzano, cosicché la loro capacità di ritardare la fiamma è mantenuta costante nel tempo. Non hanno un effetto plastificante e non influenzano la stabilità termica del polimero stesso. Un polimero "integrato" con dei flame retardants reattivi è un nuovo composto chimico. Da tutto ciò si può dedurre che, a parità di temperatura, i prodotti che si ottengono dalla decomposizione di quest'ultimo sono diversi da quelli che si ottengono dal polimero base.

Flame retardant: classificazione e principi di funzionamento

La storia dei ritardanti di fiamma è antica come quella dell'umanità e la loro selezione o il rispettivo meccanismo di azione sono stati individuati essenzialmente su basi empiriche. E' possibile rintracciare informazioni su trattamenti ignifughi di materiali naturali riferite alle applicazioni di sali inorganici su legno, ad opera degli antichi Egizi. In secoli più recenti sono note applicazioni anche su tessili e carta. Un esempio è tratto dall'articolo pubblicato nel 1821 da Gay-Lussac, con il quale lo stesso discuteva le proprietà di una miscela di fosfato di ammonio, cloruro di ammonio e borace nel ridurre l'infiammabilità di tessuti in lino e juta destinati alle decorazioni teatrali. Negli ultimi anni lo sviluppo di flame retardant ha visto l'emergere di soluzioni estremamente interessanti. Ciò nonostante lo sviluppo delle proprietà ritardanti di fiamma di un tessile sono solo il primo passo verso la realizzazione di un manufatto resistente alla combustione. Se è, infatti, indispensabile che le proprietà antifiamma si debbano manifestare nella situazione eccezionale dell'incendio, è anche necessario che lo stesso manufatto, per tutto il ciclo di vita, assolva una funzione per la quale deve avere tutta una serie di caratteristiche non necessariamente legate al ritardo di fiamma. Oggigiorno i livelli qualitativi, funzionali ed estetici raggiunti dai materiali tessili ne permettono l'utilizzo nei settori più diversificati. In particolare gli ambiti nei quali sono maggiormente richiesti substrati tessili con proprietà flame retardant sono: l'abbigliamento (inteso sia come capo protettivo che come tessuto destinato all'infanzia), l'arredamento (comprendendo i tessuti dedicati all'arredamento e quelli utilizzati per parti strutturali e/o come isolanti) ed i trasporti (strutture e rivestimenti dei veicoli). In tutti i casi appena elencati i tessili, siano essi di origine naturale o chimica, sono i primi ad essere coinvolti negli incendi dato che mantengono comunque alto il livello di infiammabilità. La facilità nell'avviare processi di combustione, oltre alle caratteristiche delle rispettive matrici, sta nel fatto che sono spesso molto voluminosi tanto che, inglobando un'elevata quantità di aria, diventano particolarmente soggetti all'innesco ed alla propagazione della fiamma. Per la realizzazione delle proprietà antifiamma sui tessuti si possono utilizzare fibre intrinsecamente ignifughe o effettuare trattamenti di finissaggio ignifughi.

Il mercato mette a disposizione numerosi ritardanti di fiamma (FR) con principi di funzionamento molto diversificati. Il ruolo di tali prodotti è quello di interrompere il ciclo autoalimentato della combustione, riducendo la velocità dei processi coinvolti (chimici e/o fisici) che hanno luogo in almeno uno degli stadi che lo costituiscono. Indipendentemente dal meccanismo di azione, l'effetto ultimo richiesto ad un ritardante di fiamma è quello di ridurre la velocità di trasferimento del calore al polimero al di sotto del valore minimo richiesto per l'autoalimentazione della combustione. Per tale motivo la loro azione è realizzabile solo nelle fasi iniziali dell'incendio, quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato. Quando però l'incendio si propaga con forza la combustione non può più essere interrotta, ma solo confinata.

In linea di massima è possibile fare una prima classificazione tra i flame retardant (FR) efficaci da soli e quelli che, al contrario, manifestano la loro azione quanto impiegati per potenziare l'effetto di altri (sinergismo). Gli studi effettuati sui meccanismi hanno, infatti, indicato che molto spesso i ritardanti di fiamma agiscono con una combinazione di diversi meccanismi in funzione, ovviamente, del tipo di polimero in cui sono applicati. Una seconda classificazione è invece relativa al loro meccanismo di azione. In questo senso i FR possono essere distinti a seconda che agiscano nella fase condensata (in cui avviene la degradazione termica del substrato) o nella fase gas (in cui avviene la combustione dei prodotti volatili). Per quanto riguarda invece il tipo di meccanismo, in entrambe le fasi, esso può essere chimico o fisico.

I ritardanti di fiamma oltre ad essere efficienti nel diminuire l'infiammabilità del polimero devono anche essere termicamente stabili alla temperatura di trasformazione del materiale, non interferire negativamente con gli altri additivi del polimero quali ad esempio gli antiossidanti, non essere tossici e non dare fumi corrosivi, tossici o oscuranti nel caso di esposizione all'incendio. In genere si cerca di trovare il miglior compromesso possibile rispetto a tutte queste caratteristiche richieste ai ritardanti di fiamma.

Le tre grandi famiglie di prodotti ritardanti la fiamma in uso oggi sono:

1. prodotti inorganici, quali triossido di alluminio, idrossido di magnesio, polifosfato ammonio e fosforo rosso. Questo gruppo rappresenta circa il 50% in volume della produzione mondiale dei Flame-Retardants
2. prodotti alogenati, basati principalmente su cloro e bromo. Raggiungono circa il 25% in volume dei FR mondiali
3. prodotti organofosforici, soprattutto esteri fosfati, che rappresentano circa il 20% in volume della produzione di FR. Sono da considerarsi importanti anche prodotti contenenti fosforo, cloro e bromo

Si potrebbero aggiungere all'elenco anche i composti a base di azoto, utilizzati per un ristretto numero di polimeri. Di seguito si propone un approfondimento per valutare gli utilizzi, le proprietà e gli effetti dei diversi FR.

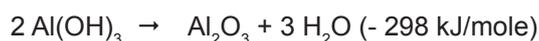
Composti Inorganici

Un certo numero di composti inorganici sono utilizzati come FR interferendo per mezzo di processi fisici con il processo di combustione. I processi fisici possibili, come descritto in precedenza, sono:

- il rilascio d'acqua o di gas non infiammabili in grado di diluire i gas che alimentano la combustione
- l'assorbimento di energia termica che porta ad un raffreddamento del materiale che brucia
- la produzione di uno strato resistente e non infiammabile sulla superficie del materiale in questione

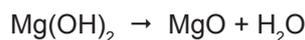
Questi meccanismi sono tuttavia di rendimento relativamente basso e per tale motivo i prodotti devono essere usati in concentrazioni relativamente alte o congiuntamente ad altri tipologie di flame retardant. I FR inorganici includono:

- Triossido di Alluminio: questo semplice composto inorganico presenta tutti e tre i meccanismi fisici elencati sopra. A circa 200°C tale composto si decompone per formare ossido di alluminio ed acqua (si ottiene così una protezione non infiammabile sulla superficie del materiale trattato).



L'acqua (come vapore) forma uno strato di gas non infiammabile vicino alla superficie del materiale inibendo così la fiamma. Essendo la reazione endotermica rallenta la combustione e raffredda il materiale trattato. Per ottenere un'efficace azione ritardante occorrono forti percentuali di $\text{Al}(\text{OH})_3$; ma è un prodotto di basso costo, che non produce alcuna sostanza tossica per decomposizione e inoltre contribuisce a ridurre la formazione di fumi

- Triossido di Antimonio: non ha un proprio effetto FR, ma ha un efficace effetto sinergico in presenza di FR alogenati. Agisce come un catalizzatore, facilitando la decomposizione dei FR alogenati per formare molecole attive che sono le dirette responsabili della rimozione dei radicali responsabili della propagazione della fiamma
- Idrossido di Magnesio: questo agisce con gli stessi meccanismi del triossido d'alluminio ma è decomposto a temperature relativamente alte (intorno a 300°C)



- Composti del Boro: questi agiscono liberando acqua, in una reazione che assorbe calore, e formano uno strato isolante sulla superficie del materiale trattato. All'aumentare della temperatura, per azione endotermica, le molecole perdono acqua e formano un rivestimento vetroso a protezione del manufatto:

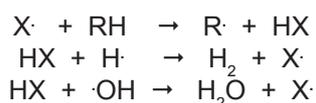


Il composto dapprima rigonfia e forma uno strato vetroso rammollendo a circa 325°C; inoltre l'acido bórico aumenta la produzione di acqua catalizzando la disidratazione della cellulosa; il vapore d'acqua agisce da diluente. In questa famiglia di composti, il borato di Zinco può essere considerato un FR multifunzionale: infatti può agire come ignifugo (sinergia con gli alogeni), può essere impiegato per diminuire i fumi emessi (promuovendo la formazione di char), ma anche in qualità di soppressore di post incandescenza. In alcuni sistemi contenenti alogeni può manifestare un sinergismo con l'ossido di Antimonio

- Altri composti dello Zinco e dello Stagno riducono le emissioni di fumo del PVC, promuovono la carbonizzazione e creano un sinergismo per aumentare l'efficacia dei FR alogenati e azotati (per esempio melamina)

Composti contenenti Alogeni

I flame retardants alogenati si comportano efficacemente rimuovendo i radicali H[·] e OH[·] nella fase gassosa. Questo ritarda considerevolmente o impedisce il processo di combustione, riducendo la generazione di calore e la produzione di ulteriore materiale infiammabile gassoso. In teoria potrebbero essere usati composti contenenti uno qualsiasi dei 4 elementi che chimicamente si definiscono alogeni. In pratica però il fluoro trova impiego solo come ritardante reattivo (i polimeri fluorurati sono incombustibili o quasi); come additivo non è efficace perché il suo legame chimico con il carbonio è troppo forte e non consente la liberazione del fluoro per riscaldamento. Viceversa lo iodio ha un legame chimico con il carbonio troppo debole, per cui è liberato subito, anche a basse temperature, e l'effetto antifiama ha durata troppo breve per poter essere sfruttato a fini pratici. Il meccanismo può essere così spiegato: una volta esposta alle alte temperature, la molecola con proprietà flame retardant libera Bromo o Cloro sotto forma di radicali liberi (Br[·] o Cl[·]) che reagiscono con le molecole dell'idrocarburo (gas infiammabili) per formare acido bromidrico (HBr) o acido cloridrico (HCl). Queste ultime molecole reagiscono, a loro volta, con i radicali H[·] ed OH[·] per produrre acqua ed altri radicali del Bromo o del Cloro che sono nuovamente a disposizione per ricominciare un nuovo ciclo di rimozione dei radicali H[·] e OH[·], come proposto nelle seguenti reazioni (X = Cloro o Bromo):



L'efficacia dei FR alogenati dipende dalla quantità di atomi di alogeno che contengono (per esempio, in una molecola di decabromo difenile etere sono presenti 10 atomi di bromo) e dal rilascio controllato dell'alogeno. Poiché il cloro è liberato in un intervallo di temperatura più largo rispetto al bromo, è presente nella zona di fiamma a concentrazioni più basse e quindi in modo meno efficace. Il bromo, che invece è liberato in un intervallo di temperatura più stretto, risulta essere in concentrazioni ottimali nella zona della fiamma e quindi è più efficace rispetto al cloro. Molti FR contenenti bromo sono stati sviluppati partendo da differenti molecole organiche. Questi offrono delle proprietà differenti a seconda di come il bromo è inserito all'interno della molecola ignifuga e di come la molecola ignifuga interagisce con i differenti materiali. Differenti specie di composti bromurati possono essere aggiunti in diversi materiali senza deteriorarne le proprietà (flessibilità, durezza, colore e così via). Oltre all'effetto di intercettazione dei radicali liberi, i ritardanti a base di bromo agiscono anche con meccanismi fisici: l'HBr è un gas pesante e non combustibile, che può interferire nell'afflusso di ossigeno. Inoltre è in grado di agire anche in fase solida, catalizzando le reazioni di decomposizione orientate alla formazione di prodotti carboniosi. L'efficacia dei ritardanti contenenti alogeni risulta fortemente potenziata dalla sinergia con composti di antimonio, probabilmente a causa della formazione di alogenuri di antimonio (per esempio SbBr₃); questi alogenuri sono più pesanti e più stabili degli acidi (come HBr) da cui derivano e quindi esplicano l'azione di intercettazione dei radicali liberi e di schermatura dall'ossigeno per un tempo più lungo. Un analogo effetto sinergico si osserva tra i ritardanti alogenati ed alcuni composti del fosforo. Sono oggi disponibili sul mercato molti prodotti bromurati che ritardano le fiamme anche se, negli ultimi anni, si è osservata una intensa attività di ricerca svolta nel tentativo di trovare valide soluzioni alternative all'uso di sistemi a base di composti alogenati. Già a partire dal decennio 1960-1970, una serie di incidenti hanno messo in evidenza

i potenziali rischi di impatto ambientale di tali prodotti. In particolare i policlorobifenili (PCB), fino allora usati in numerose applicazioni industriali, sono stati sostituiti prima con i polibromobifenili e, successivamente a ulteriori indagini tossicologiche, con i polibromo difenileteri (PBDE), in cui la presenza dell'ossigeno tra i due anelli fenilici li rende biodegradabili e che risultarono caratterizzati dalla tipica tossicità dei normali prodotti chimici. In particolare il decabromodifeniletere è diventato uno dei ritardanti di fiamma più efficaci ed utilizzati. Tuttavia recenti studi di laboratorio e dati sperimentali (incendi reali), hanno messo in evidenza che, a seguito di pirolisi e termoossidazione, i polibromobifenileteri possono dare luogo a polibromodibenzodiossine e polibromodibenzofurani la cui tossicità dovrebbe essere confrontabile con quella dei corrispondenti composti clorurati. Le problematiche legate alla possibile eliminazione di tali prodotti, non solo relativamente al settore tessile, sono riconducibili essenzialmente all'assenza di composti alternativi capaci di contenere il rischio di incendio al livello da essi garantito e che risulta indispensabile per la sopravvivenza delle attuali tecnologie.

Composti contenenti Fosforo

Anche se caratterizzati da un'efficienza in genere inferiore a quella dei sistemi alogenati, numerosi composti contenenti fosforo sono utilizzati come ritardanti di fiamma e hanno guadagnato interesse nell'ultimo decennio per la richiesta crescente di sistemi esenti da alogeni. Le molecole organiche utilizzate hanno strutture molto variabili (es. fosfati alchilici e arilici, fosfonati, fosfinossidi, ecc.) e complesse, mentre tra i composti inorganici i più usati sono il fosforo rosso e il polifosfato di ammonio. Al contrario dei ritardanti alogenati che esplicano la loro attività in fase gassosa piuttosto che in quella condensata, quelli a base di fosforo agiscono in entrambe le fasi. Il meccanismo di azione dipende dal comportamento termico del composto fosforato. Infatti, nel caso in cui si trovi in fase gas per effetto del riscaldamento, il fosforo si ossida e, catalizzando la ricombinazione dei radicali H[•] e OH[•], interrompe la termo-ossidazione. In effetti, l'efficienza del fosforo in queste reazioni è superiore a quella del bromo ma, ad eccezione del fosforo rosso, l'introduzione in un materiale di quantità di atomi di fosforo pari a quelli di bromo, richiede un peso di composto più elevato nel caso del fosforo e questo rende l'efficienza degli additivi fosforati inferiore a quella dei ritardanti di fiamma bromurati. Se invece, durante la combustione del materiale, il composto fosforato si trova nella fase condensata, esso finisce per trasformarsi in acido fosforico e polifosforico in grado di modificare il meccanismo di degradazione termica del polimero carbonizzandolo. Conseguentemente diminuiscono:

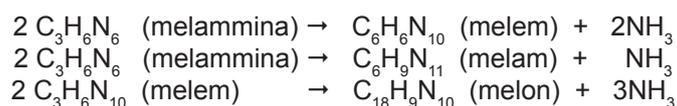
- la quantità di prodotti volatili in grado di alimentare la combustione;
- il calore sviluppato dalla fiamma;
- il calore restituito al polimero e il grado di autoalimentare la combustione.

Composti contenenti Azoto

I meccanismi d'azione dei FR contenenti azoto hanno diversi ambiti di azione:

- formazione di strutture molecolari con il materiale trattato. Queste sono relativamente stabili alle alte temperature e inibiscono fisicamente la decomposizione dei materiali a gas infiammabili (necessari per alimentare le fiamme)
- rilascio di gas inerti. Liberando (alla temperatura di pirolisi) gas non combustibili si diluiscono sia le concentrazioni del comburente (ossigeno dell'aria) sia dei gas infiammabili provenienti dalla pirolisi stessa. Se la concentrazione dell'ossigeno è inferiore al L.O.I. del substrato o se la concentrazione dei volatili infiammabili non raggiunge la concentrazione limite di combustione, il processo esotermico non avviene
- sinergismo con i FR che contengono fosforo aumentandone così l'efficacia

I prodotti a base di melammina sono quelli attualmente più utilizzati. L'azione di ritardo alla fiamma della melammina è dovuta alla decomposizione endotermica che questa subisce quando viene sottoposta a riscaldamento (250 ÷ 400°C). Dalla decomposizione si ha lo sviluppo di ammoniaca e formazione di composti ciclici chiamati melem, melam, melon che costituiscono la strato superficiale di char:



Sistemi a comportamento intumescente

I rivestimenti intumescenti sono sistemi utilizzati per proteggere i materiali, come legno, plastica e tessuti, dal fuoco (per evitare che brucino), ma anche proteggere l'acciaio ed altri materiali dalle alte temperature raggiunte durante un eventuale incendio (per ritardare o evitare danni strutturali). I rivestimenti, ottenuti da una combinazione di prodotti diversi, sono applicati sulla superficie come rivestimento: in presenza di calore si espandono andando a formare uno strato isolante protettivo. I primi additivi a comportamento intumescente furono sviluppati sulla base dell'esperienza acquisita nel settore dei rivestimenti nei quali fu trovato che, per avere il comportamento intumescente, le formulazioni dovevano contenere un composto capace di fornire la fase carbonizzata (carbonifico) e un agente di rigonfiamento per conferirle la struttura cellulare (spumifico).

Per avere queste funzioni, è stato verificato che sono necessarie tre classi di composti chimici:
 (a) un acido inorganico sia libero sia ottenuto per decomposizione termica di un opportuno precursore
 (b) un composto organico poliossidrilato, ricco in carbonio
 (c) un composto organico azotato (generalmente un'ammina o un'ammido)

Il meccanismo d'azione proposto per il comportamento intumescente di questi sistemi è basato sulla disidratazione del composto poliossidrilato da parte dell'acido e sul rigonfiamento del carbone risultante, da parte dei prodotti volatili della degradazione dell'ammina o amide e del vapore d'acqua originato dalla disidratazione. L'ammina o amide potrebbe anche catalizzare la reazione di disidratazione. Una caratteristica determinante per la scelta della strategia di additivazione da adottare per conferire il comportamento intumescente ad un polimero, è la sua capacità di dare, per degradazione termica, un residuo (**char**) termicamente stabile alla temperatura della superficie del materiale in fase di combustione. In questo caso il polimero stesso può funzionare da sorgente di carbone come ad esempio avviene con la cellulosa che è un polimero poliossidrilato. In tal modo, durante un incendio, il rivestimento si espande per formare un rigonfiamento ignifugo, offrendo di conseguenza un buon isolamento del materiale ricoperto. Questo sistema è in grado di proteggere sia materiali infiammabili che elementi strutturali.

In Tabella 5 si riporta un quadro sinottico dei principali prodotti flame retardant, con i rispettivi settori applicativi ed i relativi effetti ottenibili.

PRODOTTO	APPLICAZIONE	EFFETTO SUL PROCESSO DI COMBUSTIONE
Fosforo inorganico sotto forma di sali solubili	Per tessuti mediante impregnazione	Ritarda la fiamma nella fase di decomposizione
Esteri fosforici (isodecildifenilfosfato)	Plastificante in mescole a base di PVC	Ritarda la fiamma nella fase di decomposizione
Azoto organico sotto forma di composti insolubili	In sinergia con composti a base di fosforo	Ritarda la fiamma nella fase di decomposizione
Cloro, Bromo sotto forma di polimeri (PVC) e di composti insolubili	Additivi per compounds utilizzati sui tessuti	Ritarda la fiamma nella fase di riscaldamento e di accensione
Antimonio sotto forma di composti insolubili (Sb_2O_3)	Additivi per compounds utilizzati sui tessuti	Ritarda la fiamma nella fase di combustione e propagazione
Boro sotto forma di sali insolubili (es. borato di zinco: formula approssimativa $3ZnO \cdot 2B_2O_3$, con % variabile di acqua di idratazione)	Additivi per compounds utilizzati sui tessuti in sostituzione al triossido di antimonio	Ritarda la fiamma nella fase di decomposizione
Magnesio carbonato	Additivo usato per ridurre la formazione di fumo	Ritarda la fiamma nella fase di combustione e propagazione

Tabella 5: Prodotti e settori applicativi dei principali flame retardants

Inibizione della combustione

Trattamenti per la cellulosa

Nel caso di manufatti cellulosici (cotone, rayon, lino, ecc..) è necessario intervenire sul substrato tentando di influenzare il meno possibile le caratteristiche proprie del materiale (peso, colore, resistenza meccanica, comportamento tintoriale, comfort, etc.). La cellulosa non trattata con FR si decompone termicamente attraverso due processi, in reciproca competizione, che prevedono rispettivamente (Figura 5):

- la disidratazione degli anelli glucosidici e successiva condensazione delle strutture insature risultanti che porta alla formazione del residuo carbonizzato;
- la depolimerizzazione della cellulosa che conduce, essenzialmente, alla formazione di levoglucosano.

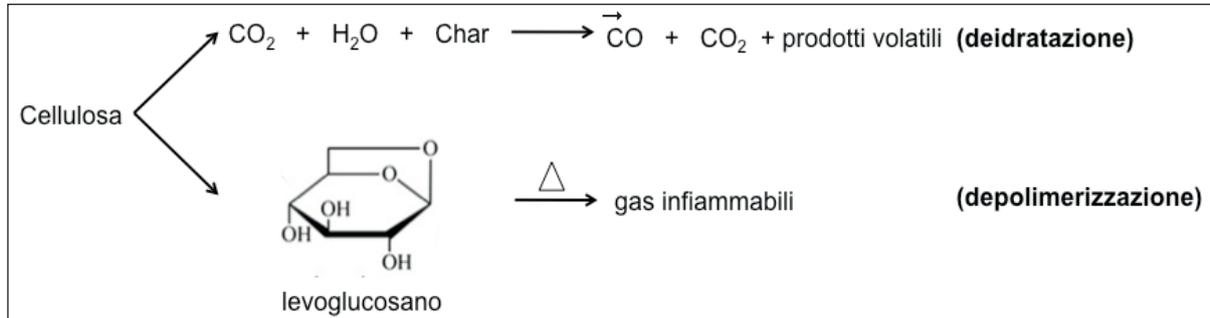


Figura 5: Processi di decomposizione termica della cellulosa

Le sostanze aggiunte possono essere semplicemente addizionate al tessuto oppure combinate chimicamente con le macromolecole cellulosiche, ed agiscono secondo uno o più meccanismi inibitori visti precedentemente. Le sostanze semplicemente aggiunte non hanno solidità ai lavaggi e allo sfregamento, mentre quelle combinate chimicamente presentano, almeno in una certa misura, tali caratteristiche di solidità. I trattamenti possono essere distinti in linea generale tra quelli duraturi ai cicli di manutenzione e quelli che, al contrario, non presentano solidità ai lavaggi. Questi ultimi sono essenzialmente sali di ammonio quali il fosfato di ammonio, il solfato di ammonio, bromuro di ammonio. Questi sali formano velocemente i corrispondenti acidi forti quando vengono riscaldati. Un'altra possibilità per inibire la formazione di prodotti volatili, ottenuti dalla decomposizione della cellulosa, è quella di impedire la formazione del levoglucosano. Bloccando opportunamente la funzione alcolica primaria del C_6 (ad esempio trasformandola in carbossilica) si ottiene una riduzione del 90% dei gas di decomposizione prodotti normalmente. Questo metodo non ha però avuto applicazioni industriali. La disidratazione della cellulosa già limita sensibilmente i danni della combustione, ma non elimina la combustione del residuo carbonioso. Per intervenire nella fase solida è utile un elemento in grado di formare composti difficilmente volatili come il fosforo, la cui azione anche riducente favorisce la diminuzione del calore prodotto. Per combinare l'azione disidratante con eliminazione della post-incandescenza, la via più semplice è quella di applicare un'adatta quantità di acido fosforico sul substrato cellulosico così da esterificare gli ossidrili cellulosici, come nella reazione presentata in Figura 6.

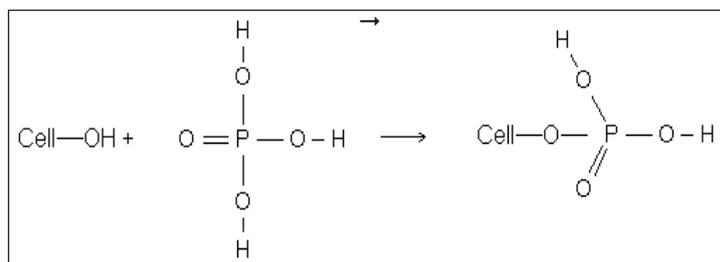


Figura 6: meccanismo di reazione tra l'acido fosforico e la cellulosa

L'effetto è però modesto e la perdita di resistenza meccanica eccessiva. Inoltre il legame fosfo-estereo è piuttosto sensibile all'idrolisi e quindi la solidità al lavaggio è scarsa. Si sono perciò brevettati vari metodi che prevedono l'utilizzo di sostanze come formaldeide, urea, melammina che legandosi all'acido fosforico riducono l'effetto di idrolisi sulla fibra e migliorano la resistenza ad umido. Sulla scorta dei risultati ottenuti, si sono sviluppati finissaggi flame retardant contenenti fosforo ed azoto, per sfruttarne l'azione sinergica nel ritardare lo sviluppo della combustione. I finissaggi antifiamma permanenti che più hanno avuto successo si basano su sistemi chimici di fosforo e azoto che possono reagire con la fibra. L'ingrediente chiave di uno di questi finissaggi è il Tetrakis(idrossimetil) fosfonio cloruro (THPC, Figura 7), solido igroscopico solubile in acqua.

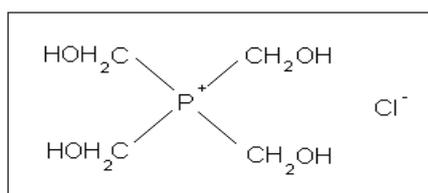
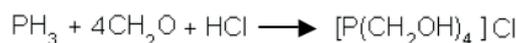


Figura 7: Formula di struttura del Tetrakis(idrossimetil) fosfonio cloruro (THPC)

La molecola può essere sintetizzata facendo reagire fosfina con formaldeide, in presenza di acido cloridrico, secondo la reazione:



Il THPC reagisce con l'urea formando una struttura insolubile sul substrato celluloso, che è coinvolto nella formazione dei legami chimici. Infine, trattando il tessuto finito con perossido di idrogeno è possibile ossidare il fosforo allo stato di ossidazione più alto, formando legami con la cellulosa per un effetto antifiamma più duraturo. Sebbene la combinazione tra THPC ed urea permetta di conseguire buoni effetti antifiamma con una elevata solidità alla manutenzione, i tessuti trattati con questa miscela sono piuttosto rigidi, hanno i valori di resistenza alla trazione e lacerazione alterati e rilasciano formaldeide durante il processo. Solitamente una accurata scelta degli ammorbidenti e un finissaggio meccanico sono le tecniche utilizzate per ottenere tessuti commercialmente validi. Una variazione della miscela THPC-urea fu sviluppata per produrre finissaggi con minore interferenza sulla mano della fibra e sulle qualità resistive (metodo Proban). Un precondensato è preparato attraverso la reazione tra THPC ed urea ed applicato al tessuto per foulardaggio ed asciugato. Il tessuto è quindi esposto a vapori di ammonio in una speciale camera di reazione, per poi subire il processo di ossidazione con perossido di idrogeno (Figura 8).

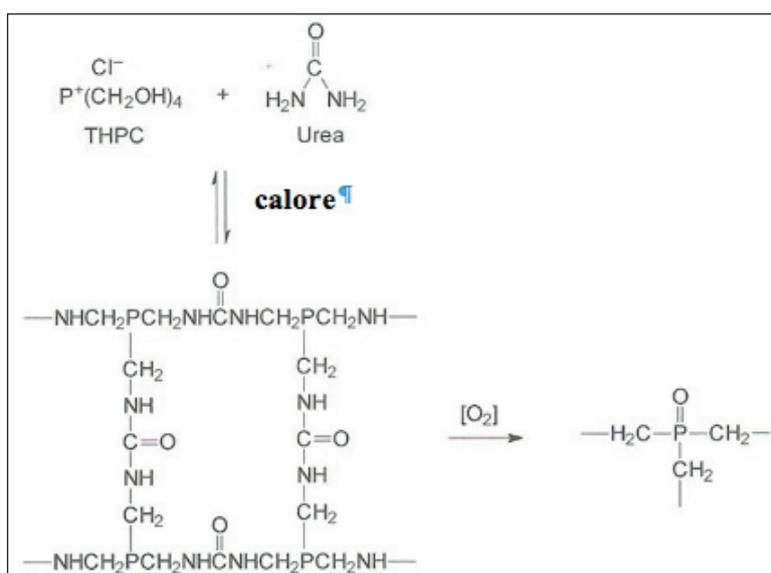


Figura 8: meccanismo di reazione del THPC con urea e successiva ossidazione del fosforo

Il trattamento finale apporta un effetto antifiamma duraturo sul cotone, senza ricadute negative sulle proprietà meccaniche del substrato trattato. Essenzialmente gli attuali prodotti utilizzabili come flame retardant per i trattamenti dei materiali cellulsoici, possono essere classificati in tre principali gruppi, riportati in tabella 6.

Trattamenti per la lana

Nonostante la fibra di lana sia meno infiammabile rispetto alla maggior parte delle altre fibre, sono necessari alcuni trattamenti per renderla più resistente al fuoco e permetterle di rientrare nei parametri delle normative. Un processo molto conosciuto (Zirpro, sviluppato da Benisek per l'IWS) è basato su sali di esafluoro zirconio (Figura 9) o medesimi sali di titanio.

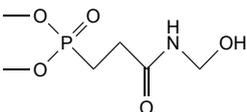
Tipologia/Prodotto		Solidità ai cicli di lavaggio	Struttura/formula chimica
Sali	Polifosfato di Ammonio	Scarsa solidità ai lavaggi	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{NH}_4^+ \right]_n-\text{H}$
	Fosfato di ammonio	Nessuna solidità ai lavaggi	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Fosforo organico	N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonopropionamide	Alta solidità ai lavaggi (più di 50)	
	Tetrakis(idrossimetil) fosfonio cloruro	Alta solidità ai lavaggi (più di 50)	es. Pyrovatex® CP THPC-urea-NH ₃ , es. Proban® CC
Applicazioni per spalmatura	Antimonio/Bromo (in composti alifatici o aromatici)	Resistente ai lavaggi	Sb ₂ O ₃ + DeBDE (or HBCD) + resina acrilica, es. Myflam® (Mydrin)
	Paraffina clorurata	Bassa solidità	C _n H _{2n+2m} Cl _m

Tabella 6: Classificazione, solidità ai cicli di manutenzione e struttura chimica dei prodotti utilizzabili nei finissaggi flame retardant dei substrati cellulósici

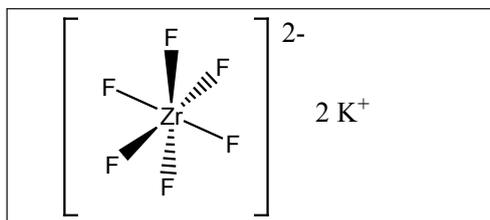
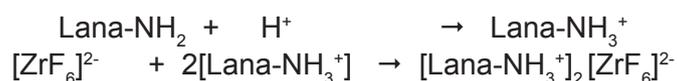


Figura 9: Formula di struttura del sale di potassio dell'esafuoro zirconio

Questi prodotti possono essere applicati per esaurimento e per foulardaggio in condizioni acide (pH<3) per massimizzare la penetrazione della molecola nel polimero e rendere il trattamento resistente ai cicli di lavaggio (più di 50 sia a secco che in acqua a 40°C).

La chimica dell'applicazione è molto semplice e può essere così riassunta:



Il complesso degli anioni dei metalli pesanti forma legami ionici e di altra natura con la fibra, così come i coloranti. L'effetto antifiamma è riconducibile allo zirconio che incrementa la formazione di residui carboniosi. I sali di titanio sono più efficaci e meno costosi, ma è possibile che si formi un alone giallo sulla superficie della fibra, difetto che può essere incrementato con l'esposizione alla luce. Il finissaggio è solido ai lavaggi a secco e ai lavaggi in acqua fino a 40° e con un pH massimo di 6. Non è consigliabile realizzare le applicazioni a pH maggiore, in quanto in quelle condizioni si forma ossido di zirconio, che è inefficace per il trattamento. Un altro finissaggio antifiamma applicabile ai substrati di lana è l'anidride tetrabromoftalica (TBPA, figura 10), che per idrolisi in soluzione acquosa, durante l'applicazione, genera la forma carbossilica. Questo composto, applicato al 10% in peso, permette generalmente di ottenere proprietà flame retardant abbastanza resistenti ai cicli di manutenzione del materiale tessile.

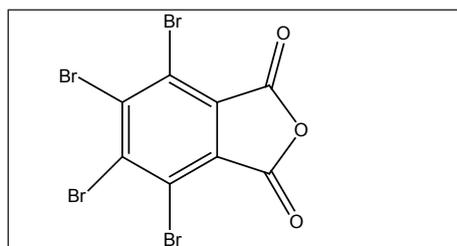


Figura 10: Formula di struttura dell'anidride tetrabromoftalica

Trattamenti per il poliestere

Il Poliestere può raggiungere ottime proprietà flame retardant soprattutto incorporando nella propria matrice polimerica co-monomeri contenenti fosforo. I principali additivi e co-monomeri sono presentati in tabella 7.

Tipologia	Caratteristica	Struttura
Phosphine acid derivative (Trevira® CS)	Co-monomero	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{Y}-\text{COOH} \\ \\ \text{X} \end{array}$ <p>X = H or alkyl Y = alkylene</p>
Bisphenol S (Toyobo® GH)	Additivo	
Cyclic phosphonate (Amgard® 1045)	Additivo	

Tabella 7: Prodotti chimici per ottenere poliestere intrinsecamente antifiamma

Trattamenti flame retardant possono essere realizzati durante le fasi di finissaggio applicando una miscela di fosfati e fosfonati ciclici, di cui si riporta una formula di struttura in figura 11. L'applicazione al 3-4% è in grado di conferire proprietà antifiamma ad un'ampia gamma di substrati tessili in poliestere. La temperatura utilizzata per la termofissazione varia tra 190°C e 210°C, per un intervallo di tempo tra 0,5 e 2 minuti, in funzione delle caratteristiche del tessuto.

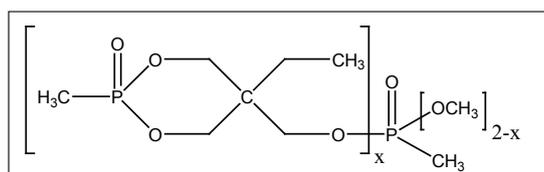


Figura 11: Formula di struttura dei ritardanti di fiamma fosfato/fosfonato ciclico (x=1 o 2)

Un metodo, utilizzato per ottenere un finissaggio durevole per il poliestere, consiste nell'utilizzare sostanze chimiche ad alto contenuto di bromo. Un composto in particolare è l'esabromo-ciclododecano (HBCD, figura 12), applicato in soluzione (8-10% in peso) per impregnazione e successiva asciugatura a 190-200°C. A fronte degli ottimi risultati ottenibili, in termini di ritardo alla fiamma, l'esabromo-ciclododecano è però soggetto, nell'ambito del regolamento REACH, ad espressa autorizzazione senza la quale il suo utilizzo sarà fortemente limitato a partire dal 2015.

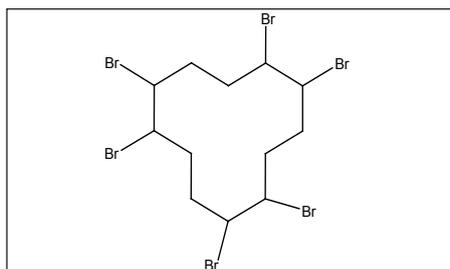


Figura 12: Formula di struttura dell'esabromo-ciclododecano

Indipendentemente dal finissaggio applicato, la principale problematica dei tessuti in poliestere (come del resto anche per la poliammide) è comunque legata al possibile gocciolamento, per fusione, durante la combustione.

Trattamenti per la poliammide

Anche per la poliammide, i trattamenti flame retardant possono essere eseguiti essenzialmente additivando nella matrice polimerica o trattando la superficie del substrato con adeguati prodotti. Gli additivi più comuni sono a base di bromo, mentre i prodotti per la resinatura contengono fosforo, formaldeide ed urea. Un'applicazione efficace è realizzata mediante retro spalmatura con triossido di antimonio (Sb_2O_3) e molecole in grado di rilasciare bromo (es. l'ossido di decabromodifenile: DBDPO), le cui rispettive molecole sono riportate in figura 13.

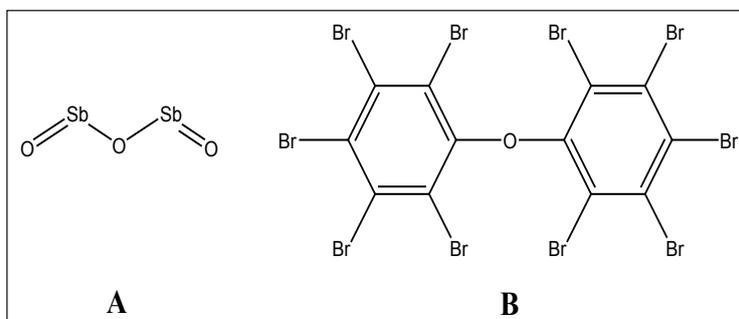


Figura 13: Formule di struttura del triossido di antimonio (A) e del decabromodifenilossido (B)

Applicazione dei prodotti antifiamma nell'ambito dell'industria tessile

Esistono diversi tipi di impianti industriali utilizzabili per l'industria tessile e ciascuno di essi deve essere scelto in base a svariati fattori da prendere in seria considerazione. Quanto detto assume validità per qualsiasi finissaggio si voglia conferire ad un manufatto tessile. I fattori da gestire sono:

- l'armatura, la struttura, il peso e la composizione del supporto tessile;
- la natura chimica del prodotto da applicare;
- i requisiti richiesti dalle normative in funzione della destinazione finale del tessile;
- le proprietà del tessile in termini di valutazione tattile ("mano"), aspetto e resistenza meccanica.

I principali metodi esistenti per l'applicazione dei finissaggi antifiamma sono riportati in tabella 8.

Tipologia di applicazione	Quando
1) impregnazione	<ul style="list-style-type: none"> - il prodotto ignifugo lo consente, cioè è solubile in acqua; - si desidera realizzare una lavorazione semplice ed economica; - al prodotto finito non sono richieste prestazioni particolari in riferimento a lavaggi, aspetto, mano e drappaggio.
2) resinatura (lama d'aria)	<ul style="list-style-type: none"> - il formulato ignifugo è composto da binder ed additivi; - si desidera ottenere una mano particolare, ad esempio rigida; - si desidera incrementare la solidità ai lavaggi; - si desidera avere l'opportunità di variare l'aspetto cromatico del substrato attraverso l'uso di pigmenti.
3) resinatura (schiuma)	<ul style="list-style-type: none"> - bisogna caricare a secco quantitativi abbastanza elevati; - si desidera ottenere una precisa mano; - si devono risolvere problemi specifici, come il superamento di norme specifiche; - si desidera intervenire su entrambi i lati del tessuto; infatti, la schiuma si deposita solo superficialmente, senza penetrare nel tessuto; - si desidera mantenere una mano morbida e trattare un tessuto che ha già subito il passaggio a foulard; - si richiede la possibilità di variare il colore del substrato, qui consentito attraverso la pigmentazione.
4) reverse roll	<ul style="list-style-type: none"> - si trattano tessuti elasticizzati; - si trattano tessuti molto alti in trama o pesanti, come tappeti e simili.

Tabella 8: Principali sistemi di applicazione dei prodotti flame retardant sui substrati tessili e relative proprietà

Bibliografia

- 1) AA.VV. Quaderni di tecnologia tessile: La Nobilitazione - Edizione ACIMIT (2006)
- 2) Alongi J., Ciobanu M., Tata J., Carosio F., Malucelli G. "Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyester, Cotton, and Relative Blend Textile Fabrics Subjected to Sol–Gel Treatments" *Journal Of Applied Polymer Science* 119 (2011) 1961-1969
- 3) Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. "Sol–gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability" *Cellulose* 18 (2011) 167-177
- 4) Belletti G. "I Tessili alla prova del fuoco" TTI n°11 (2003)
- 5) Brancatelli G., Colleoni C., Massafra M.R., Rosace G. "Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics" *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 483-490
- 6) Camino G., in N. Grassie (Ed.), *Developments in Polymer Degradation*, Applied Science Publishers, London, 1987, Chapter 7
- 7) Camino, G. In *Fire Retardant Polymeric Materials*; Nelson, G., Ed.; A.C.S. Series: Washington DC (1995).
- 8) Costa L., Camino G., and Luda di Cortemiglia M. P. "Mechanism of Thermal Degradation of Fire-Retardant Melamine Salts" *Fire and Polymers* 15 (1990) 211–238
- 9) Cullis C. F. and Hirschler M. M. "The Combustion of Organic Polymers" Clarendon press, Oxford, 1981
- 10) Gay-Lussac J.L., *Ann. Chim.*, 2, 211(1821).
- 11) Horrocks, A.R. "Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles - the role of char formation and intumescence" *Polymer Degredation and Stability* 54 (1996) 143-154
- 12) Horrocks A.R., Kandola B.K., Davies P.J., Zhang S., Padbury S.A. "Developments in flame retardant textiles e a review" *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 3-12
- 13) Rossi René "Fire fighting and its influence on the body" *Ergonomics*, 46 (2003) 10, 1017-1033
- 14) Schindler, W. D., Hauser P. J. In *Chem. Finishing of Textiles*; Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge (2004).
- 15) Siti internet: <http://www.assofibre.it/> ; <http://www.tessileesalute.it>

NORME DI PROVA PER LA VALUTAZIONE DEL MATERIALE TESSILE AL FUOCO E AL CALORE

Gabriella Alberti Fusi, Omar Maschi

Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)

Le Norme in oggetto specificano le metodologie, le strumentazioni e le condizioni sperimentali che devono essere utilizzate secondo il tipo di rischio cui il materiale andrà presumibilmente incontro in relazione alla sua destinazione d'uso.

Sommario

Norme di prova che prevedono l'uso di fiamma libera	35
UNI 8456:2010 "Prodotti combustibili suscettibili di essere investiti dalla fiamma su entrambe le facce - Reazione al fuoco mediante applicazione di una piccola fiamma"	35
UNI 8457:2010 "Prodotti combustibili suscettibili di essere investiti dalla fiamma su una sola faccia - Reazione al fuoco mediante applicazione di una piccola fiamma"	36
UNI 9174:201 "Reazione al fuoco dei prodotti sottoposti all'azione di una fiamma d'innesco in presenza di calore radiante"	36
UNI 9175:2010 "Reazione al fuoco di manufatti imbottiti all'azione di una piccola fiamma - Metodo di prova e classificazione"	37
UNI EN ISO 6940:2004 "Tessili - Comportamento al fuoco - Determinazione della facilità di accensione di provette orientate verticalmente"	38
UNI EN ISO 6941:2004 "Tessili - Comportamento al fuoco - Misurazione delle proprietà di propagazione della fiamma di provette orientate verticalmente"	39
UNI EN 1103:2007 "Tessili - Tessuti per abbigliamento - Procedimento dettagliato per la determinazione del comportamento al fuoco"	39
CPSC 16 CFR Parte 1610:2008 "Standard per l'infiammabilità dei tessuti per abbigliamento"	39
CPSC 16 CFR Parte 1615:2008 e Parte 1616:2008 "Standard per l'infiammabilità dei tessuti per l'abbigliamento da notte per bambini"	40
UNI EN ISO 15025:2003 "Indumenti di protezione - Protezione contro il calore e la fiamma - Metodo di prova per la propagazione limitata della fiamma"	40
UNI EN 367:1993 "Indumenti di protezione - Protezione contro il calore e le fiamme - Metodo di prova: determinazione della trasmissione di calore mediante esposizione a una fiamma"	40
UNI ISO 3795:1992 "Veicoli stradali, trattori, macchine agricole e forestali - Determinazione del comportamento alla combustione dei materiali all'interno dei veicoli"	41
Norme di prova che prevedono l'uso di spruzzi di metallo fuso	41
ISO 9150:1988 "Indumenti di protezione - Determinazione del comportamento dei materiali all'impatto di piccoli spruzzi di metallo fuso"	41
UNI EN ISO 9185:2008 "Indumenti di protezione - Valutazione della resistenza dei materiali allo spruzzo di metallo fuso"	42
Norme di prova che prevedono l'uso di arco elettrico	42
CEI EN 61482-1-2:2008 "Lavori sotto tensione - Indumenti protettivi contro l'effetto termico dell'arco elettrico - Parte 1-2: Metodi di prova - Metodo 2: Determinazione delle classi di protezione dall'arco, di materiale e indumenti usando il metodo di prova dell'arco forzato e diretto (camera di prova)"	42
Norme di prova che prevedono l'uso di altre fonti di calore	43
UNI EN 1021-2:2006 "Mobili - Verifica dell'accendibilità dei mobili imbottiti - Parte 2: Sorgente di accensione: sigaretta in combustione lenta"	43
UNI EN ISO 6942:2004 "Indumenti di protezione - Protezione contro il calore e il fuoco - Metodo di prova: valutazione dei materiali e materiali assemblati quando esposti ad una sorgente di calore radiante"	43
ISO 12127-1:2007 "Indumenti di protezione - Protezione contro il calore e il fuoco - Determinazione della trasmissione del calore da contatto attraverso indumenti di protezione o materiali costituenti - Parte 1: Metodo di prova che utilizza il calore da contatto prodotto da un cilindro riscaldante"	44
ISO 17493:2000 "Indumenti ed equipaggiamento per la protezione contro il calore - Metodo di prova per la resistenza al calore convettivo utilizzando un forno a circolazione d'aria calda"	44
Glossario	45
Strumentazione utilizzata per l'esecuzione delle prove	46

Norme di Prova che prevedono l'uso di fiamma libera

UNI 8456:2010 "Prodotti combustibili suscettibili di essere investiti dalla fiamma su entrambe le facce - Reazione al fuoco mediante applicazione di una piccola fiamma".

Questa Norma descrive un metodo per la determinazione del tempo di post-combustione, del tempo di post-incandescenza, della zona danneggiata e del gocciolamento di una provetta sottoposta all'azione di una piccola fiamma che è applicata sul bordo inferiore della provetta stessa. La Norma è utilizzabile per tutti i prodotti che nella loro destinazione d'uso sono sospesi verticalmente o che comunque possono essere investiti dalla fiamma su entrambe le facce contemporaneamente. Il risultato che si ottiene dall'esecuzione della prova secondo la presente Norma fornisce un'indicazione orientativa sul comportamento al fuoco di un materiale nella fase iniziale di un incendio sotto l'azione di una sorgente di ignizione di entità limitata.

La Norma prevede di ricavare, dal prodotto in esame, 2 serie di 10 provette di lunghezza e larghezza specificate che devono poi essere preparate secondo la UNI 9176:2010 "Preparazione dei materiali per l'accertamento delle caratteristiche di reazione al fuoco" (se previsto) e condizionate in atmosfera normale con temperatura di (23 ± 2) °C e umidità relativa di (50 ± 5) %. Ciascuna provetta è poi fissata su un apposito porta-provetta a sua volta sospeso verticalmente in una camera di combustione.

La fiamma è generata mediante un bruciatore alimentato con gas combustibile di potere calorifico superiore compreso tra 43.8 MJ/kg e 55.0 MJ/kg (propano, GPL, ecc.) e deve avere un'altezza (misurata dal bordo del bruciatore al bordo visibile superiore della fiamma) di (40 ± 1) mm. Dopo aver acceso il bruciatore si regola l'altezza della fiamma e si inclina il bruciatore a (45 ± 1) °. Si dispone il bruciatore in modo che vi sia una distanza di (18 ± 1) mm tra il bordo superiore del bruciatore ed il centro dello spigolo anteriore libero della provetta. Infine si applica la fiamma alla provetta per $(12 + 1)$ s per poi allontanare lentamente il bruciatore.

I parametri e i fenomeni che devono essere registrati sono:

- tempo di post-combustione (se la provetta brucia)
- gocciolamento e/o distacco di parti. Se presenti, si rileva se le gocce e/o le parti distaccate raggiungono il fondo della camera di combustione:
 - spente e/o incandescenti
 - infiammate ma si spengono entro 3 s
 - infiammate e continuano ad ardere per più di 3 s
- tempo di post-incandescenza (eventuale)
- altezza e larghezza della zona della provetta che ha subito l'azione della fiamma

Per ciascuna voce (tempo di post-combustione, tempo di post-incandescenza, gocciolamento e zona danneggiata) si determina un Livello di Comportamento in funzione della misura effettuata. Moltiplicando i vari Livelli per fattori moltiplicativi determinati e sommando i prodotti, si ottiene un valore sulla base del quale si determina la Categoria del materiale sottoposto a prova.

UNI 8457:2010 "Prodotti combustibili suscettibili di essere investiti dalla fiamma su una sola faccia – Reazione al fuoco mediante applicazione di una piccola fiamma".

Questa Norma è analoga alla precedente ma la provetta è sottoposta all'azione di una piccola fiamma applicata in questo caso solo su una faccia. Dal punto di vista procedurale, la presente Norma differisce dalla precedente essenzialmente per i dettagli di posizionamento della provetta sul porta-provetta e soprattutto per le modalità di applicazione della fiamma alla provetta. In questo caso, infatti, dopo aver acceso e regolato la fiamma e aver inclinato il bruciatore a (45 ± 1) °, si posiziona lo stesso in modo che la sua estremità superiore si trovi a (40 ± 1) mm sopra il bordo inferiore e a (5 ± 1) mm di distanza dalla sua superficie della provetta. Il tempo di applicazione della fiamma è in questo caso pari a $(30 + 1)$ s. La valutazione del campione, l'assegnazione dei Livelli di Comportamento e l'assegnazione delle Categoria sono analoghe a quelle riportate nella UNI 8456:2010.

UNI 9174:2010 "Reazione al fuoco dei prodotti sottoposti all'azione di una fiamma d'innescio in presenza di calore radiante".

La Norma descrive un metodo per la determinazione della velocità di propagazione della fiamma lungo la superficie, della post-incandescenza, della zona danneggiata e del gocciolamento su una provetta sottoposta all'azione di una fiamma d'innescio in presenza di calore radiante. Tale Norma è applicabile a tutti i prodotti in una fase di incendio successiva a quella dell'innescio. Il metodo di prova prevede di ricavare dal campione in esame 2 serie di 3 provette di dimensioni specificate che devono poi essere preparate secondo la UNI 9176:2010 "Preparazione dei materiali per l'accertamento delle caratteristiche di reazione al fuoco" (se previsto) e condizionate in atmosfera normale con temperatura di (23 ± 2) °C e umidità relativa di (50 ± 5) %.

Il metodo richiede l'utilizzo di un bruciatore (alimentato con propano, GPL o simili) per la generazione di una fiamma d'innescio con lunghezza di (80 ± 5) mm per le posizioni a parete e a soffitto e di (120 ± 5) mm per la posizione a pavimento. Inoltre si richiede l'utilizzo di un pannello radiante con caratteristiche determinate e mantenuto in posizione verticale. L'orientamento relativo tra porta-provetta e pannello radiante cambierà

in funzione della collocazione che il materiale sottoposto a prova avrà nel suo utilizzo finale (a pavimento, a parete, a soffitto).

Il procedimento di prova prevede l'accensione del pannello radiante, il posizionamento del bruciatore in posizione verticale a 30 mm dal bordo della provetta e, quando il pannello radiante sarà a regime, la collocazione del porta-provetta nella posizione di prova (pavimento, parete, soffitto).

Durante la prova di devono annotare i tempi che il fronte di fiamma impiega a raggiungere gli appositi traguardi posti sul porta-provetta e tracciati sulla provetta ad intervalli di 50 mm l'uno dall'altro. Si calcolano le velocità medie sui singoli tratti di 50 mm a partire da 100 mm dal bordo più vicino al pannello radiante fino all'ultimo traguardo raggiunto dalla fiamma. Per ogni singola provetta la velocità di propagazione della fiamma è data dalla media dei valori ottenuti. L'eventuale presenza di incandescenza si deve rilevare a partire da 300 mm dal bordo della provetta più vicino al pannello radiante. La zona danneggiata è rilevata misurando la lunghezza compresa tra il bordo della provetta più vicino al pannello radiante e l'ultimo traguardo raggiunto dalla fiamma. Nel caso in cui si osservi gocciolamento e/o distacco di parti si dovrà registrare se le gocce e/o parti distaccate raggiungono il pavimento dell'ambiente di prova:

- spente
- incandescenti (registrandone il tempo)
- infiammate (registrandone il tempo)

Il gocciolamento non è preso in considerazione per le provette appoggiate o incollate ad un supporto incombustibile valutate in posizione pavimento.

La prova di valutazione termina quando:

- la fiamma e/o l'incandescenza sono cessate spontaneamente e verificando che tale condizione permanga per almeno 6 min
- il fronte di fiamma ha raggiunto l'ultimo traguardo
- il materiale non si è incendiato dopo 20 min o comunque il fronte di fiamma non raggiunge il traguardo dei 100 mm
- il materiale brucia oltre 6 min.

Sulla base della valutazione della velocità di propagazione della fiamma, della zona danneggiata, del tempo di post-incandescenza e del gocciolamento si attribuiscono i Livelli di Comportamento e da questi la Categoria del materiale oggetto della prova.

UNI 9175:2010 “Reazione al fuoco di manufatti imbottiti all'azione di una piccola fiamma – Metodo di prova e classificazione”.

La Norma descrive un metodo per la valutazione della combustione e la classificazione di manufatti imbottiti in presenza o meno di fiamme e/o incandescenza. Il risultato della prova fornisce un'indicazione sulla reazione al fuoco di un manufatto nella fase iniziale di un incendio sotto l'azione di una sorgente di innesco di entità limitata. La reazione al fuoco di un manufatto imbottito riguarda unicamente i materiali costituenti l'imbottitura e, se presenti, il relativo rivestimento e l'interposto. La Norma si applica a mobili imbottiti destinati a sedersi, materassi, sommier, guanciali, cuscini, divani-letto e poltrone-letto.

Il metodo di prova prevede l'utilizzo di una seggiola di prova, costituita dall'unione ad angolo retto di due piani rettangolari (una base e uno schienale) realizzati con rete metallica. I due piani sono uniti con un cardine che funge da cerniera permettendo la rotazione dei telai stessi fino alla complanarità.

I materiali di imbottitura oggetto di campionatura sono quelli posti entro i primi 75 mm di spessore, misurati verso l'interno senza considerare gli spessori del rivestimento e dell'interposto, se presenti. La modalità di preparazione delle provette, dettagliatamente specificata dalla Norma, è in funzione del tipo di campione (parti imbottite prive di interposto o parti imbottite dotate di interposto). Nel caso in cui il manufatto sia dotato di sedile e di schienale imbottiti, il prelievo delle provette dovrà essere effettuato da entrambi gli elementi.

Tutte le provette devono essere mantenute per (72 ± 2) h ad una temperatura di (80 ± 5) °C e ad un'umidità relativa di (80 ± 5) % e successivamente condizionate per almeno 48 h ad una temperatura di (23 ± 2) °C e ad un'umidità relativa di (50 ± 5) %.

Il bruciatore deve essere alimentato con propano, GPL o simili e, in posizione verticale, deve generare una fiamma d'innesco di altezza pari a (40 ± 2) mm.

L'approntamento degli assemblaggi di prova (assemblaggio 1 e assemblaggio 2), il posizionamento del bruciatore e i tempi di applicazione della fiamma d'innesco (20 s, 80 s e 140 s) sono dettagliatamente descritti nella Norma.

Durante lo svolgimento della prova, si osserva la combustione dell'assemblaggio di prova, in presenza o meno di fiamme e/o incandescenza. Si assegna esito positivo se si registra la cessazione dell'eventuale combustione entro 120 s dalla rimozione del bruciatore. In caso contrario oppure qualora la provetta bruci

su tutta la sua superficie entro 120 s, si assegna esito negativo. Nel caso di esito positivo per le parti in vista, si verifica l'eventuale combustione delle parti interne dell'assemblaggio di prova mediante sezionamento immediatamente dopo 120 s. In presenza di parti interne combuste, si assegna esito negativo.

In caso di esito positivo, si procede alla classificazione del manufatto imbottito:

- Classe 3.IM se si ha esito positivo per entrambi gli assemblaggi ma solo per le applicazioni da 20 s
- Classe 2.IM se si ha esito positivo per entrambi gli assemblaggi ma solo per le applicazioni da 20 s e da 80 s
- Classe 1.IM se si ha esito positivo per entrambi gli assemblaggi per tutte le applicazioni (20 s, 80 s e 140 s).

UNI EN ISO 6940:2004 “Tessili – Comportamento al fuoco – Determinazione della facilità di accensione di provette orientate verticalmente”.

La Norma specifica un metodo per la determinazione del tempo di accensione di materiali tessili mediante misura del tempo di applicazione della fiamma necessario all'accensione. La Norma prevede un'ignizione superficiale (Procedura A) o un'ignizione dal bordo (Procedura B).

Il metodo di prova prevede di ricavare dal campione 12 provette di specifica dimensione e di condizionarle per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Il bruciatore per la generazione della fiamma può essere alimentato con butano, propano o una miscela dei due gas.

Nell'assemblaggio di prova (**Figura 1**), in caso di ignizione superficiale il bruciatore deve essere posizionato perpendicolarmente alla superficie della provetta montata nell'apposito porta-provetta, assicurandosi che la distanza tra il bordo del bruciatore e la superficie della provetta sia di (17 ± 1) mm. La fiamma generata dal bruciatore in posizione di prova e in assenza di provetta deve essere pari a (25 ± 2) mm.

Nel caso di ignizione al bordo, il bruciatore deve essere posizionato con una inclinazione di 30° rispetto alla superficie della provetta, assicurandosi che la distanza tra il bordo del bruciatore e il bordo inferiore della provetta sia di (20 ± 1) mm. La fiamma generata dal bruciatore in posizione verticale deve essere pari a (40 ± 2) mm.

Applicare la fiamma per un tempo approssimato a quello più breve necessario a causare l'ignizione (può essere necessario effettuare prove preliminari per identificare tale tempo). Cambiare provetta e, se si è osservata l'ignizione della provetta precedente, applicare la fiamma per un tempo inferiore di 1 s rispetto al precedente. In caso contrario applicare la fiamma per un tempo superiore di 1 s rispetto al precedente. Ripetere il procedimento fino a che non si hanno almeno 5 casi di ignizione e 5 casi di non-ignizione. Nel caso in cui si abbia ignizione a 1 s, continuare le misure fino ad avere almeno 5 casi di ignizione a 1 s. Nel caso in cui non si abbia ignizione a 20 s, continuare le misure fino ad avere almeno 5 casi di non ignizione a 20 s.

Per determinare il tempo di ignizione e di non-ignizione, calcolare la media dei tempi di ignizione e di non-ignizione misurati e, al tempo di ignizione medio, sottrarre 0.5 s, mentre al tempo di non-ignizione medio aggiungere 0.5 s.

UNI EN ISO 6941:2004 “Tessili – Comportamento al fuoco – Misurazione delle proprietà di propagazione della fiamma di provette orientate verticalmente”.

La Norma specifica un metodo per la misurazione del tempo di propagazione della fiamma di materiali tessili e prodotti industriali orientati verticalmente quando sottoposti ad una piccola fiamma. La Norma prevede un'ignizione superficiale (Procedura A) o un'ignizione dal bordo (Procedura B).

Il metodo di prova prevede di ricavare dal campione 6 provette di specifica dimensione e di condizionarle per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Il bruciatore per la generazione della fiamma può essere alimentato con butano, propano o una miscela dei due gas.

L'apparato sperimentale deve essere dotato di riferimenti posti a determinate distanze dal bordo inferiore del porta-provetta, costituiti da fili di cotone fissati ai lati del porta-provetta e che attraversano la provetta nel senso della larghezza.

La preparazione dell'apparato di prova (posizione del bruciatore, regolazione della fiamma, ecc.) è analoga a quella riportata nella UNI EN ISO 6940:2004.

La fiamma deve essere applicata alla provetta per 10 s o per un tempo pari al tempo di ignizione determinato mediante la Norma UNI EN ISO 6940:2004 e si deve registrare:

- il tempo, espresso in secondi, che intercorre tra l'applicazione della fiamma e la rottura del filo di riferimento inferiore (primo riferimento)
- il tempo, espresso in secondi, che intercorre tra l'applicazione della fiamma e la rottura del filo di riferimento posto a metà (secondo riferimento)
- il tempo, espresso in secondi, che intercorre tra l'applicazione della fiamma e la rottura del filo di riferimento superiore (terzo riferimento)

UNI EN 1103:2007 “Tessili – Tessuti per abbigliamento – Procedimento dettagliato per la determinazione del comportamento al fuoco”.

La Norma descrive un metodo per la determinazione del comportamento al fuoco dei tessuti per abbigliamento, oltre che indumenti di protezione, prima e dopo lavaggio, sottoposti alla prova di infiammabilità sulla superficie come descritto nella UNI EN ISO 6941:2004.

Il materiale da sottoporre a prova deve essere pre-condizionato mediante lavaggio in accordo con la UNI EN ISO 6330:2009 “*Tessili – Procedimenti di lavaggio e asciugamento domestici per prove tessili*” e secondo le indicazioni riportate nella sua etichetta di manutenzione. Successivamente deve essere condizionato per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (23 ± 2) °C e umidità relativa di (50 ± 5) %.

La Norma prevede di ricavare dal campione in esame 6 provette di specifica dimensione e orientamento.

La procedura di prova segue quella riportata nella UNI EN ISO 6941:2004 ma con alcune modifiche:

- il tempo di applicazione della fiamma è di 10 s
- il bruciatore deve essere alimentato con gas propano
- si utilizzano solo il primo e il terzo filo di riferimento

Inoltre si deve posizionare sotto la provetta e ad una distanza di (50 ± 5) mm dal bordo inferiore della stessa, su una superficie piana, un pezzo di carta da filtro con le seguenti caratteristiche:

- dimensioni di almeno 150 mm x 100 mm
- massa per unità di area di (80 ± 20) g/cm²
- spessore di (0.20 ± 0.05) mm
- contenuto di alfa-cellulosa ≥ 95 %

Durante l'esecuzione della prova, si deve misurare e registrare:

- il tempo espresso in secondi che intercorre tra l'applicazione della fiamma di ignizione e la rottura del primo filo di riferimento
- il tempo espresso in secondi che intercorre tra l'applicazione della fiamma di ignizione e la rottura del terzo filo di riferimento
- se si verifica flash superficiale
- se la carta da filtro si incendia o meno

Se il primo filo di riferimento o il primo e il terzo filo di riferimento non si rompono, si deve registrare il tempo di post-combustione espresso in secondi.

Se il campione brucia, si deve indicare il tempo medio di propagazione della fiamma, espresso in secondi, dal primo al terzo filo di riferimento.

La Norma UNI EN 1103:2007 è utilizzata anche per la determinazione del comportamento al fuoco dell'abbigliamento notturno per bambini osservando, per quanto riguarda i requisiti che il materiale sottoposto a prova deve possedere, la Norma di Prodotto UNI EN 14878:2008 “*Tessili – Comportamento al fuoco dell'abbigliamento notturno dei bambini – Specifiche*”.

CPSC 16 CFR Parte 1610:2008 “Standard per l'infiammabilità dei tessuti per abbigliamento”.

La Norma, rilasciata dalla Commissione statunitense per la Sicurezza dei Prodotti per i Consumatori (CPSC), descrive un metodo per determinare l'infiammabilità per i capi d'abbigliamento e i tessuti destinati alla loro produzione, definisce tre classi di infiammabilità (Classe 1: normale; Classe 2: media; Classe 3: rapida ed intensa) e vieta l'utilizzo dei materiali che risultano pericolosamente infiammabili (materiali di Classe 3). La Norma non è applicabile a:

- cappelli, guanti, calzature e interfodere
- tessuti a superficie piana con peso superiore a 88.8 g/m²
- tessuti costituiti interamente, o in combinazione, dalle seguenti fibre: acrilico, modacrilico, nylon, olefine, poliestere, lana.

Il metodo di prova prevede che 5 provette, di dimensione specificata e opportunamente condizionate, siano montate su un apposito porta-provette e collocate nell'apparato di prova con un'inclinazione di 45°. Una fiamma lunga 16 mm generata da un bruciatore a butano è applicata alla superficie del campione vicino al bordo inferiore dello stesso per 1 s (**Figura 2**). Deve essere registrato il tempo necessario alla fiamma per percorrere una distanza di 127 mm sulla superficie del campione. Mediante ispezione visiva bisogna inoltre valutare le caratteristiche superficiali del campione a fine prova.

La classificazione per i tessuti a superficie piana è la seguente:

- Classe 1: tempo di combustione medio ≥ 3.5 s

- Classe 2: *non applicabile*
- Classe 3: tempo di combustione medio < 3.5 s

La classificazione per i tessuti a superficie pelosa è la seguente:

- Classe 1: tempo medio di combustione > 7.0 s o tempo medio di combustione compreso tra 0 s e 7 s senza combustione del tessuto base
- Classe 2: tempo di combustione medio compreso tra 4 s e 7 s con combustione del tessuto base
- Classe 3: tempo medio di combustione < 4.0 s con combustione del tessuto base

I materiali sottoposti a prova soddisfano i requisiti della Norma se è loro attribuita la Classe 1 o la Classe 2.

CPSC 16 CFR Parte 1615:2008 e Parte 1616:2008 “Standard per l’infiammabilità dei tessuti per l’abbigliamento da notte per bambini”.

La Norma, rilasciata dalla Commissione statunitense per la Sicurezza dei Prodotti per i Consumatori (CPSC), descrive un metodo per determinare l’infiammabilità di tessuti per abbigliamento da notte per bambini.

Il metodo prevede che 5 provette, di dimensioni specificate e opportunamente condizionate, siano sospese verticalmente mediante apposito porta-provette all’interno di una cabina di prova e sottoposti ad una fiamma lunga 3.8 cm (prodotta da un bruciatore alimentato da gas con almeno il 97 % di metano e inclinato di 25° rispetto alla verticale) lungo il loro bordo inferiore per un tempo di (3.0 ± 0.2) s. Alla scomparsa dell’incandescenza, si rimuove il campione e si misura la lunghezza dell’area carbonizzata come la distanza dalla fine di tale area al bordo del campione esposto alla fiamma.

I criteri di accettazione della prova sono:

- lunghezza dell’area carbonizzata (calcolata come media su 5 provette) non superiore a 17.8 cm
- nessuna provetta presenta una lunghezza dell’area carbonizzata superiore a 25.4 cm

UNI EN ISO 15025:2003 “Indumenti di protezione – Protezione contro il calore e la fiamma – Metodo di prova per la propagazione limitata della fiamma”.

La Norma specifica un metodo per la misurazione delle proprietà di propagazione limitata della fiamma dei tessili orientati verticalmente quando sottoposti a una piccola fiamma applicata superficialmente (Procedimento A) o al bordo (Procedimento B).

Il metodo di prova prevede di ricavare 6 provette di dimensioni e orientamento determinati che devono essere condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Il bruciatore deve essere alimentato con propano, butano o una miscela dei due gas.

La preparazione dell’apparato di prova (posizione del bruciatore, regolazione della fiamma, ecc.) è analoga a quella riportata nella UNI EN ISO 6940:2004.

L’eventuale rilevamento dei detriti si effettua utilizzando carta da filtro e in accordo con la metodologia e le caratteristiche riportate nella UNI EN 1103:2007.

La fiamma deve essere applicata per 10 s e si deve registrare:

- se qualche fiamma raggiunge il bordo superiore o uno dei bordi verticali del provino
- il tempo di persistenza della fiamma
- se l’incandescenza residua si sviluppa oltre la superficie di diffusione della fiamma (di solito la superficie carbonizzata) nell’area non danneggiata
- il tempo di incandescenza residua
- il verificarsi di detriti
- se i detriti incendiano la carta da filtro o meno
- se si sviluppa un foro (non applicabile nel caso di ignizione dal bordo)

La misurazione della lunghezza dell’area carbonizzata è facoltativa.

UNI EN 367:1993 “Indumenti di protezione – Protezione contro il calore e le fiamme – Metodo di prova: determinazione della trasmissione di calore mediante esposizione ad una fiamma”.

La Norma definisce un metodo di confronto della trasmissione del calore attraverso i materiali o assemblaggi di materiali utilizzati per gli indumenti di protezione. La classificazione dei materiali avviene grazie al calcolo di un Indice di Trasferimento del Calore, che fornisce un’indicazione della protezione relativa nelle condizioni di prova specificate.

Il metodo di prova richiede di ricavare almeno 3 provette di dimensioni specificate che devono essere

condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Il bruciatore (Meker a becco piatto) per la generazione della fiamma deve essere alimentato con gas propano.

Per la misura del calore si deve utilizzare un calorimetro a disco di rame con caratteristiche specificate.

L'assemblaggio dell'apparato di prova deve essere eseguito secondo le specifiche della Norma, garantendo in particolare che la faccia superiore del porta-provino si trovi 50 mm sopra e parallela alla faccia superiore del bruciatore posto in verticale.

La prova consiste nell'esporre la provetta, montata nell'apposito porta-provetta, alla fiamma generata dal bruciatore e mantenerla in questo stato fino a quando non si osserva un aumento della temperatura di (24 ± 0.2) °C a livello del calorimetro (**Figura 3**). Durante questa fase è necessario registrare qualsiasi alterazione nell'aspetto del provino durante la prova (ritiro, strinatura, carbonizzazione, foratura, incandescenza, fusione, gocciolamento).

Sulla base dei valori medi dei tempi necessari per l'aumento di (24 ± 0.2) °C a livello del calorimetro si determina l'Indice di Trasferimento del Calore.

UNI ISO 3795:1992 “Veicoli stradali, trattrici, macchine agricole e forestali – Determinazione del comportamento alla combustione dei materiali all'interno dei veicoli”.

La Norma descrive un metodo per determinare la velocità di combustione orizzontale dei materiali di rivestimento impiegati negli abitacoli degli autoveicoli (autovetture, autocarri, autobus, ecc.) e delle trattrici, macchine agricole e forestali dopo esposizione degli stessi all'azione di una fiamma di modesta energia.

La prova si effettua su provette di dimensioni specificate che devono essere condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Il bruciatore deve essere alimentato con gas dal potere calorifico di circa 38 MJ/m³ (es. gas naturale). La fiamma generata deve avere un'altezza di 38 mm.

Il metodo di prova prevede di portare a contatto la provetta, montata su apposito porta-provetta dotato di riferimenti di misura, con la fiamma in modo che quest'ultima lambisca l'estremità inferiore della provetta secondo le specifiche indicate dalla Norma. Il tempo di esposizione alla fiamma deve essere di 15 s, passati i quali il bruciatore è spento.

La misura del tempo di combustione inizia quando il punto di attacco della fiamma supera il primo riferimento di misura e termina quando raggiunge l'ultimo oppure quando la fiamma si spegne prima di raggiungerlo. Se la fiamma non raggiunge l'ultimo riferimento di misura, la distanza bruciata è misurata fino al punto di spegnimento della fiamma. Se la provetta non prende fuoco, oppure non continua a bruciare dopo spegnimento del bruciatore o se la fiamma si spegne prima di aver raggiunto il primo riferimento di misura, si considera una velocità di combustione pari a 0 mm/min.

La velocità di combustione è determinata mediante il rapporto tra la lunghezza, espressa in millimetri, della distanza bruciata e la durata di combustione, espressa in secondi, della distanza bruciata. Il rapporto è poi moltiplicato per 60 per ottenere il risultato espresso in millimetri al minuto.

Norme di Prova che prevedono l'uso di spruzzi di metallo fuso

ISO 9150:1988 “Indumenti di protezione – Determinazione del comportamento dei materiali all'impatto di piccoli spruzzi di metallo fuso”.

La Norma specifica un metodo di prova per la valutazione del comportamento dei materiali utilizzati per la produzione di indumenti di protezione quando sono colpiti da piccoli spruzzi di metallo (acciaio) fuso.

Le particelle di metallo fuso sono prodotte esponendo barre di acciaio (con caratteristiche specificate) alla fiamma di una torcia ad ossi-acetilene per saldatura. Le particelle così prodotte sono guidate verso la provetta grazie ad un'apposita guida.

Il metodo richiede di ricavare dal materiale sottoposto a prova 10 provette di dimensioni specificate che andranno condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 2) %. Le provette sono montate in verticale su un apposito porta-provette dotato di un sensore di temperatura con caratteristiche specificate. La guida delle particelle di metallo deve essere inclinata di 45° rispetto alla provetta e la sua estremità deve trovarsi ad una distanza di (1.5 ± 1) mm dalla superficie esterna della provetta (**Figura 4**).

Per ognuna delle 10 provette, si deve determinare il numero di particelle di metallo fuso richiesto per far aumentare di 40 gradi Kelvin la temperatura registrata sulla superficie interna della provetta. Tale numero è indicativo del comportamento del materiale sottoposto a prova nei confronti di piccoli spruzzi di metallo fuso.

UNI EN ISO 9185:2008 “Indumenti di protezione – Valutazione della resistenza dei materiali allo spruzzo di metallo fuso”.

La Norma specifica un metodo per la valutazione della resistenza alla penetrazione del calore dei materiali destinati ad essere utilizzati in indumenti di protezione contro grandi spruzzi di metallo fuso. Fornisce in particolare le procedure specifiche per la valutazione degli effetti dello spruzzo di alluminio, criolite (sale complesso di alluminio, fluoro e sodio), rame, ferro e acciaio al carbonio.

Il materiale, opportunamente condizionato, è testato mediante il versamento di quantità note di metallo fuso sulla provetta, montata su un apposito porta-provetta e con orientamento definito. Il danno è valutato mediante l'utilizzo di un sensore in PVC termoplastico posto direttamente dietro e a contatto con la provetta. Si valuta ogni eventuale cambiamento del sensore e anche ogni eventuale aderenza del metallo alla superficie della provetta. In funzione del risultato ottenuto, la prova deve essere ripetuta utilizzando quantità maggiori o minori di metallo fino a determinare la minima quantità necessaria a danneggiare il sensore. Infine, sulla base dei dati raccolti, la Norma specifica come ricavare un indice indicativo della resistenza del materiale sottoposto alla prova nei confronti degli spruzzi di metallo fuso.

Norme di Prova che prevedono l'uso di arco elettrico

CEI EN 61482-1-2:2008 “Lavori sotto tensione – Indumenti protettivi contro l'effetto termico dell'arco elettrico – Parte 1-2: Metodi di prova – Metodo 2: Determinazione delle classi di protezione dall'arco, di materiale e indumenti usando il metodo di prova dell'arco forzato e diretto (camera di prova)”.

La Norma specifica i metodi di prova dei materiali e degli indumenti destinati ad essere utilizzati per il vestiario resistente al calore e al fuoco dei lavoratori esposti agli archi elettrici. I metodi di prova indicati hanno lo scopo di stabilire se, in condizioni definite, la protezione termica dall'arco è soddisfatta. La prova può essere effettuata secondo 2 classi (Classe 1 e Classe 2) in funzione della corrente elettrica prevista nello scenario di rischio.

La valutazione di materiali e vestiario di protezione si basa sull'utilizzo di un arco elettrico diretto e forzato in condizioni di laboratorio ben definite.

Materiali e vestiario protettivo sono sottoposti a prova con due metodi:

- Metodo della camera di prova per i materiali, in cui la quantità di energia termica trasmessa dal materiale piatto è misurata durante e dopo l'esposizione ad un arco elettrico specificato. La prestazione dei materiali è determinata dalla quantità di calore trasmesso attraverso la provetta e da altri parametri termici. Il flusso termico dell'esposizione e quello trasferito dalla provetta sono misurati con calorimetri di rame e il grado al quale la temperatura dei calorimetri aumenta è una misura diretta dell'energia termica ricevuta. I dati del trasferimento del calore sono utilizzati per valutare l'inizio di una bruciatura di secondo grado usando la curva di Stoll, che quantifica la quantità di calore e il tempo richiesti per produrre appunto una bruciatura di secondo grado in diverse condizioni di esposizione. La risposta del materiale è ulteriormente descritta registrando gli effetti dell'esposizione all'arco elettrico (tempo dicombustione, formazione di fori, fusione, carbonizzazione, infragilimento, diminuzione di spessore, energia trasmessa).
- Metodo della camera di prova per gli indumenti: utilizzato per provare la condizione del vestiario dopo esposizione all'arco, comprese tutte le forniture di confezione, il filo di cucitura, le allacciature e gli altri accessori. Gli effetti dell'esposizione all'arco elettrico devono essere osservati e registrati: tempo di combustione, formazione di fori, fusione, carbonizzazione, infragilimento, diminuzione di spessore, funzionamento degli accessori. Non è misurato nessun flusso termico.

I metodi di prova richiedono che le provette per la prova dei materiali siano una serie di minimo 4 e massimo 5 elementi di dimensioni specificate, mentre la provetta per la prova degli indumenti deve essere un articolo di vestiario (es. giacca) costituito dal materiale di prova con tutti gli accessori di confezione, le allacciature e le tasche.

Tutte le provette devono essere condizionate mediante lavaggi determinati e pre-condizionate prima della prova per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura compresa tra 18 °C e 28 °C e con umidità relativa compresa tra 45 % e 75 %.

Le provette per le prove dei materiali sono posizionate su una piastra di prova piana dotata di calorimetri dalle caratteristiche specificate, mentre quelle per le prove degli indumenti sono posizionate su un manichino a mezzo busto. La piastra piana e il manichino sono collocati ad una distanza di (300 ± 5) mm dagli elettrodi che generano l'arco elettrico. Gli elettrodi sono collocati all'interno di una camera di prova di dimensioni e caratteristiche specificate, costruita con un materiale non conduttore resistente al calore (es. gesso). La camera è strutturata in modo da esporre il materiale di prova all'azione dell'arco generato dagli elettrodi. Quest'ultimo deve possedere specifiche caratteristiche:

- Tensione di prova: 400V a.c. $\pm 5\%$
 - Corrente di prova: Classe 1: 4kA $\pm 5\%$; Classe 2: 7 kA $\pm 5\%$
 - Durata d'arco: 500 ms $\pm 5\%$
 - Frequenza: (50 \pm 0.1) Hz o (60 \pm 0.12) Hz
- I risultati della prova devono fornire:
- l'istante di inizio dell'arco
 - la temperatura di picco ΔT_p
 - la durata fino alla temperatura di picco t_{max}
 - l'energia incidente E_{it}

In aggiunta, si deve effettuare un'ispezione visiva secondo quanto indicato in precedenza.

I criteri di accettazione della prova sono:

- tempo di combustione ≤ 5 s
- nessuna fusione attraverso il lato interno
- nessun foro superiore a 5 mm in ogni direzione (nello strato più interno)
- tutte le coppie di valori E_{it} - t_{max} sono inferiori ai valori di Stoll corrispondenti (solo per i materiali)
- le allacciature sono funzionanti (solo per gli indumenti)
- gli accessori non hanno influenza negativa sulla combustione, sulla fusione e sulla formazione di fori (solo per gli indumenti)

Norme di Prova che prevedono l'uso di altre fonti di calore

UNI EN 1021-2:2006 "Mobili – Verifica dell'accendibilità dei mobili imbottiti – Parte 2: Sorgente di accensione: sigaretta in combustione lenta".

La Norma definisce un metodo di prova per la valutazione dell'accendibilità di combinazioni di materiali, come rivestimenti e imbottiture utilizzate in sedili imbottiti, quando sottoposti ad una sigaretta in combustione lenta come sorgente di calore.

Il metodo di prova prevede l'utilizzo di un seggiola di prova, costituita da due cornici rettangolari incernierate tra loro e in grado di essere bloccate ad angolo retto.

Le provette, di dimensioni specificate e condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (23 \pm 2) °C e umidità relativa di (50 \pm 5) %, sono assemblate sulla seggiola di prova in modo da replicare la condizione reale di utilizzo.

La sigaretta da utilizzare come sorgente di calore deve essere condizionata come le provette e possedere le seguenti caratteristiche:

- lunghezza: (68 \pm 2) mm
- diametro: (8 \pm 0.5) mm
- massa: (0.95 \pm 0.1) g
- velocità di combustione: (8 \pm 2) min / 40 mm

Dopo aver acceso la sigaretta, attendere che si sia consumata per non meno di 5 mm e non più di 8 mm e poi posizionarla lungo la giunzione tra la parte verticale e quella orizzontale dell'assemblaggio di prova.

Durante la prova è necessario osservare e registrare se si è verificata o meno l'ignizione del materiale. Se si verifica ignizione, si deve registrare se è con sviluppo di fumo o con sviluppo di fiamma.

UNI EN ISO 6942:2004 "Indumenti di protezione – Protezione contro il calore e il fuoco – Metodo di prova: valutazione dei materiali e materiali assemblati quando esposti ad una sorgente di calore radiante".

La Norma definisce due metodi di prova (metodo A e metodo B) per determinare il comportamento dei materiali destinati alla produzione di indumenti di protezione contro il calore quando sottoposti a calore radiante. Il Metodo A permette di determinare visivamente qualunque modifica del materiale dopo l'azione della radiazione da calore. Il Metodo B permette invece di determinare l'effetto protettivo dei materiali.

La sorgente di calore è costituita da 6 barre riscaldanti al carburo di silicio con le seguenti caratteristiche:

- lunghezza totale: (356 \pm 2) mm
- lunghezza del pezzo riscaldante: (178 \pm 2) mm
- diametro: (7.9 \pm 0.1) mm
- resistenza elettrica: 3.6 Ω $\pm 10\%$ a 1070 °C

Le provette, di dimensioni specificate e condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura

di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 2) %, sono alloggiato su un apposito porta-provino che ne permette l'esposizione alla sorgente di calore radiante (**Figura 5**). Nel caso del Metodo B, il porta-provino è interfacciato con un calorimetro di caratteristiche determinate.

La prova può essere eseguita con un livello di densità di flusso di calore incidente scelto tra tre, a seconda dell'impiego previsto per il materiale di prova:

- basso: 5 kW/m² e 10 kW/m²
- medio: 20 kW/m² e 40 kW/m²
- alto: 80 kW/m²

Per il Metodo A, la prova consiste nell'esporre la provetta al calore radiante per 3 min e successivamente eseguire un'ispezione visiva registrando ogni eventuale cambiamento (scolorimento, formazione di depositi, bruciatura, carbonizzazione, rottura, fusione, restringimento, sublimazione, ecc.)

Per il metodo B, la prova consiste nell'esporre la provetta al calore radiante per il tempo necessario ad ottenere un aumento di temperatura registrato dal calorimetro di 30 °C. A fine prova, sulla base di specifici parametri e utilizzando le formule di calcolo riportate dalla Norma, si ricava l'Indice di Trasferimento del Calore Radiante RHTI.

ISO 12127-1:2007 “Indumenti di protezione – Protezione contro il calore e il fuoco – Determinazione della trasmissione del calore da contatto attraverso indumenti di protezione o materiali costituenti – Parte 1: Metodo di prova che utilizza il calore da contatto prodotto da un cilindro riscaldante”.

La Norma definisce un metodo di prova per la valutazione della trasmissione del calore da contatto attraverso indumenti di protezione nell'intervallo di temperatura tra 100 °C e 500 °C.

La fonte di calore da contatto è rappresentata da un cilindro riscaldato costruito con un metallo resistente a temperature superiori a 500 °C (es. nickel) e di dimensioni specificate.

Le provette sono di forma circolare con diametro di 80 mm e sono condizionate in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %.

Durante la prova, la provetta è posizionata sul calorimetro e il cilindro riscaldante è abbassato fino ad entrare in contatto con il materiale di prova (è anche possibile mantenere fermo il cilindro e alzare il calorimetro con la provetta) (**Figura 6**). Il contatto tra cilindro riscaldato e materiale di prova deve essere mantenuto per il tempo necessario ad aumentare la temperatura del calorimetro di 10 °C rispetto a quella iniziale.

A fine prova si registra il tempo di contatto e ogni eventuale cambiamento del materiale di prova.

Il tempo di contatto determinato mediante il metodo descritto è indicativo della capacità di trasmissione del calore del materiale sottoposto a prova.

ISO 17493:2000 “Indumenti ed equipaggiamento per la protezione contro il calore – Metodo di prova per la resistenza al calore convettivo utilizzando un forno a circolazione d'aria calda”.

La Norma descrive un metodo di prova per la valutazione della resistenza al calore di materiali utilizzati per l'abbigliamento protettivo, di accessori ed equipaggiamento quando esposti in un forno a circolazione d'aria calda. Lo scopo del metodo è quello di valutare i cambiamenti fisici del materiale ad una data temperatura di esposizione.

Le provette, campionate e dimensionate in modo specifico, devono essere condizionate per almeno 24 h in atmosfera normale con temperatura di (20 ± 2) °C e umidità relativa di (65 ± 5) %. Il metodo prevede di porre le provette sospese in un forno a circolazione forzata di aria calda per 5 min alla temperatura specificata dall'eventuale Norma di riferimento. In assenza di specifiche, la prova deve essere eseguita almeno ad una delle temperature di (185 ± 5) °C e (260 ± 5) °C. Durante e dopo l'esecuzione della prova deve essere registrato l'eventuale verificarsi dei seguenti eventi:

- ignizione del campione
- fusione del campione
- formazione di fori
- gocciolamento
- separazione di parti del campione per scissione e/o delaminazione
- variazioni dimensionali (se applicabile)
- effetto specifico del calore su ogni componente dell'indumento o equipaggiamento, inclusa la funzionalità
- variazione della flessibilità o di altre caratteristiche del materiale (se applicabile)

Glossario

Area carbonizzata. Area caratterizzata dalla formazione di un residuo fragile quando il materiale è esposto ad energia termica.

Curva di Stoll. Curva di energia termica e di tempo prodotta dai dati sulla tolleranza dei tessuti umani rispetto al calore e utilizzata per prevedere l'inizio di una ferita da ustione di secondo grado.

Densità del flusso di calore incidente. Quantità di energia incidente per unità di tempo sulla faccia esposta di un calorimetro, espressa in kW/m².

Detriti. Materiale che si separa dal provino durante il procedimento di prova e che cade dal provino senza produrre fiamma.

Detriti ardenti. Materiale che si separa dal provino durante il procedimento di prova e che cade dal provino e che accende la carta da filtro.

Energia trasmessa E_{it} . Energia termica (calore totale) ricevuta su un'unità di superficie in seguito ad un arco elettrico, misurata come aumento di temperatura di picco proporzionale di un sensore calorimetrico.

Equipaggiamento di protezione. Stivali, elmetti e dispositivi di protezione per occhi e volto.

Gocciolamento. Caduta di gocce e/o parti distaccate durante e/o dopo l'azione del calore.

Ignizione. Inizio della combustione.

Incandescenza residua. Persistenza della combustione con incandescenza di un materiale in condizioni di prova specificate, dopo la cessazione della fiamma o, qualora non si verifichi alcuna fiamma, dopo la rimozione della fonte di accensione.

Indice di Trasferimento del Calore (fiamma, HTI). Numero calcolato sulla base del tempo medio in secondi per ottenere un aumento della temperatura di (24.0 ± 0.2) °C quando misurato con il metodo riportato nella UNI EN 367:1993 utilizzando un disco di rame avente massa pari a (18.00 ± 0.05) g e temperatura iniziale di 25 ± 5 °C.

Indice di Trasferimento del Calore Radiante (RHTI). Numero calcolato sul tempo medio (misurato in secondi) necessario ad ottenere un aumento di temperatura di (24 ± 0.2) °C nel calorimetro quando sottoposto a prova con il metodo specificato dalla UNI EN ISO 6942:2004, con una densità del flusso di calore incidente specificata.

Temperatura di picco ΔT_p . Differenza tra la temperatura massima e la temperatura iniziale del sensore durante il tempo di esposizione all'arco elettrico.

Tempo di post-combustione. Tempo, espresso in secondi, che intercorre dal momento in cui si allontana la fiamma pilota dalla provetta fino al momento in cui si estingue la fiamma sulla provetta.

Tempo di post-incandescenza. Tempo, espresso in secondi, che intercorre dall'estinzione della fiamma sviluppata o, in assenza di questa, dall'allontanamento della fiamma di innesco, fino alla completa scomparsa dell'incandescenza.

Velocità di propagazione della fiamma. Velocità di propagazione del fronte di fiamma lungo la superficie della provetta espressa in millimetri al minuto.

Zona danneggiata. Estensione massima, espressa in millimetri, della parte di provetta che risulta combusta o fusa o presenta degradazione delle caratteristiche meccaniche.

Strumentazione utilizzata per l'esecuzione delle prove

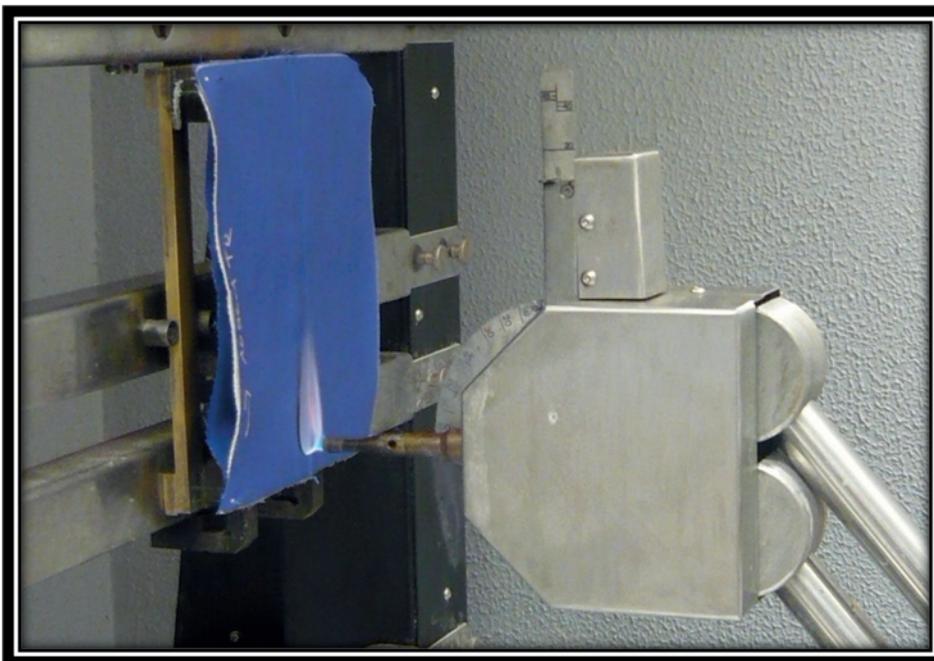
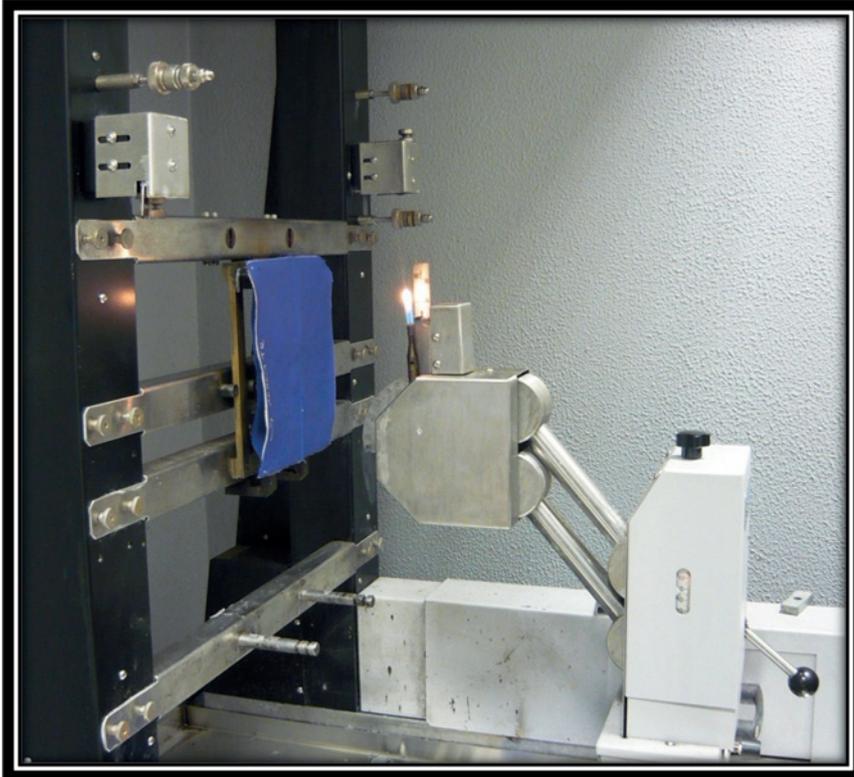


Figura 1. (A): strumentazione utilizzata per la valutazione della facilità di accensione e della propagazione della fiamma. (B): dettaglio del bruciatore in posizione di prova.



Figura 2. Strumentazione utilizzata per la valutazione dell'infiammabilità dei tessuti per abbigliamento (Norma americana).

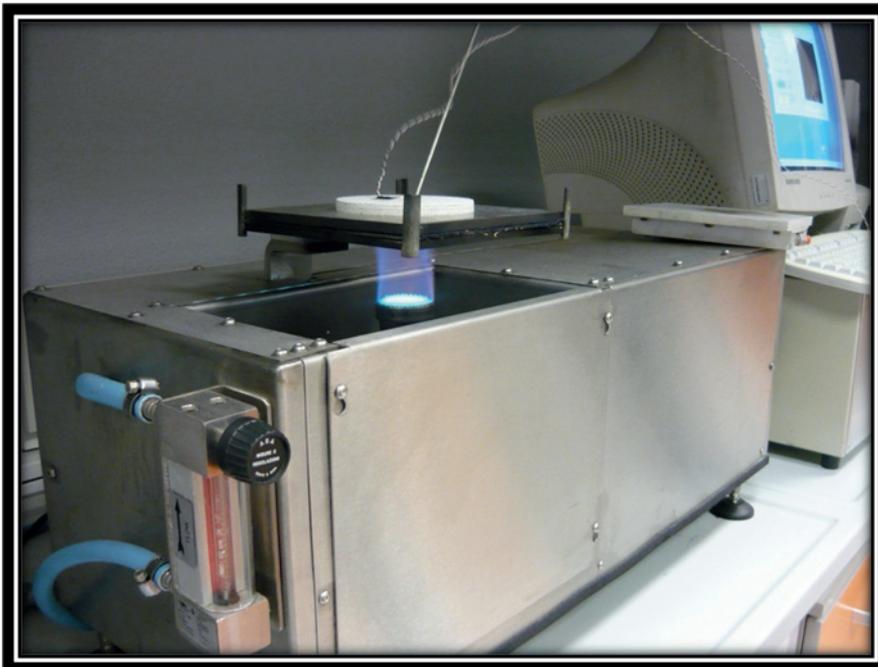


Figura 3. Strumentazione utilizzata per la determinazione della trasmissione di calore mediante esposizione ad una fiamma.

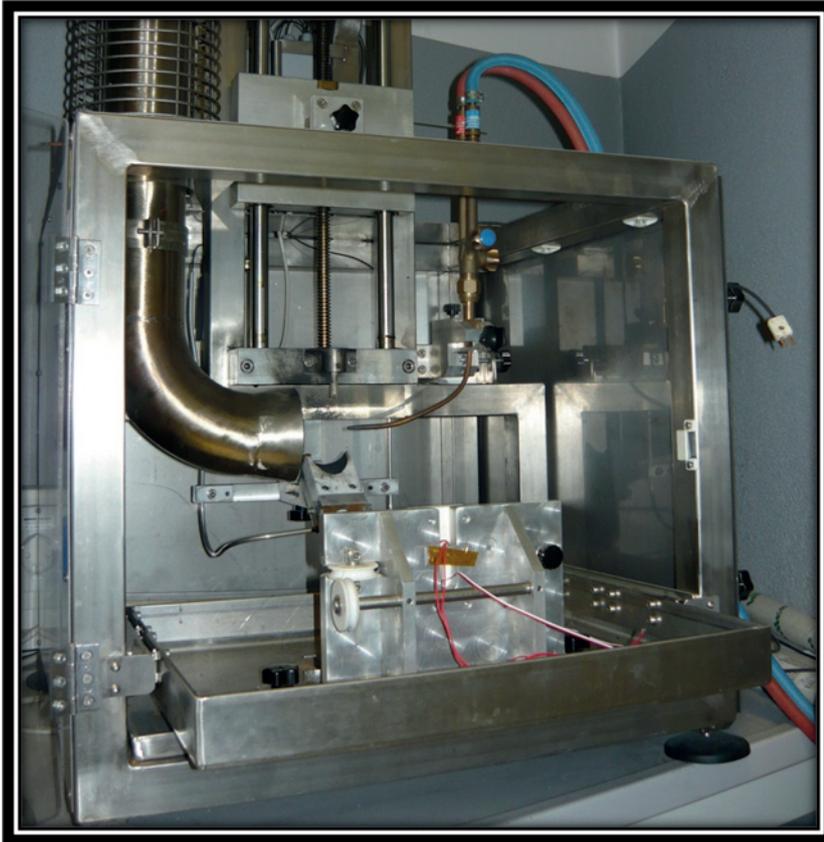


Figura 4. Strumentazione utilizzata per la valutazione del comportamento dei materiali all'impatto di piccoli spruzzi di metallo fuso.



Figura 5. Strumentazione utilizzata per la valutazione del comportamento dei materiali quando esposti ad una sorgente di calore radiante.



Figura 6. Strumentazione utilizzata per la valutazione della trasmissione del calore da contatto.

LE FIBRE INTRINSECAMENTE FLAME RETARDANT

Aldo Tempesti

TexClubTec, Associazione Italiana dei Tessili Tecnici ed Innovativi, Milano

Premessa

A fronte della crescente attenzione che autorità ed opinione pubblica stanno rivolgendo alla necessità dell'aumento della sicurezza per i rischi derivanti dal fuoco, negli anni si è creata una cultura della protezione. Questa ha visto coinvolto un numero sempre più ampio di settori, da quello dei produttori, a quello dei progettisti, fino al grande universo degli utilizzatori. Tutti interessati non solo alla ricerca di prodotti con nuove performance, ma spesso anche in grado di mantenere le proprietà dei prodotti tradizionali

Tuttavia, tale tematica è in continua evoluzione sia per le nuove ed emergenti esigenze di sicurezza che per i risvolti legislativi che l'utilizzo di prodotti destinati alla protezione dal fuoco può avere in ambito europeo.

In tale contesto, un aggiornamento periodico su quello che è lo stato dell'arte, in termini di soluzioni per migliorare il comportamento al fuoco dei materiali tessili, diventa fondamentale per gli operatori tessili e per i potenziali utilizzatori.

Se inizialmente si era alla ricerca di tessuti che semplicemente non si innescassero facilmente, successivamente è emersa la necessità che per il settore arredamento tali tessuti potessero mantenere determinate caratteristiche estetiche o che, per le applicazioni nell'abbigliamento, non fondessero, o che, in altri utilizzi, non sviluppassero fumi od eccessivo calore. Infine, attualmente, i trend della ricerca si stanno orientando verso nuovi orizzonti caratterizzati dalla sostenibilità ambientale delle produzioni, da una maggiore efficacia degli additivi o dalle opportunità offerte dalle nanotecnologie

Le fibre intrinsecamente flame retardant

Oltre ai tradizionali processi di trattamento ignifugo con i quali si può conferire ai tessuti tradizionali un migliore comportamento al fuoco, un metodo alternativo per ottenere tali caratteristiche, diventato ampiamente diffuso negli anni, è l'utilizzo di fibre intrinsecamente flame retardant. L'utilizzo di filati ottenuti con tali fibre consente di realizzare direttamente tessuti flame retardant, senza la necessità di alcun trattamento ignifugo successivo.

Il metodo, che consente di valutare le caratteristiche di ininfiammabilità delle singole fibre, è il Limit Oxygen Index (LOI). Tale test fornisce la misura della percentuale di ossigeno necessario nell'ambiente per far avvenire la combustione di un dato materiale e, poiché la percentuale di ossigeno nell'aria è del 21%, si può ritenere che fibre con un valore di LOI superiore a 25-26 si presentino con un buon comportamento al fuoco.

Tuttavia il LOI sulle fibre ha solo un valore indicativo per valutare il comportamento al fuoco, che deve essere poi confermato sui singoli utilizzi finali in quanto, nelle situazioni di rischio reali, il comportamento al fuoco del manufatto è funzione non solo del tipo di fibra utilizzata, ma anche del tipo di tessuto realizzato e cioè in relazione alla sua grammatura, alla struttura, al tipo di mista impiegata o al tipo di finissaggio.

Considerando così i prodotti presenti sul mercato, le varie fibre, sia naturali che sintetiche, si possono classificare riunendole per gruppi: si ha, pertanto, un gruppo di fibre, di facile innesco (quelle di maggior utilizzo negli impieghi tradizionali) con indice di LOI compreso fra 18 e 22; esiste poi un altro gruppo di fibre, ad effetto di fiamma ritardante, con LOI compreso fra 25 e 33 e quindi perfettamente rispondente alla maggior parte delle esigenze di protezione fuoco; infine con indice di LOI superiore, ma soprattutto con una maggiore stabilità al calore, vi sono poi alcune fibre denominate High Performance, le cui ottime caratteristiche termiche sono tuttavia controbilanciate da costi maggiori e limiti nel processo di trasformazione. Tali aspetti ne consentono quindi l'utilizzo solo in ambiti particolari quale, ad esempio, l'alta protezione, ove il costo e l'aspetto estetico sono meno importanti della performance, od ambiti di processi produttivi industriali

Indice LOI delle fibre senza alcun tipo di trattamento ignifugo

Fibre che si innescano facilmente	Polipropilene	18
	Acrilico	19
	Cotone	20
	Poliammide	22
	Poliestere	22
Fibre con effetto fiamma ritardante	Lana	25
	Viscosa FR	28
	Poliestere FR	29
	Modacrilico	31-33
Fibre Resistenti al calore (High Performance)	Aramidiche	27-32
	Poliammide-immide	31-32
	Melamminica	31-33
	Fenoliche	30-34
	Polifenilene- solfuro	34-35
	Copoliammide aromatica	36-38
	Polibenzen-imidazolo	41
	Poliacrilato-reticolato	43
Acrilici preossidati	50	

Fibre con effetto di fiamma ritardato

Sono fibre che, grazie alla loro struttura molecolare ottenuta durante il processo di polimerizzazione, presentano proprietà ignifughe permanenti, esplicando un'azione di ritardo o di inibizione della fiamma. In tal modo non necessitano di ulteriori trattamenti e mantengono le loro proprietà anche dopo molto tempo o molteplici lavaggi.

In generale i processi chimici attraverso i quali si ottengono fibre intrinsecamente ignifughe sono finalizzati ai seguenti obiettivi:

- incrementare la quantità di calore necessaria per la pirolisi, rendendo così necessarie fonti di calore più intense per la combustione
- ridurre la quantità e la velocità di formazione dei gas combustibili
- facilitare la formazione di prodotti volatili incombustibili
- favorire durante la pirolisi l'emissione di prodotti volatili inibitori di ossidazione in grado di rallentare la combustione

Fibre poliestere FR

Il poliestere è una fibra sintetica policondensata, costituita da polietilentereftalato derivato dalla condensazione dell'acido tereftalico con glicole etilenico. Per rendere intrinsecamente ignifugo il poliestere si possono utilizzare comonomeri FR od aggiungere additivi FR durante l'estrusione.

Fra gli additivi utilizzati vi sono quelli a base di fosforo che consentono, con un contenuto dello 0,6%, di ottenere una fibra con indice di LOI di 28, senza formazione di gocce fuse accese e sviluppo di fumi tossici. Rimane tuttavia la caratteristica di termoretrazione che ne limita l'utilizzo nel settore dell'abbigliamento protettivo.

Oltre alla caratteristica flame-retardant, il poliestere possiede anche buona resistenza all'abrasione, alla sgualcitura, alla luce, facilità di manutenzione, termocoibenza e non è attaccabile da microrganismi e muffe. Gli impieghi di questa fibra sono innumerevoli, in particolare nell'arredamento per utilizzi come tendaggi, fodere, rivestimento mobili, tappezzeria, imbottiture, biancheria per arredo.

Fibra modacrilica

Si tratta di una fibra acrilica modificata con monomeri alogenati (cloruro di vinile o di vinilidene), ove la percentuale di acrilonitrile è compresa fra il 50% e l'85%. È commercializzata soprattutto in fiocco.

Le caratteristiche della fibra modacrilica sono molto simili a quelle della fibra acrilica: stabilità dimensionale, tenacità, resistenza alla luce e ai lavaggi, mano morbida, buon drappeggio, coibenza termica, solidità ai colori.

Le tipologie di fibra modacrilica impiegate per la protezione dal fuoco (vi è anche la tipologia utilizzata per i

tessuti a pelo, con un indice LOI inferiore) presentano un LOI in genere compreso fra 31 e 33 (alcune tipologie di fibra arrivano ad un LOI di 35) a seconda del contenuto del comonomero alogenato e di eventuali altri additivi utilizzati con funzione sinergica.

Il problema principale che può presentare la fibra modacrilica è lo sviluppo di fumi che in determinate condizioni di combustione può portare alla formazione di acido cloridrico e acido cianidrico o, come la lana, di monossido di carbonio e prodotti azotati

I tessuti realizzati in fibra modacrilica vengono utilizzati nel settore dell'abbigliamento protettivo, per giocattoli, ed in arredamento come tendaggi, rivestimento per mobili o nei tessuti per i mezzi di trasporto.

Viscosa FR

Le fibre di viscosa, ottenute mediante l'utilizzo del polimero naturale cellulosico, sono utilizzate principalmente in miste con altre fibre quali, ad esempio, cotone e poliestere, presentando il comfort tipico delle fibre vegetali ed una buona resistenza all'usura.

Tuttavia, poiché la viscosa è altamente infiammabile, è possibile renderla flame retardant attraverso l'aggiunta in fase di estrusione di specifici additivi a base di fosforo e di solfuri azotati. La viscosa FR non ha particolari problemi in fase di tintura ed ha buone caratteristiche tessili, ma presenta costi maggiori del poliestere FR e del modacrilico. Tale fibra può essere utilizzata nel settore dei tralicci per materassi o per coperte FR mentre, in mista con fibre aramidiche, è impiegata nel settore dell'abbigliamento protettivo. Viene talvolta impiegata anche nel settore arredamento in mista con lana, particolarmente per rivestimenti di sedili di aerei.

Sono state sviluppate anche fibre di viscosa contenenti acido polisilicico e composti di alluminio che migliorano il comportamento al fuoco delle fibre originali per la maggiore quantità di materiale inorganico presente, per una più vasta area carbonizzata e per un rilascio di acqua a più bassa temperatura che limita il propagarsi della fiamma.

Fibre Cloroviniliche

Si può citare tale tipologia di fibra ottenuta dalla polimerizzazione del cloruro di vinile, più per memoria storica che per una reale consistenza sul mercato dei tessuti flame retardant. Fu infatti una delle prime tipologie di fibre FR messe a punto, intorno agli anni sessanta, anche se dopo una prima diffusione, il suo utilizzo nel settore della protezione dal fuoco diminuì inesorabilmente per problemi di trasformazione, di costi elevati e per problematiche di natura ambientale.

Attualmente la fibra clorovinilica viene utilizzata nella maglieria intima in quanto, per la sua composizione chimica, presenta la caratteristica di triboelettricità (creazione di un dipolo elettrico tra la pelle umana e il prodotto tessile) con conseguente beneficio per l'organismo.

Fibre resistenti al calore (Fibre High Performance)

Oltre al buon comportamento al fuoco, in molti casi si richiede ai materiali tessili anche una buona resistenza al calore. Per secoli, l'unica fibra con tali caratteristiche è stata l'amianto, fibra economica e naturale dalle caratteristiche molto interessanti, ma così fine da poter essere inalata attraverso le vie respiratorie diventando causa dello sviluppo di tumori letali

Si è dovuto così procedere alla messa a punto di altri materiali costituiti da fibre tessili che, oltre al buon comportamento al fuoco, presentassero in talune applicazioni performance di alto livello.

Le fibre così sviluppate rientrano nella generica categoria delle fibre High Performance, che pur rappresentando una limitata quota del globale mercato del tessile flame retardant, sono in grande espansione in settori quali l'aerospaziale, l'abbigliamento altamente protettivo, il settore militare, la filtrazione e le guarnizioni industriali. Queste tipologie di fibre, per le specifiche caratteristiche di struttura polimerica (in genere altamente cristallina e orientata) o di proprietà fisico-chimiche, presentano però alcune problematiche dal punto di vista della trasformazione tessile in fase di filatura, tessitura o in tintura.

Le caratteristiche di tali fibre hanno portato anche alla realizzazione di filati particolari quali quelli ad anima, con un filo continuo all'interno e un altro tipo di filato all'esterno. L'anima può avere una funzione di rinforzo (esempio anima in fibra di vetro) per particolari applicazioni, oppure di protezione vera e propria dal fuoco (per esempio l'anima in fibra aramidica).

Fibre aramidiche

Tra le fibre High Performance le più utilizzate sono, senza dubbio, le aramidiche (meta o para) che, grazie alla presenza di composti aromatici e doppi legami chimici, conferiscono alla fibra la peculiare caratteristica flame-

retardant; esse non fondono, non gocciolano, ma carbonizzano.

Tali fibre carbonizzano sopra i 400°C e possono resistere per breve tempo fino a 700°C. Le fibre meta-aramidiche (LOI 29-32) quali quelle prodotte da Dupont (Nomex), Teijin (Conex) e Unitika (Apyeil) sono utilizzate essenzialmente nel settore dell'abbigliamento protettivo o come non tessuti per filtrazione od isolamento termico, mentre le para-aramidiche (LOI 27-29), quali Kevlar od il Twaron, sono utilizzate per protezione balistica.

Le aramidiche hanno un elevato costo e una difficoltà di assorbimento del colore. Particolari miste di meta e para aramidiche presentano ottimali caratteristiche di resistenza meccanica e di resistenza al calore formando, di fronte alla fiamma, una superficie carbonizzata stabile. Il Nomex è diffuso anche in miste con fibre FR, come lana trattata FR o Viscosa FR. Il Karvin è una mista di 30% Nomex, 65% viscosa FR e 5% Kevlar.

Fibre poliammide - immide

La fibra più nota è il Kermel, che può essere utilizzata sia nella realizzazione di filati (anche nella forma tinta in massa) che per nontessuti. Viene utilizzata per abbigliamento protettivo per Vigili del Fuoco, per uso militare o nell'industria petrolchimica. Il suo LOI è di 31-32, non fonde ma carbonizza e resiste fino a 250°C anche per prolungate esposizioni. E' utilizzabile anche in miste, di cui la più diffusa è 65% Kermel 35% viscosa FR con una buona resistenza anche alle radiazioni UV.

Fibre melamminiche

La più nota è il Basofil, a base melamminica, con indice di LOI 31-33, assorbimento di umidità pari al 4% ed utilizzabile in modo continuo fino a 200°C. Nel settore fonderie viene utilizzato un filato prodotto con tecnologia DREF in cui un "anima" di fibra di vetro viene ricoperto con una mista Basofil/aramide.

Fibre fenoliche

Il Kynol, con indice di LOI di 30-34, è la fibra più nota di questo tipo, derivante dalla filatura di una resina fenolica di formaldeide. La fibra è morbida, di colore giallo, con una capacità di assorbimento dell'umidità del 6-7%. Esposte al calore, le fibre fenoliche carbonizzano gradualmente, ma per le limitate caratteristiche meccaniche non vengono molto utilizzate nel settore abbigliamento protettivo.

Polifenilene solfuro (PPS)

Il marchio più conosciuto è il Ryton; si tratta di una fibra con un indice di LOI di 34-35. La caratteristica di buona resistenza chimica e la capacità di mantenere le proprietà fisiche, anche in condizioni estreme, la rende idonea per abbigliamento protettivo.

Fibra copoliammide aromatica

Con tale generica denominazione è stata sviluppata dalla Lenzing il P84. Tale fibra non fonde, ma carbonizza oltre i 500°C ed ha un indice di LOI di 36-38. Il colore base della fibra è giallo oro, ma viene prodotta anche tinta in massa in un numero limitato di colori. Le sezioni della fibra sono irregolari e ciò consente un notevole grado di copertura con un peso più leggero. Gli utilizzi del P84 sono soprattutto nell'abbigliamento protettivo, nel settore aeronautico e nella filtrazione.

Polibenzimidazolo (PBI)

Si tratta di una fibra organica non combustibile. Il suo LOI è di 41 e sviluppa solo una quantità di fumi limitata quando esposta al fuoco. Può resistere per tempi prolungati a 300°- 350°C ed a 600°C per 3-5 sec. Le sue caratteristiche consentono la stessa protezione dell'amianto con un peso più leggero; l'assorbimento di umidità, in misura maggiore del cotone, comporta effetti positivi sul grado di comfort. Il suo utilizzo è limitato dal costo e fra i suoi impieghi vi sono gli interliner con effetto barriera per i sedili degli aerei, l'abbigliamento per vigili del fuoco e per piloti di Formula 1. Il PBI è stato considerato per anni materiale strategico del governo americano e quindi non commerciabile: infatti la sua origine risale alla ricerca ed allo sviluppo successivo effettuato per il programma spaziale Apollo.

Poliacrilato

Si tratta di copolimero reticolato di acido acrilico e acrilamide. Il LOI è di 43 e quando esposto alla fiamma non brucia, non fonde e non emette fumi o gas tossici. Poiché presenta bassa tenacità e notevole fragilità si presta principalmente ad essere utilizzato come non tessuto. Grazie anche alle sue caratteristiche di resistenza agli agenti acidi e basici viene utilizzato nel settore filtrazione di liquidi e gas caldi.

Fibre parzialmente carbonizzate (o preossidate)

Sono fibre ottenute con trattamenti termici di fibre di viscosa o di precursori acrilici e sono un stadio intermedio della produzione delle fibre di carbonio. Sui precursori acrilici il trattamento di ossidazione può essere effettuato su fibra, filamento o tessuto mentre sulla viscosa in genere viene effettuato sui tessuti. Tali fibre presentano una eccezionale resistenza al calore, non bruciano (LOI circa 50), non fondono e resistono agli spruzzi di metalli fusi. Dopo esposizione alla fiamma, il tessuto rimane flessibile. Tali caratteristiche le rendono interessanti nell'impiego per abbigliamento protettivo (in mista con lana) o nel settore degli interliner per aerei (in mista con fibre aramidiche). Sul mercato si trovano anche la mista con la fibra modacrilica per underwear protettivo e il tessuto alluminizzato da utilizzare in prossimità di forti fonti di calore per contrastarne la diffusione radiante.

Fibre inorganiche

Per taluni impieghi di natura strutturale o nell'ingegneria civile, sono utilizzate talvolta fibre a base inorganica che, a fronte di elevate performance tecniche, presentano invece problemi per un utilizzo nei settori più tradizionali.

Fra le fibre presenti in questa categoria molto diffuse sono le fibre di vetro. Tali fibre sono materiali resistenti al calore e, perciò, oggi utilizzate anche in sostituzione dell'amianto in quanto il loro diametro è maggiore e non possono essere inalate. Esse hanno una resistenza termica fino a 450°C e possono essere filate e tessute. Tuttavia, possono causare irritazione alla pelle e ciò ne limita l'utilizzo nel settore dell'abbigliamento protettivo.

Sono state sviluppate anche diverse fibre ceramiche che, resistendo a temperature tra i 1000 ed i 1400 °C, hanno un ottimo comportamento al fuoco ed al calore, anche se hanno la caratteristica di essere molto abrasive e quindi presentare problemi durante la trasformazione tessile. Inoltre, avendo un'alta densità e non presentandosi bene dal punto di vista estetico, sono principalmente impiegate per usi tecnici.

Sviluppi futuri

Dopo la messa a punto di tessuti in grado di non innescarsi facilmente sulla base delle priorità che si stanno delineando per la società del nuovo millennio, gli sviluppi nel settore delle fibre intrinsecamente ignifughe si stanno orientando verso orizzonti più ampi ed articolati.

Fra le tematiche, a livello internazionale, maggiormente affrontate nel settore della ricerca e sviluppo vi sono le seguenti.

Sostenibilità ambientale

Si sta puntando allo sviluppo di tecnologie di produzioni di tessili flame retardant le cui trasformazioni possano essere ecologicamente sostenibili. In tal senso è considerato non solo lo stadio produttivo ma analizzato l'intero ciclo di vita del prodotto.

Un secondo aspetto, per consentire una maggiore sicurezza con un minor utilizzo di prodotti chimici, è un approccio analitico più approfondito dei rischi/vantaggi esistenti da cui una revisione, nella direzione di una maggiore severità delle prove di tossicità ed ecotossicità.

Sistemi interattivi fra fibre FR e sistemi intumescenti

Si sta lavorando alla realizzazione di un sistema composito costituito da fibra FR ed un prodotto intumescente: a contatto con il fuoco si crea una zona carbonizzata stabile e molto resistente alla temperatura. In tal modo, ad esempio, sistemi FR a base di fibre cellulosiche e prodotti intumescenti potrebbero presentare comportamento al fuoco paragonabile a quello delle fibre aramidiche.

Sistemi intumescenti per fibre Poliestere e Polipropileniche

Tale approccio è basato sul fatto che la Grafite Espandibile Flame Retardant si rigonfia con le alte temperature creando una barriera carbonizzata che riduce l'aria disponibile e quindi praticamente la durata della fiamma. Inoltre il prodotto, comportandosi come carbone attivo, è in grado di filtrare i fumi.

Utilizzo di Nanoparticelle per effetti Flame retardant

Con l'approfondimento delle conoscenze finalizzate all'utilizzo di nanotecnologie e nanoprodotto, si sta sperimentando, per migliorare il comportamento al fuoco dei polimeri esistenti, l'additivazione di particelle lamellari (argille, silicati, ecc), particelle 3D e nanotubi di carbonio.

RECENTI APPLICAZIONI DELLE NANOTECNOLOGIE NEL RITARDO ALLA FIAMMA DI FIBRE E TESSUTI: SFORZI DELLE AZIENDE E DELLE UNIVERSITÀ ITALIANE ALL'INTERNO DI TALE SCENARIO

Jenny Alongi

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, sede di Alessandria jenny.alongi@polito.it

L'introduzione di cariche inorganiche in una matrice polimerica è da sempre una possibilità per migliorare o modificare alcune proprietà specifiche di un polimero (meccaniche, termiche, ottiche ed elettriche) o per ottenere materiali con nuove funzionalità (ritardo alla fiamma, proprietà barriera e/o selettività ai gas ecc.).

Un materiale composito è un sistema che associa intimamente una carica inorganica ad una matrice organica (polimerica). Negli ultimi anni, questo tipo d'approccio ha indotto sia la ricerca accademica che quella industriale verso lo sviluppo dei materiali nanocompositi, nei quali le cariche introdotte all'interno di differenti matrici polimeriche hanno dimensioni dell'ordine del nanometro (10^{-9} m). Attualmente, lo sviluppo dei nanocompositi polimerici offre per la prima volta la possibilità di migliorare le proprietà di fibre naturali, artificiali o sintetiche, mediante l'uso di cariche inorganiche di differente natura. Infatti, le nanocariche possono essere introdotte nei polimeri allo stato fuso durante la fase di filatura (evitando in tal modo il pericolo di bloccare i fori della filiera) oppure all'interno del monomero per la filatura di polimeri da soluzione. Alternativamente, le stesse nanocariche possono essere depositate direttamente sulle fibre durante la nobilitazione di un tessuto (finissaggio), più agevolmente che nel caso di cariche di dimensioni micrometriche.

Le cariche studiate e utilizzate fino ad oggi, possono essere classificate in base al numero delle dimensioni che rientrano nell'ordine dei nanometri:

- Nanoparticelle con 3 dimensioni nanometriche (di solito di forma globulare), es: nanoparticelle di silice o di POSS® (*polyhedral oligomeric silsesquioxanes*).....
- Nanoparticelle con 2 dimensioni nanometriche (di solito di forma tubulare), es: nanotubi e nanofibre di carbonio, sepioliti...
- Nanoparticelle con 1 dimensione nanometrica (di solito di forma lamellare), es: fillosilicati, idrotalciti, grafiti....

A partire dalla metà degli anni '90 si è, quindi, realizzata la possibilità di produrre materiali ibridi organico-inorganici, strutture in cui associare le ottime proprietà dei ceramici (resistenza ad alta temperatura, rigidità ecc.) alla grande varietà strutturale permessa dalla chimica organica macromolecolare che fornisce materiali dotati di un rapporto molto favorevole tra proprietà meccaniche e peso e da una grande facilità di fabbricazione. Con questi materiali ibridi si possono ottenere straordinarie proprietà meccaniche, di barriera e di ritardo alla fiamma, con un contenuto di carica (in genere <5%) molto inferiore rispetto ai microcompositi tradizionali in cui le cariche hanno dimensioni al minimo micrometrico (10^{-6} mm) per i quali miglioramenti nelle proprietà del materiale vengono ottenuti con livelli di carica decisamente superiori (es. 30%).

L'elevato interesse per i nanocompositi deriva anche dalla possibilità di attribuire simultaneamente al materiale polimerico, con una sola nanocarica, più funzioni per ottenere le quali in passato occorreva ricorrere a più additivi o cariche diverse. Le potenzialità dei nanocompositi a base di sistemi termoplastici sono particolarmente interessanti a livello industriale perché possono essere prodotti utilizzando gli estrusori e i processi normalmente impiegati per le operazioni di miscelazione dei compositi tradizionali. La bassa percentuale di carica utilizzata da un lato migliora la trasformabilità del materiale in tutto il suo ciclo vita, dalla messa in opera al riciclo, dall'altro limita i costi e non modifica le altre proprietà della matrice polimerica.

Di particolare interesse è la potenzialità dell'utilizzo delle nanocariche come ritardanti di fiamma nelle matrici polimeriche. I polimeri organici sono naturalmente soggetti alla combustione: per limitare la reazione e, se possibile, arrestarla, si usano degli additivi, detti di ritardo alla fiamma che possono intervenire a diversi livelli nel complesso processo di combustione. Gli additivi più utilizzati attualmente sono principalmente di tre tipi: composti alogenati o metallo-alogenati, composti del fosforo (fosfati, fosfiti, fosfoniti...) e idrossidi inorganici (idrossidi magnesio e alluminio); tra questi i più efficienti e versatili sono i derivati degli alogeni. Negli ultimi anni, soprattutto a causa degli effetti nocivi per l'uomo e per l'ambiente che possono derivare dall'uso di composti alogenati, sono state promulgate normative che tendono alla limitazione del loro uso in alcuni campi e alla loro totale eliminazione nella maggior parte degli altri. Molta attività di ricerca è stata svolta in questa direzione su sistemi alternativi, alcuni dei quali in grado di svolgere un ruolo di protezione superficiale sul materiale: tra questi, i sistemi intumescenti e i nanocompositi polimerici sembrano dare i risultati più incoraggianti.

Nell'ambito del tessile, le nanocariche sembrano una strada in via di sviluppo per la produzione di nuovi materiali multifunzionali *intelligenti* con numerose proprietà, tra cui il ritardo alla fiamma. Ad oggi, il numero di lavori scientifici in letteratura sulla produzione di nuove fibre nanocaricate risulta in continua crescita, questo perché molti progetti di ricerca a livello nazionale, europeo e internazionale sono e sono stati finanziati recentemente, proprio con lo scopo di sviluppare la nanotecnologia in tale settore. Tali sforzi sono stimolati dal fatto che nel settore delle materie plastiche, l'utilizzo delle nanocariche come additivi è una realtà che si sta consolidando. Il grosso vantaggio nell'utilizzo delle nanocariche rispetto agli additivi tradizionali per il ritardo

alla fiamma è la quantità di utilizzo. Si possono raggiungere performances elevate già con una concentrazione del 1-2% in peso sul filo.

Un esempio dell'interesse europeo nei confronti delle nanoparticelle è stato sicuramente il progetto europeo Flexifunbar, *Multifunctional barrier for flexible structure (textile, leather and paper)*, il primo progetto del 6° Programma Quadro finanziato dalla Comunità Europea che aveva lo scopo di condurre ricerche innovative nel settore del tessile per diverse applicazioni (ritardo alla fiamma, isolamento acustico, biomedico, ...). Tale progetto, avente una durata di 4 anni, coinvolgeva grandi aziende, medie imprese, centri di ricerca e università ed è stato il progetto che ha avuto il maggiore contributo di cofinanziamento (circa 6.500.000 euro) nei 7 anni di finanziamento successivi dello stesso programma quadro. All'interno di tale progetto, anche l'Italia ha avuto un ruolo attivo: Crespi, Sinterama, Linificio, Centro E. Piaggio, Nylstar e il Centro di Cultura per l'Ingegneria delle Materie Plastiche (Politecnico di Torino insieme al Consorzio Proplast) hanno partecipato mettendo a disposizione conoscenza e risorse umane al fine di raggiungere gli obiettivi proposti nel progetto. La collaborazione tra il Politecnico, Sinterama e INCA ha permesso di preparare nuove fibre e tessuti a base di poliestere caricati con nanoparticelle quali nanofibre e nanotubi di carbonio, grafiti e nanocariche lamellari e tubulari caratterizzate da una elevata stabilità termica e al fuoco [1-4].

Negli ultimi anni, la possibilità di introdurre nanoparticelle con differenti finalità solo sulla superficie, anziché all'interno della fibra, mediante un processo consolidato nel settore quale il finissaggio dei tessuti, ha già dato risultati incoraggianti. All'interno di tale scenario, processi quale la deposizione strato su strato (*Layer by Layer assembly*), l'adsorbimento di nanoparticelle, i processi sol-gel e la deposizione via plasma hanno permesso di impartire proprietà di ritardo alla fiamma sia a tessuti naturali (come il cotone) che sintetici (come il poliestere) con risultati incoraggianti.

Questo differente approccio ha incontrato maggiore interesse da parte di molte industrie coinvolte nelle ricerche e quindi appare più vincente di quello precedentemente descritto. Ad esempio, nel caso del *Layer by Layer*, l'unico solvente adoperato è l'acqua poiché tale tecnica si basa sulla deposizione strato su strato di specie chimiche cariche positivamente e negativamente. Infatti, soluzioni o sospensioni acquose stabili di specie cariche sono adoperate come bagni, all'interno dei quali un tessuto (di qualunque tipo e natura) è immerso numerose volte. L'obiettivo è quello di depositare inizialmente una specie carica positivamente, successivamente lavare il tessuto con acqua e poi riimmergere nuovamente lo stesso tessuto in una soluzione di una specie carica negativamente. In tal modo, le specie depositate sul tessuto si legano fisicamente per interazione elettrostatica. Ovviamente lo stesso procedimento si può ripetere partendo dalla specie carica negativamente, anziché da quella carica positivamente. Dopo aver depositato una prima coppia di strati (due *layers*= *bilayer*), il processo può essere iterato n volte, depositando in questo modo n *bilayers*. La Figura 1 mostra uno schema semplificato della deposizione.

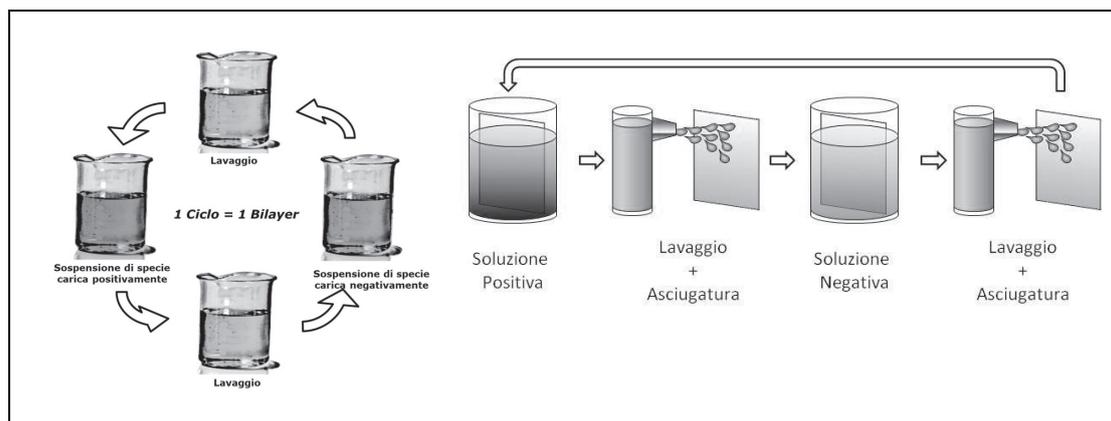


Figura 1

Tale processo è estremamente versatile, *tailorable* direbbero gli inglesi, per diversi fattori: infatti, è applicabile a qualunque tipo di materiale (fibre, tessuti, film plastici, laminati, ...) e di qualunque forma (semplice o complessa); tutte le specie chimiche cariche (sia positivamente che negativamente) possono essere adoperate per dare un rivestimento (*coating*) di spessore nanometrico. Nel complesso, gli spessori che sono depositati vanno dai 10 ai 100 nm circa. Quest'ultimo aspetto ha un'importanza fondamentale perché un rivestimento di spessore nanometrico non altera il colore di una superficie su cui è depositato, come si può osservare nella Figura 2, dove un tessuto di poliestere è stato trattato con nanoparticelle di silice.

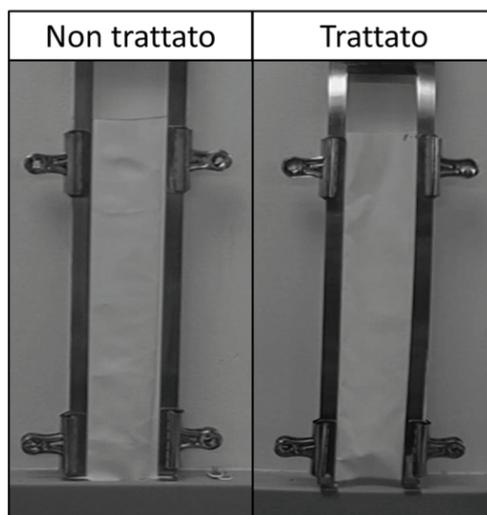


Figura 2

Infine, è una tecnica che può essere realizzata anche via spray, oltre che per immersione.

La Figura 3 mostra uno schema di un impianto spray. Nell'ambito del ritardo alla fiamma di tessuti, attualmente pochi gruppi di ricerca hanno avuto risultati significativi utilizzando tale tecnica. I primi studi pionieristici sono stati condotti e pubblicati dalla Texas & AM University e riguardano l'applicazione del *Layer by Layer assembly* alle fibre di cotone. Anche in Italia, il Politecnico di Torino, sta svolgendo studi nello stesso settore, collezionando risultati incoraggianti sul poliestere e le miste poliestere-cotone. Uno dei risultati più interessanti, per esempio, riguarda un trattamento basato sull'utilizzo di nanoparticelle di silice in grado di bloccare il gocciolamento del poliestere, dopo l'applicazione di una fiamma di metano per 12 secondi [5,6].

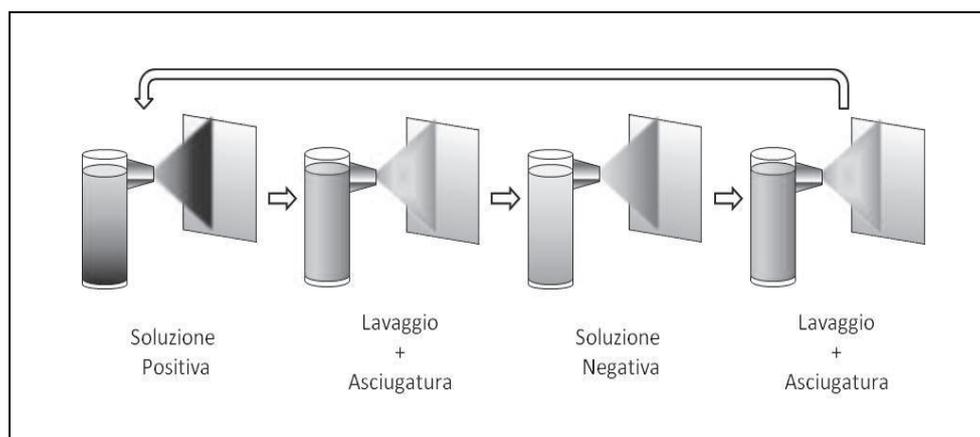


Figura 3

In alternativa ad una deposizione di più strati di nanoparticelle, si può pensare di raggiungere risultati promettenti anche attraverso l'adsorbimento di un solo monostrato di nanoparticelle da parte di un tessuto. Tale argomento è stato l'obiettivo di un progetto europeo di due anni all'interno del 7° Programma Quadro, dove aziende e università hanno collaborato per raggiungere obiettivi specifici del ritardo alla fiamma in diversi campi di applicazione. Tale progetto chiamato FRONT, *Flame Retardant on Textile*, ha visto, infatti, la collaborazione di aziende italiane come Europizzi spa, Klopman International, aziende straniere come Antecuir SA, centri di ricerca come il Centro Tessile e Cotoniero per l'Abbigliamento, università italiane come il Politecnico di Torino e l'Università di Bergamo e università straniere come l'Università di Ghent. La ricerca condotta ha permesso di effettuare uno *screening* approfondito della maggior parte delle nanoparticelle disponibili sul mercato; tra queste ne sono state individuate alcune che hanno impartito notevoli proprietà di ritardo alla fiamma a tessuti di poliestere, cotone e miste, utilizzando metodologie di caratterizzazione non tradizionali nel settore del tessile, quali il cono calorimetro a consumo di ossigeno [7-9]. Tale strumento, infatti, ha permesso di studiare il comportamento dei tessuti tal quali e trattati in uno scenario di incendio oramai sviluppato, cosa che i comuni test di infiammabilità (attualmente utilizzati) non sono in grado di fare. Oltretutto, grazie a questo progetto, un nuovo protocollo di caratterizzazione dei tessuti è stato ottimizzato dal Politecnico di Torino e proposto alla comunità scientifica come uno strumento complementare per caratterizzare la combustione di fibre e tessuti, accanto ai test tradizionali [10,11].

Entrambi gli approcci appena descritti presuppongono l'utilizzo di nanoparticelle pre-formate. Una valida alternativa, è quella di far "crescere", o meglio, di sintetizzare nanoparticelle o nanocoatings sulla superficie dei tessuti mediante processi sol-gel. Tali processi (che sono noti dagli anni '50 per produrre materiali ceramici con diverse caratteristiche e proprietà) sono stati recentemente applicati al settore delle fibre e dei tessuti con risultati rilevanti nel settore del ritardo alla fiamma per il poliestere, il cotone, le miste poliestere-cotone e cotone-lino. Nanoparticelle di silice, titania, zirconia e allumina sono state oggetto di studio da parte del Politecnico di Torino, così come da parte dell'Università di Bergamo [12-18]. Tali ricerche hanno dimostrato che i processi sol-gel potrebbero dare una svolta importante nel settore del ritardo alla fiamma attraverso una protezione superficiale. D'altra parte, i processi sol-gel sono già noti nel campo del tessile perché adoperati per impartire proprietà antibatteriche. Tutto ciò è confermato anche dai risultati ottenuti da un consorzio tutto italiano di imprese del tessile e centri di ricerca nell'ambito del programma Made in Italy (Industria 2015), dove il progetto BioInNano, *High Performing Nano- And Bio-Based Multifunctional Textiles*, è risultato idoneo al finanziamento da parte del Ministero dello Sviluppo Economico per il carattere estremamente innovativo dei processi sol-gel abbinati al settore del tessile.

Tutti gli approcci descritti sopra sono (a differenza dei tradizionali trattamenti per tessuti) sistemi per il ritardo alla fiamma basati sulla protezione superficiale impartita da nanoparticelle. Tali metodologie risultano estremamente efficaci perché le nanoparticelle sono in grado di creare sulla superficie del tessuto una barriera fisica (una sorta di *thermal insulator*) alla propagazione di calore e alla diffusione dell'ossigeno, limitando la produzione di sostanze volatili da parte del polimero (naturale o sintetico) che alimenterebbero ulteriormente la combustione. In questo modo, il polimero tende a pirolizzare e a formare un residuo carbonioso stabile e inerte.

Infine, tali sistemi sono estremamente vantaggiosi perché non specifici (o selettivi) per un unico tipo di fibra, ma possono essere utilizzati anche per le fibre miste, come è stato recentemente dimostrato su poliestere-cotone e cotone-lino; quindi, sulla base di tali risultati, si può concludere che questi nuovi approcci nanotecnologici rappresentano un settore da esplorare e su cui concentrare sforzi ed energie, sia da un punto di vista accademico per poter comprendere gli aspetti di base sui meccanismi di ritardo alla fiamma, sia da un punto di vista industriale per un eventuale scale up.

Comunque, il settore del ritardo alla fiamma è solo uno dei numerosi campi di applicazione in cui le nanoparticelle stanno avendo e avranno un notevole sviluppo in un futuro non molto lontano.

Riferimenti

1. A. Vannier, S. Duquesne, S. Bourbigot, J. Alongi, G. Camino, R. Delobel. *Investigation of the thermal degradation of PET, zinc phosphinate, OMPOSS and their blends—Identification of the formed species*, Thermochemica Acta 2009, **495**, 155-166
2. J. Alongi, A. Frache. *Poly(ethylene terephthalate)-carbon nanofiber nanocomposite for fiber spinning: properties and combustion behavior*, e-polymers, 2010, **70**, 1-10
3. J. Alongi. *Investigation on Flame Retardancy of Poly(ethylene terephthalate) for Plastics and Textiles by Combination of an Organo-modified Sepiolite and Zn phosphinate*, Fibers and Polymers 2011, **12**, 166-173
4. J. Alongi, A. Frache, E. Gioffredi. *Fire retardant poly(ethylene terephthalate) by combination of expandable graphite and layered clays for plastics and textiles*, Fire and Materials, 2011, **35**, 383-396
5. F. Carosio, G. Laufer, J. Alongi, G. Camino, J.C. Grunlan. *Layer by layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric*, Polymer Degradation and Stability, 2011, **96**, 745-750
6. F. Carosio, J. Alongi, G. Malucelli. *α -zirconium phosphate-based nanoarchitectures on PET fabrics through Layer-by-Layer assembly: morphology, thermal stability and flame retardancy*, Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**, 10370-10376
7. J. Alongi, J. Tata, A. Frache. *Hydrotalcite and nanometric silica as finishing additives to enhance the thermal stability and flame retardancy of cotton*, Cellulose 2011, **18**, 179-190
8. J. Alongi, G. Brancatelli, G. Rosace. *Thermal properties and combustion behavior of POSS- and bohemite-finished cotton fabrics*, Journal of Applied Polymer Science, 2012, **123**, 426-436
9. F. Carosio, J. Alongi, A. Frache. *Influence of surface activation by plasma and nanoparticle adsorption on the morphology, thermal stability and combustion behavior of PET fabrics*, European Polymer Journal, 2011, **47**, 893-902

10. J. Tata, J. Alongi, F. Carosio, A. Frache. *Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part I. Combustion behavior of polyester*, Fire and Materials, 2011, **35**, 397-409
11. J. Tata, J. Alongi, A. Frache. *Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part II. Results and discussion on nanoparticle finished polyester*, Fire and Materials, in press
12. J. Alongi, M. Ciobanu, F. Carosio, J. Tata, G. Malucelli. *Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyester, Cotton and Relative Blend Textile Fabrics Subjected to Sol-Gel Treatments*, Journal of Applied Polymer Science, 2011, **119**, 1961-1969
13. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli. *Sol-gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimization of the process and evaluation of durability*, Cellulose 2011, **18**, 167-177
14. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli. *Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes*, Carbohydrate Polymers, 2011, **85**, 599-608
15. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli. *Cotton fabrics treated with hybrid organic–inorganic coatings obtained through dual-cure processes*, Cellulose, 2011, **18**, 1335-1348
16. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli. *Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: effect of the structure of the alkoxysilane precursor*, Carbohydrate Polymers, 2012, **87**, 627-635
17. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli. *Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes*, Carbohydrate Polymers, 2012, **87**, 2093-2099
18. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli. *Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, In press

SICUREZZA E COMFORT. IL CASO DEI COMPLETI ANTIFIAMMA PER VIGILI DEL FUOCO

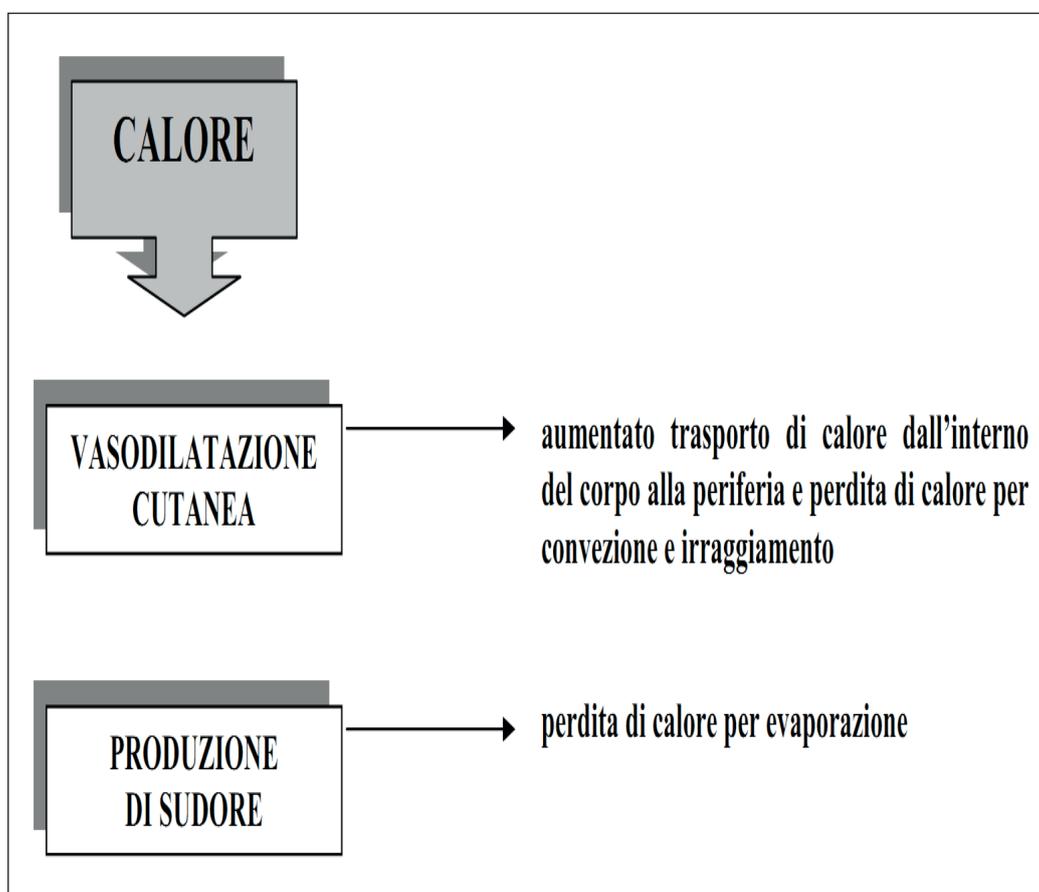
Gabriella Alberti Fusi, Chiara Besnati

Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento spa, Busto Arsizio (VA)

L'uomo, essendo un animale omeotermo, ha la necessità di mantenere la propria temperatura costante. Perché ciò sia possibile, la produzione di calore metabolico deve uguagliare le perdite di calore che avvengono tramite i meccanismi di radiazione, convezione, conduzione ed evaporazione del sudore.

Il metabolismo del corpo umano ha bisogno di scambiare energia con l'ambiente circostante per le proprie funzioni vitali e ha quindi bisogno di determinate condizioni ambientali, al di fuori delle quali vive una sensazione di disagio o addirittura non può sopravvivere. La temperatura del corpo umano deve restare prossima a 37°C (nei tessuti più profondi) ed eventuali stress termici sono rivelati da termocettori che segnalano la differenza di temperatura di un oggetto o dell'aria rispetto alla temperatura della pelle.

Per temperature superiori a 50°C i termorecettori del caldo diventano silenti; questa temperatura è percepita come dolorosa. Dopo aver valutato queste informazioni il cervello attiva l'organismo che innesca determinati provvedimenti finalizzati al mantenimento della temperatura ottimale, quali la vasodilatazione periferica, l'emissione di acqua dalle ghiandole sudoripare e la variazione della frequenza respiratoria.



Lo smaltimento del calore dal corpo dipende dalla differenza di temperatura (gradiente termico) fra l'ambiente e la superficie cutanea. Ovviamente se l'ambiente circostante ha una temperatura maggiore di quella della cute il corpo acquista calore e, inoltre, il livello di umidità condiziona molto la perdita dello stesso.

Quindi in ambiente caldo-umido si ha difficoltà a smaltire il calore e la temperatura corporea aumenta. Per contrastare questo aumento i sistemi di smaltimento del calore sono sottoposti ad un grande lavoro. Questo si manifesta soprattutto con un aumento della frequenza cardiaca per permettere un maggior afflusso di sangue alla cute e il rifornimento di acqua alle ghiandole sudoripare. In queste condizioni la temperatura del corpo raggiunge facilmente i 38.5°C; oltre questo valore la prestazione fisica inizia a calare e compaiono i primi disturbi da calore.

Inoltre la profusa sudorazione determina una notevole perdita di liquidi corporei causando una disidratazione che porta a una diminuzione del sangue circolante (con peggioramento quindi degli scambi di calore fra

cute e ambiente esterno) e, alla fine, anche ad una riduzione o addirittura cessazione della sudorazione, compromettendo il raffreddamento per evaporazione.

I disturbi da calore possono essere classificati, in ordine crescente di gravità, come:

- a) sincope da calore,
- b) esaurimento da calore e
- c) il colpo di calore che rappresenta l'evenienza medica di maggiore gravità, spesso con pericolo di vita imminente.

Tutti questi disturbi sono caratterizzati dalla permanenza prolungata e dalla attività fisica in ambiente caldo, dalla perdita elevata di acqua e sali minerali e dall'ipertermia (aumento della temperatura interna del corpo). Quando la temperatura corporea sale oltre i $41.5/42^{\circ}\text{C}$, iniziano a essere danneggiati diversi tessuti e possono comparire piccole emorragie cerebrali con distruzione di cellule nervose. In questi casi i danni al fegato e ai reni possono essere anche letali per la comparsa di un'insufficienza degli stessi che spesso si manifesta dopo parecchi giorni.

Si può parlare di condizione di benessere termofisiologico solo quando il corpo umano, con il minimo sforzo si trova in condizioni di equilibrio termico con l'ambiente esterno, senza che intervengano i suddetti meccanismi di termoregolazione.

Quando il nostro organismo deve invece compiere un determinato sforzo per riportarsi in equilibrio con l'ambiente esterno, allora le condizioni sono definite di equilibrio ma non di benessere.

Nei casi infine in cui queste regolazioni fisiologiche, anche a fronte di uno sforzo elevato, non sono più sufficienti a mantenere l'equilibrio termico, si parla di condizioni di disequilibrio.

A questo punto per riportare i valori entro la zona di comfort, si ricorre ad altri mezzi, come ad esempio l'utilizzo di indumenti adeguati. Da un punto di vista termofisiologico quindi, l'abbigliamento ha la funzione di aiutare il corpo affinché la temperatura interna rimanga costante, trasferendo, secondo necessità, il calore e il vapore acqueo prodotto.

Un caso importante di disequilibrio termico è quello a cui possono essere soggetti quotidianamente i vigili del fuoco durante la loro attività lavorativa.

Ci sono circa 500 mila vigili del fuoco professionisti nell'Unione europea. Quando vengono chiamati a combattere gli incendi, possono essere esposti a livelli elevati di stress da calore, che si traducono in una riduzione delle prestazioni fisiche e anche in possibili malattie legate al caldo.

Durante un intervento, il fuoco si propaga rapidamente e i vigili del fuoco devono muoversi prontamente per contenere l'incendio e portare soccorso alle persone in pericolo.

I vigili del fuoco devono quindi effettuare un lavoro molto duro in un ambiente ostile a causa delle elevate temperature. Un esercizio fisico di questa portata causa un aumento del calore e se questo calore non riesce ad essere dissipato nell'ambiente si avrà un incremento significativo della temperatura corporea. I meccanismi di termoregolazione del corpo umano portano ad un aumento del flusso di sangue alla pelle, con un conseguente innalzamento della temperatura della stessa e quindi stimolazione della sudorazione. L'evaporazione del sudore dalla pelle raffredda il sangue che ritornando alle strutture più profonde del corpo mantiene una temperatura intorno ai 37°C . Se però il vapore acqueo non può facilmente fuoriuscire dalla superficie della pelle, l'efficienza della sudorazione risulta compromessa e il corpo acquista rapidamente calore.

I vigili del fuoco, per proteggersi adeguatamente dal rischio ustione, devono indossare appropriati dispositivi di protezione individuale (DPI) ma in questo modo riducono l'efficacia della sudorazione.

E' stato misurato che, durante le attività di soccorso, la temperatura delle strutture più profonde del corpo umano può aumentare anche fino a $39-40.5^{\circ}\text{C}$ nel 18% dei vigili del fuoco.

Gli studi del settore e la normativa di riferimento stabiliscono però che un aumento al di sopra 38°C può portare ad un rischio significativo di malattie legate al calore. Uno studio statunitense ha concluso che la seconda causa più comune di morte nei vigili del fuoco in servizio (dopo l'ustione) è legata allo stress termico.

Risulta quindi di fondamentale importanza quando si pensa ad un Dispositivo di Protezione per i vigili del fuoco tenere in considerazione i due aspetti fondamentali:

1. garantire la protezione dal fuoco e dal calore: per essere considerato protettivo un indumento deve essere realizzato in modo da resistere agli agenti esterni per un determinato tempo, senza danneggiare l'uomo che lo indossa, possedendo quindi capacità termoisolanti.
2. evitare un eccessivo stress termico, utilizzando un indumento in grado di dissipare il calore prodotto per evitare l'aumento della temperatura corporea anche durante un lavoro faticoso e spesso difficile.

I completi antifiama per vigili del fuoco sono Dispositivi di Protezione di III Categoria; hanno, infatti, la funzione di salvaguardare la persona che li indossa da rischi per la salute e la sicurezza nella lotta contro gli incendi. Nel caso specifico della III categoria devono salvaguardare da rischi di morte o di lesioni gravi e di carattere permanente.

I completi antifiamma per vigili del fuoco devono essere certificati CE da un Organismo Notificato che ne verifica la rispondenza ai requisiti delle norme armonizzate UNI EN 340 "Indumenti di protezione. Requisiti generali" e UNI EN 469 "Indumenti di protezione per vigili del fuoco. Requisiti prestazionali per indumenti di protezione per la lotta contro l'incendio".

La marcatura CE apposta sui prodotti destinati ai mercati dell'Unione Europea è il mezzo con il quale il produttore dichiara la conformità di tali prodotti alle direttive comunitarie che ne stabiliscono i requisiti essenziali e specifici.

AD esito positivo della verifica tecnica e della documentazione redatta dal fabbricante (Documentazione Tecnica e Nota Informativa) l'Organismo Notificato rilascia l'Attestato CE di Tipo.

E' evidente che un completo antifiamma di III categoria debba possedere caratteristiche antifiamma molto stringenti e che tali caratteristiche debbano essere possedute da tutte le componenti: non solo il tessuto esterno quindi ma anche fodere, magline per polsini, feltri per imbottiture, velcri, tessuti delle chiusure lampo, filati cucirini.

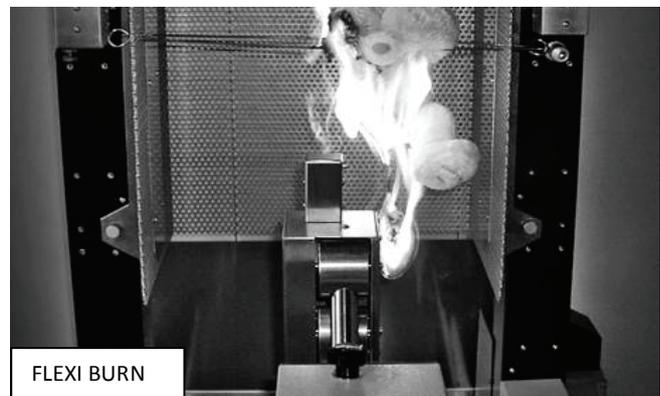
Per i tessuti esterni sono utilizzate fibre intrinsecamente ignifughe, in genere aramidiche; il tessuto è poi accoppiato ad una membrana dando luogo ad un tessuto laminato due strati; nel capo sarà poi presente una fodera anch'essa intrinsecamente ignifuga, in genere in fibra aramidica e viscosa flame retardant (F.R.).

La valutazione della protezione dal rischio fuoco è effettuato con una serie di prove, sul campione tal quale e dopo una serie di lavaggi, in modo da poter garantire il mantenimento delle prestazioni richieste anche durante il normale utilizzo e la manutenzione del capo stesso.



Un indumento protettivo deve infatti:

- Essere resistente al fuoco per tutto il periodo ipotizzato e non presentare fenomeni di gocciolamento per fusione
- Con Indice di ossigeno (LOI - Limit Oxygen Index) con le modalità previste dalla norma UNI EN ISO 4589: rappresenta il contenuto minimo di ossigeno nell'aria per portare alla combustione un materiale; tenuto conto che il contenuto standard di ossigeno nell'aria è pari al 21% si richiedono in genere indici di LOI superiori a 28
- Con propagazione limitata della fiamma, secondo la norma UNI EN ISO 15025: per eseguire quest'analisi si utilizza un'apparecchiatura denominata iFlexi Burn, che consente di posizionare la fiamma con angolature variabili rispetto alla superficie del campione da testare. L'esecuzione della prova permette di verificare la resistenza alla fiamma dei tessuti, evidenziando anche l'eventuale presenza di gocciolamento e detriti
- Opporsi alla trasmissione del calore, per impedire un aumento della temperatura interna tale da poter portare a problemi per la cute, e non accumulare calore, per evitare un aumento della temperatura interna anche dopo la rimozione della sorgente esterna
- Con trasmissione del calore mediante esposizione ad una fiamma, con le modalità previste dalla norma UNI EN 367: il parametro di riferimento è l'indice di trasmissione del calore HTI che individua il tempo medio, espresso in secondi, per ottenere un aumento della temperatura di 12°C e 24°C, quando misurato con il metodo indicato, utilizzando un disco di rame con massa pari a 18g e una temperatura iniziale di 25°C
- Con trasmissione del calore radiante, con le modalità previste dalla norma UNI EN ISO 6942: il parametro di riferimento è l'indice di trasferimento del calore radiante RHTI che individua il tempo medio, espresso in secondi, per ottenere un aumento della temperatura di 12°C e 24°C, quando misurato con il metodo indicato, utilizzando una densità di flusso di calore incidente pari a 40kW/m²



E' fondamentale che la quantità di calore trasmessa all'utilizzatore attraverso il DPI sia sufficientemente bassa affinché il calore accumulato per tutta la durata d'impiego nella parte del corpo da proteggere non raggiunga mai valori in grado di creare danni per la salute.

- non alterare le sue caratteristiche per un'esposizione al calore, nei limiti di utilizzo previsti
- resistenza al calore, secondo la norma ISO 17493, che permette di valutare il comportamento dell'indumento

se sottoposto ad una temperatura di 180°C per 5 minuti: il campione testato non deve accendersi o fondere e non deve restringersi più del 5%, mentre gli accessori, collegati al capo, devono rimanere funzionanti

- avere resistenza meccanica adeguata

- Resistenza alla trazione, con le modalità previste dalle norme UNI EN ISO 13934-1, UNI EN ISO 13935-2 e UNI EN ISO 1421, a seconda del materiale da testare: l'indumento sottoposto a prova deve garantire un carico di rottura maggiore di 450N per il materiale esterno e maggiore di 225N per le cuciture
- Resistenza alla lacerazione, con le modalità previste dalle norme UNI EN ISO 13937-2 e UNI EN ISO 4674-1, secondo il materiale da testare: l'indumento sottoposto a prova deve avere una resistenza alla lacerazione maggiore a 25N

Sarebbe tuttavia sbagliato ritenere che assicurare la massima protezione dal rischio fuoco significhi utilizzare tessuti pesanti e costituiti da molti strati sovrapposti; tale scelta pregiudicherebbe in modo molto grave la traspirazione mettendo a rischio la vita dell'operatore connessa inizialmente ad un calo di attenzione e successivamente ad un vero e proprio surriscaldamento letale.

Come anticipato in precedenza, in un indumento di protezione il comfort è un elemento irrinunciabile, senza il quale le caratteristiche protettive e di operatività da sole non sono più sufficienti ad assicurare il corretto utilizzo del capo stesso. La mancanza di benessere e di comodità d'uso devono essere considerate causa di inidoneità alla protezione.

In particolare la confortevolezza deriva dal peso contenuto, dalla facilità a compiere i movimenti necessari per eseguire le operazioni richieste e soprattutto dalla capacità di consentire l'evaporazione del sudore prodotto dall'indossatore, che in questo modo può smaltire l'eccesso di calore accumulato nel corso dell'attività fisica svolta.

La valutazione del comfort e del benessere di un indumento è complessa e comprende due aspetti principali:

- il contributo termofisiologico, riconducibile al trasporto di calore e di umidità (comprende principalmente i parametri di Resistenza termica e Traspirabilità, il primo legato alla capacità di mantenere, nel microclima tra corpo e tessuto, una temperatura ottimale, mentre il secondo alla capacità di permettere il passaggio verso l'ambiente esterno del sudore che evapora dalla pelle)
- il contributo sensoriale, comprendente le sensazioni soggettive all'indosso del capo (tali sensazioni sono funzione delle caratteristiche fisico-strutturali del tessuto stesso)

Per questo motivo, oltre alle prove sopra riportate, risultano importanti una serie di analisi aggiuntive grazie alle quali poter dare una valutazione della confortevolezza del capo utilizzato.

1) Comfort termofisiologico:

In condizioni stazionarie,

- Resistenza al vapor d'acqua (R_{et}), per stimarne la traspirabilità, secondo le modalità previste dalla norma UNI EN 31092 "Tessili - Determinazione delle proprietà fisiologiche Misurazione della resistenza termica ed al vapor d'acqua in condizioni stazionarie (prova della piastra calda traspirante)".

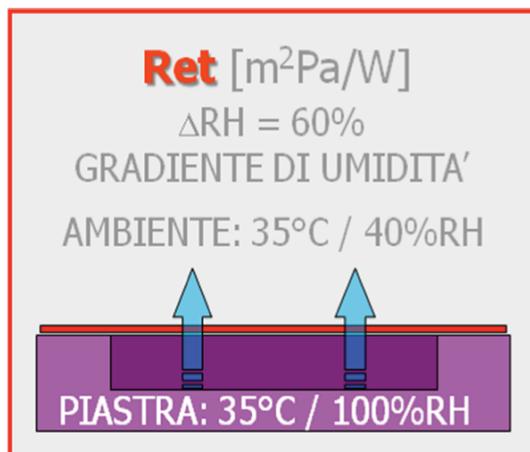
Questa prova è di fondamentale importanza per la valutazione della termoregolazione corporea e dell'idoneità del indumento di

protezione: per questo motivo è inserita come cogente tra quelle richieste dalla norma di prodotto UNI EN 469.

L'analisi viene condotta in una camera di prova in condizioni di temperatura ed umidità relativa controllate, in modo tale che l'aria che fluisce sulla superficie esterna del campione sia a 35°C e 40% U.R. L'apparecchiatura utilizzata è denominata "Skin Model" in quanto simula la pelle umana.

Una piastra porosa è riscaldata elettricamente a 35°C ed è coperta da una membrana permeabile al vapor d'acqua ma impermeabile all'acqua. L'acqua che alimenta la piastra calda evapora sottraendo calore alla piastra. Ponendo la superficie del tessuto solitamente a contatto con la pelle sulla membrana,

il flusso di calore necessario per mantenere la piastra a 35°C rappresenta una misura del flusso di evaporazione dell'acqua, e da questo dato si deduce il valore di resistenza al vapor d'acqua della provetta.



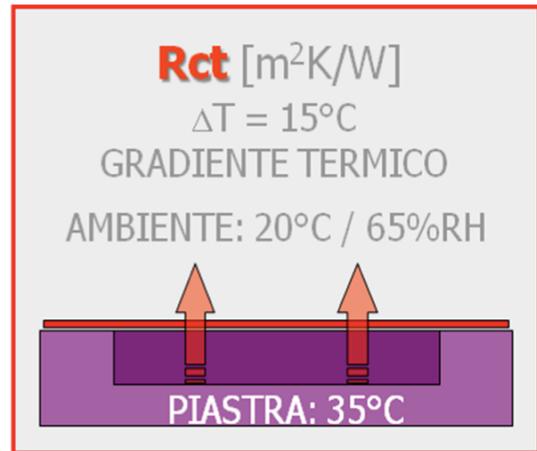
Quanto maggiore è la potenza necessaria tanto più il tessuto è permeabile al vapor d'acqua e quindi caratterizzato da alti valori di comfort.

Il valore di R_{et} (Resistenza al vapor d'acqua) si esprime in m^2Pa/W e quindi all'aumentare della potenza W il valore di R_{et} diminuisce: minore è il R_{et} ottenuto, maggiore è la traspirabilità. Un valore tipico di R_{et} , nei capitoli di acquisto, è $\leq 13 m^2Pa/W$

- Resistenza Termica (R_{ct}), per valutare la coibenza termica di un tessuto, secondo le modalità previste dalla norma UNI EN 31092

Anche questa prova viene condotta in una camera di prova in condizioni di temperatura ed umidità relativa controllate, in modo tale che l'aria che fluisce sulla superficie esterna del campione sia a $20^\circ C$ e 65% U.R. L'apparecchiatura utilizzata è lo iSkin Modeli.

Una piastra porosa è riscaldata elettricamente a $35^\circ C$ e dalla misura della potenza elettrica impiegata per mantenere il gradiente di temperatura tra piastra ed ambiente si ricava la resistenza termica R_{ct} , misurata in m^2K/W . Quanto minore è la potenza necessaria, tanto maggiore sarà il valore di R_{ct} riscontrato e di conseguenza si avrà un tessuto con una maggiore coibenza termica



In condizioni di maggiore stress fisico:

- Indice di Buffering, per stimare la resistenza offerta da un materiale tessile al passaggio del sudore allo stato liquido, dalla cute all'ambiente esterno, attraverso la determinazione dell'indice di assorbimento e rilascio dell'acqua all'ambiente (I_{ar}) e dell'indice di rilascio dell'acqua all'ambiente (I_r)

La prova viene eseguita, utilizzando lo iSkin Modeli, in una camera di prova in condizioni di temperatura ed umidità relativa controllate a $35^\circ C$ e 40% U.R. Si posizionano sulla piastra, scaldata elettricamente a $35^\circ C$, un foglio di materiale impermeabile all'acqua, un tessuto di materiale idrofilico, su cui viene distribuita una definita quantità di acqua distillata, e il campione da testare. Dalla differenze di peso riscontrate al termine della prova si ricavano gli indici I_{ar} e I_r

- Tempo di asciugamento, per determinare il tempo richiesto ad un tessuto bagnato per recuperare le caratteristiche di Resistenza termica possedute in condizioni standard ($20^\circ C$ e 65%U.R.)

2) Comfort sensoriale:

- Forza di attrito superficiale, per valutare l'interazione meccanica tra la cute umida e il tessuto. Per eseguire la prova una piastra di vetro sinterizzato viene fatta scorrere orizzontalmente sulla faccia interna del campione da testare, ricavando la forza di attrito offerta dal tessuto umido

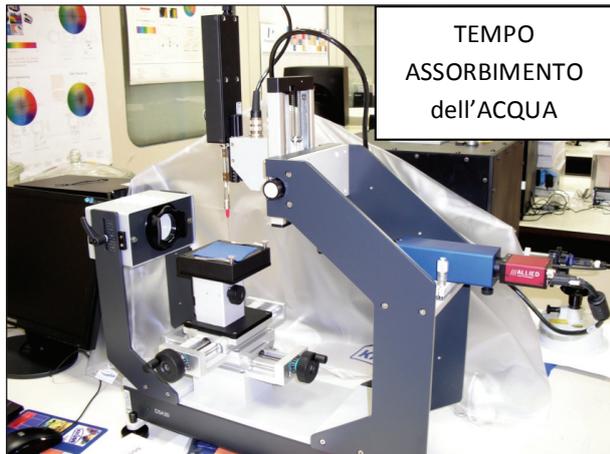
- Indice di pelosità superficiale, per valutare la sensazione fornita dalla pelosità di un tessuto sulla cute: un tessuto troppo liscio tende ad aderire fastidiosamente alla pelle in caso di sudorazione, mentre uno troppo peloso può dare la sensazione di prurito o pizzicore alla cute

- Tempo di assorbimento dell'acqua, per valutare l'idrofilicità di un tessuto, intesa come capacità di assorbire il sudore prodotto, mediante i diversi processi, quali assorbimento, desorbimento e capillarità.

La capacità di assorbire il sudore liquido da parte di un tessuto è funzione non solo della propria morfologia e composizione chimico-fisica, ma anche della presenza o meno di trattamenti superficiali e finissaggi.

La determinazione del tempo di assorbimento dell'acqua (A_g) viene eseguita facendo cadere una goccia di acqua distillata di volume opportuno sulla faccia interna del campione e determinando il tempo necessario affinché la goccia scompaia completamente dalla superficie del campione

- Angolo di piegamento, per valutare la rigidità del campione e quindi per dare un'indicazione della vestibilità dell'indumento sottoposto a prova



L'INFIAMMABILITÀ DEI TESSUTI LEGGERI IN SETA PER IL MERCATO USA

Alessandra Barzagli, Francesco Gatti

Centro Tessile Serico spa consortile, Como

La legge americana dell'infiammabilità dei tessuti (FFA)

La commissione statunitense per la sicurezza dei prodotti per i consumatori (CPSC - Consumer Product Safety Commission), agenzia federale indipendente, è stata istituita nel 1972 con lo scopo di proteggere i consumatori dai pericoli di lesione o morte derivanti da migliaia di prodotti che presentano un rischio fuoco, chimico, meccanico o elettrico.

Nel corso degli anni la CPSC ha emanato diverse leggi correlate ai prodotti e ai relativi rischi. Per quanto riguarda l'infiammabilità, sono stati emessi e revisionati gli standard relativi ai prodotti previsti dal *Flammable Fabric Act (FFA)*. I prodotti tessili, e i relativi standard, coinvolti da questa legge sono:

- tessili per abbigliamento (adulti e bambini): 16 CFR 1610
- film plastici vinilici: 16 CFR 1611
- abbigliamento notturno per bambini: 16 CFR 1615-1616
- tappeti e moquette: 16 CFR 1630-1631
- materassi: 16 CFR 1632-1633

La CPSC ha revisionato nel 2008 ed emesso il Consumer Product Safety Commission Improvement Act (CPSIA), divenuto legge il 14 agosto 2008. L'atto stabilisce che i materiali prodotti a partire dal 12 novembre 2008 e commercializzati negli Stati Uniti siano accompagnati da un Certificato che ne attesta la conformità ai requisiti degli standard previsti dai diversi regolamenti sulla sicurezza e deve essere basato su una prova condotta su ciascun prodotto o su un adeguato programma di prove.

Lo standard d'infiammabilità dei tessili per abbigliamento: 16 CFR 1610

Tutti gli indumenti (tessuti e capi finiti) per adulti e per bambini (salvo l'abbigliamento da notte per bambini, soggetto agli standard 16 CFR 1615-1616) ricadono nell'ambito di applicazione dello standard 16 CFR 1610. Lo standard prevede alcune esclusioni ed esenzioni rispetto alla destinazione d'uso degli articoli (cappelli, calzature, interfodere o tessuti di rinforzo) e della tipologia di tessuto (tessuti con superficie liscia con massa areica uguale o superiore a 88,8 g/m², tessuti interamente realizzati con acrilico, modacrilico, nylon, olefine, poliestere e lana o con una loro combinazione).

Il metodo prevede 3 classi d'infiammabilità determinate in funzione dei tempi di combustione delle provette.

- *Classe 1*: tessuti caratterizzati da un grado di *infiammabilità normale*
- *Classe 2*: categoria applicabile soltanto ai tessuti che presentano una superficie pelosa considerati *d'infiammabilità intermedia*
- *Classe 3*: tessuti soggetti a *rapida ed intensa combustione* e quindi pericolosamente infiammabili

Possono essere utilizzati per abbigliamento i tessuti caratterizzati da classe 1 e 2; l'impiego di tessili di Classe 3 è sanzionabile civilmente e penalmente.

I tessuti con superficie liscia (plain surface textile fabric) sono classificati in classe 1 quando presentano un tempo di combustione superiore o uguale a 3,5 secondi e sono classificati in classe 3 quando presentano un tempo di combustione inferiore a 3,5 secondi.

I tessuti con superficie pelosa (raised surface textile fabric) sono classificati in classe 1 quando presentano un tempo di combustione superiore a 7 secondi, sono classificati in classe 2 quando presentano un tempo di combustione compreso tra 4 e 7 secondi e sono classificati in classe 3 quando presentano un tempo di combustione inferiore a 4 secondi.

La prova è effettuata sul tessuto tal quale (pronto per l'uso come capo d'abbigliamento) e, in caso di esito positivo (classe 1), sul tessuto opportunamente lavato. Prima dello svolgimento della prova, le provette devono essere essiccate in stufa a 105°C per 30 minuti e poste in essiccatore per almeno un quarto d'ora. La prova è eseguita su provette inclinate di 45° (rispetto la base della camera di combustione) applicando una fiamma per 1 secondo; si determina il tempo di combustione del campione, mediante la rottura di un traguardo di cotone posto a 127 mm dal punto d'innesco. Per i campioni a superficie liscia, se la media di tempi di combustione (valutata su 5 provette) è inferiore a 3,5 secondi, l'esito è "classe 1" e si procede quindi ai lavaggi, effettuati con lo scopo di rimuovere prodotti idrosolubili o non resistenti ai solventi eventualmente applicati ai tessuti per migliorarne le caratteristiche antifiamma. Il metodo prevede che sia effettuato un lavaggio a secco seguito da un lavaggio in lavatrice a 49°C e successiva asciugatura in tamburo a 66°C. Le provette prelevate dal campione lavato sono poi essiccate in stufa e sottoposte alla prova d'infiammabilità con le stesse modalità sopra riportate.

Comportamento dei tessuti in seta all'infiammabilità

Nel corso del 2009 Stazione Sperimentale per la Seta e Centro Tessile Serico hanno svolto uno studio per valutare sperimentalmente il comportamento delle diverse tipologie di tessuti in seta di più comune esportazione dall'Italia agli USA.

Sono stati sottoposti a prova n. 40 campioni che hanno dato i risultati riepilogati nella seguente tabella:

		Prova su campione tal quale		Prova su campione lavato		RISULTATO	
Massa areica campione	n° campioni	Classe 1	Classe 3	Classe 1	Classe 3	Classe 1	Classe 3
0-30 g/m ²	23	17	6	17	0	17	6
30-60 g/m ²	10	10	0	10	0	10	0
60-90 g/m ²	7	7	0	7	0	7	0
TOTALE	40	34	6	34	0	34	6

I risultati ottenuti sono stati valutati unitamente al comportamento di altri 92 campioni in seta testati da Centro Tessile Serico su richiesta di numerose aziende committenti nel 2009.

I risultati delle prove effettuate, raggruppati in relazione alla loro massa areica, sono riepilogati nella seguente tabella:

		Prova su campione tal quale		Prova su campione lavato		RISULTATO	
Massa areica campione	n° campioni	Classe 1	Classe 3	Classe 1	Classe 3	Classe 1	Classe 3
0-30 g/m ²	36	25	11	20	5	20	16
30-60 g/m ²	28	28	0	28	0	28	0
60-90 g/m ²	28	28	0	28	0	28	0
TOTALE	92	81	11	76	5	76	16

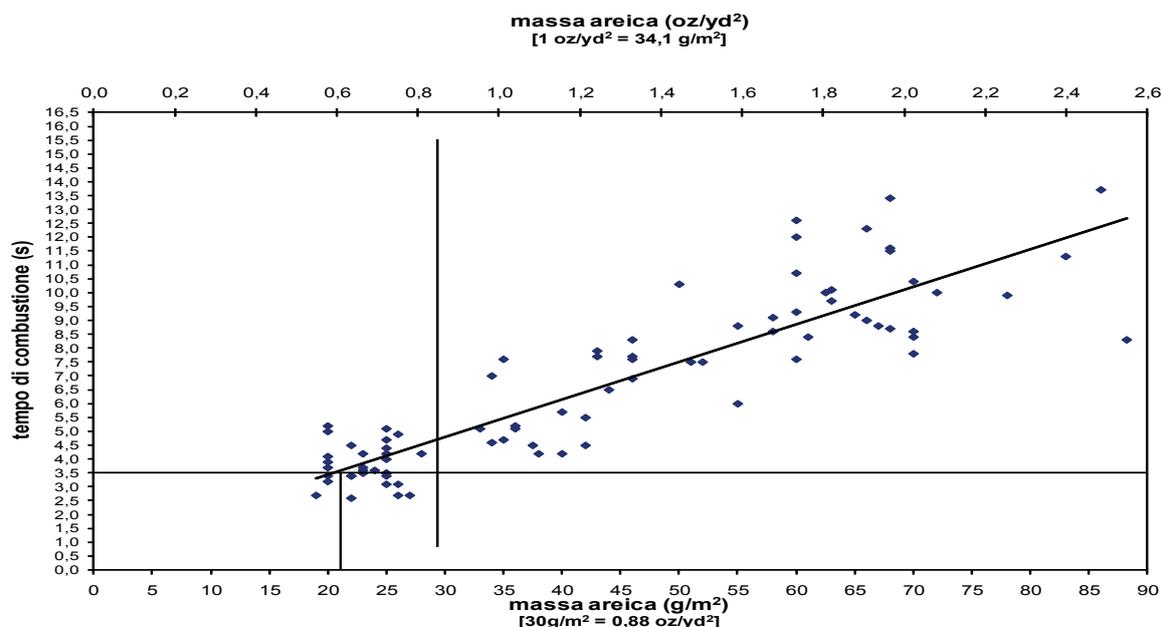
Questi risultati, uniti agli esiti delle prove del progetto, hanno permesso di effettuare delle valutazioni su un totale di 132 campioni, di cui 22 campioni sono risultati non idonei all'esportazione negli Stati Uniti in quanto classificati in classe 3.

Il tempo di combustione più basso riscontrato sui campioni di seta è pari a 2,9 secondi che rappresentano circa l'85% del requisito limite tra classe 1 e classe 3 (3,5 s) ed è inferiore di soli 0,6 secondi di tale limite.

Considerato che il metodo può avere un'incertezza (fra laboratori) di tale ampiezza, vi è il rischio concreto che un campione possa essere classificato diversamente se esaminato in laboratori diversi.

Si evince dai dati raccolti una buona correlazione tra *massa areica* dei tessuti e *tempi di combustione*. Tutti i campioni risultati non conformi (Classe 3) hanno massa areica inferiore a 30 g/m² (0,9 oz/yd²) e costituiscono il 26 % di tutti quelli esaminati con peso al metro quadro compreso nello stesso range (18-30 g/m²); si può pertanto ragionevolmente affermare che tutti i tessuti in seta con massa areica superiore a 30 g/m² rientrano nella classe 1.

I dati confermano che tutti i campioni con massa areica superiore a 30 g/m², risultano conformi.



Con riferimento alla variabile di *nobilitazione* i tessuti lavorati in crudo hanno tempi di combustione leggermente superiori alla media.

Considerando come variabile la *tintura* e la *stampa*, così come il *finissaggio con morbido/antistatico* piuttosto che *finissaggio con antistramante*, non si evidenziano differenze significative

Con riferimento all'*armatura* i tempi di combustione aumentano nel seguente ordine:

- I) Crepe, creponne e georgette
- II) Tele/taffetà
- III) Rasi
- IV) Chiffon, voile e organze

I Crepe, creponne e georgette risultano pertanto i più critici.

La massa areica rimane comunque la variabile principale rispetto alle variabili di nobilitazione e di struttura del tessuto.

Valutazione dell'influenza delle condizioni igrometriche

L'influenza dello stato igrometrico dei campioni è stata valutata su 3 campioni, precedentemente classificati in classe 3 con prova effettuata secondo le condizioni previste dallo standard, sottoponendoli a prova senza essiccamento in stufa a 105°C.

E' emerso che l'umidità normalmente contenuta nelle provette determina un innalzamento dei tempi di combustione di circa 0,5 secondi, con la conseguente classificazione in classe 1.

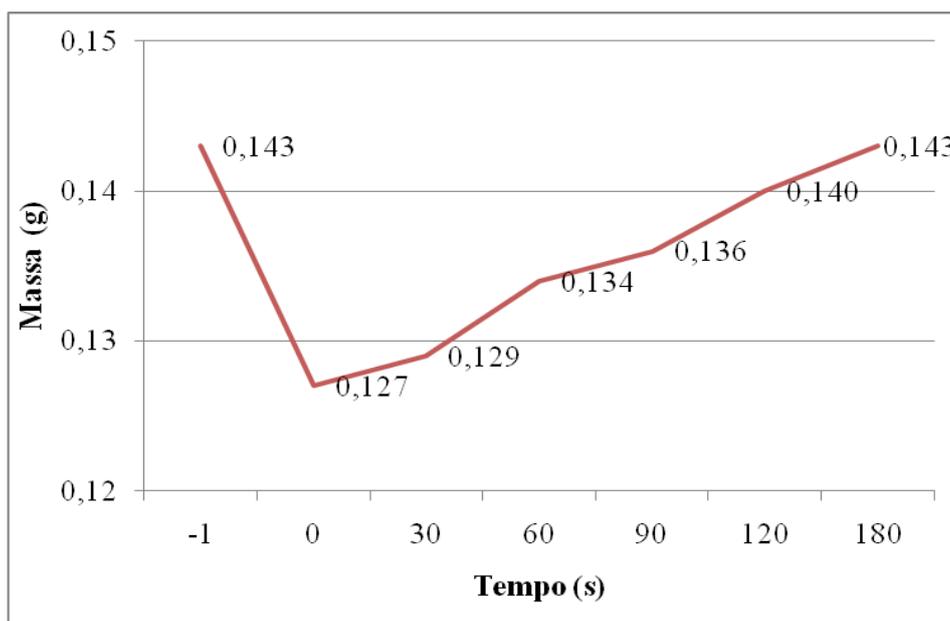
Massa areica (g/m ²)	Prova con essiccamento (105°C per 30 min)		Prova con condizionamento (20°C, 65% u.r. per 24 ore)	
	Tempo combustione medio (s)	Esito (classe)	Tempo combustione medio (s)	Esito (classe)
21	2,9	3	3,6	1
22	3,1	3	3,5	1
22	3,1	3	3,8	1

È stato sperimentato che la perdita di peso di un campione di seta di 15 g/m² dopo essiccamento in stufa corrisponde a circa l'11% del peso iniziale.

A seguito di condizionamento in ambiente (20 °C – 65% u.r.) il campione recupera completamente il peso in 2 minuti e 30 s (vedi tabella e grafico riportati di seguito).

La perdita di peso dovuta all'essiccamento delle provette è sicuramente uno degli aspetti che maggiormente influenza i tempi di combustione dei tessuti.

Stato del campione	Tempo (s)	Massa (g)	Andamento perdita di peso %
iniziale	-1	0,143	
dopo essiccamento a 150°C	0	0,127	-11%
dopo 30 s in amb. condiz.	30	0,129	-10%
dopo 60 s in amb. condiz.	60	0,134	-6%
dopo 90 s in amb. condiz.	90	0,136	-5%
dopo 120 s in amb. condiz.	120	0,140	-2%
dopo 150 s in amb. condiz.	150	0,143	0%



Si sottolinea che lo stato completamente secco delle provette, come previsto dal metodo di prova, non si verifica mai nelle abituali condizioni d'uso dei tessuti.

Valutazione dell'influenza del lavaggio

E' stato riscontrato che il lavaggio dei campioni può produrre un aumento dei tempi di combustione e questo trattamento può determinare una variazione del risultato della prova, da classe 3 a classe 1, di un tessuto di seta leggero. Ne consegue che, durante l'uso, le necessarie manutenzioni cui sono sottoposti questo tipo di tessuti possono determinare un miglioramento del comportamento al fuoco.

Per poter soddisfare i requisiti del mercato USA i produttori di articoli leggeri in seta risulterebbero costretti ad effettuare trattamenti con ritardanti di fiamma permanenti che, al di là del costo, introducono una possibile, anche se limitata, nocività per il consumatore finale.

Per loro natura, tali articoli tessili possono essere, infatti, indossati a contatto con la pelle e il trasferimento di sostanze nocive all'uomo può essere significativo.

I trattamenti antifiama resistenti al lavaggio modificano significativamente la mano e la tingibilità, ovvero i colori, se applicati dopo tintura o stampa e quindi creano un serio problema al nobilitatore serico.

Uno studio di specifici antifiama in grado di raggiungere la conformità ai requisiti statunitensi è quindi auspicabile.

Quaderni Pubblicati

- 1 - 1987 L'uso dei tensioattivi nelle lavorazioni tessili in rapporto alla legislazione vigente sulle acque di scarico. Atti della conferenza organizzata dalla Sezione Centro Italia a Prato il 9 ottobre 1987
- 2 - 1988 L'acqua in tintoria: lezioni di aggiornamento industriale per chimici e tintori. Prof. Valerio Parrini, ordinario di chimica organica, cattedra delle sostanze coloranti, Università di Firenze
- 3 - 1989 Atti delle conferenze organizzate negli anni 1988 - 1989 dalla Sezione Centro Italia
- 4 - 1990 Testi dalle lezioni del corso di aggiornamento professionale CHEMIATEX 1989
- 5 - 1991 Le iniziative a carattere tecnico promosse dalla Sezione Centro Italia nel biennio 1990-91
- 6 - 1992 Compendio dei temi tecnici ed economici trattati nel 1992
- 7 - 1993 Relazione scientifiche presentate dagli autori italiani al 16° congresso IFATCC (Maastricht, 9-11 giugno 1993)
"Storia della luce, del colore e dei tessuti attraverso l'arte di tutti i tempi" Testo della conferenza tenuta dal prof. dott. Luciano Gallotti, ordinario di chimica analitica, ITIS Q. Sella, Biella
- 8 - 1994 Atti del Convegno "Eco-audit, eco-label: aspetti tecnici e di ecogestione" organizzato dall'Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica - Prato, 27-28 Maggio 1994
- 9 - 1995 Introduzione alla colorimetria. Lezioni tenute dal prof. Claudio Oleari. Dipartimento di Fisica dell'Università di Parma
- 10 - 1996 Qualità e colorimetria in tintoria. Lezioni di aggiornamento professionale svolte durante i corsi 1996 F.I.L./A.I.C.T.C.
- 11 - 1997 Elementi di biologia ambientale. Testi a cura dei biologi Gianni Bettini, Leonardo Lapi, Paola Lucchesi, Tommaso Ciappi - Associazione Biosfera Prato
- 12/13-98/99 Atti delle conferenze organizzate negli anni 1998 - 1999 dalla Sezione Centro Italia
- 14 - 2000 Ricettari
- 15-01/02/03 Nozioni Fondamentali di Chimica - 1ª parte: Struttura della materia - a cura del Prof. Roberto Spinicci, Docente di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Firenze
- 16 - 2004/05 Nozioni Fondamentali di Chimica - 2ª parte: Reattività della materia (con cenni di chimica organica) - a cura del Prof. Roberto Spinicci, Docente di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Firenze
- 17 - 2010 Norme obbligatorie e volontarie per il nuovo tessile
dott. Riccardo Cecconi
- 18 - 2011 1989 - 2010: Antologia di scritti sulla valutazione tattile dei tessuti
- 19 - 2012 2012 Materiali Tessili Antifiamma: stato dell'arte, innovazione, sostenibilità

Bigagli s.a.s. - Via De Amicis, 21 - 59100 Prato
Tel. 0574.463200 - 0574.466775 - Fax 0574.690648

BTC
Chemical Distribution

BTC Speciality Chemical Distribution s.p.a. - Via Marconato, 8
20811 Cesano Maderno (MB) - Tel. 0362.521704
www.btc-it.com



Cometa s.r.l. - A. B. Sabin, 23 - 59100 Prato
Tel. centralino 0574.6652
Tel. rep. matasse 0574.623809
Tel. rep. rocche 0574.623302
Fax uff. tecnico 0574.623810 - Fax amm.ne 0574.6652025
www.tintoriacometa.it - info@tintoriacometa.it



Daniela Maccolini - TEFL, Director COMING
Via B. Croce, 5 - 59100 Prato
Tel. 0574.446363 - Fax 0574.442037 - Cell. 335.6817660
www.coming.org - skype: danielamaccolini

Cotex

Cotex s.r.l. - Via Roma, 47 - 13855 Valdengo (BI)
Tel. 015.881670 - Fax 015.881692
cotex@unodinoicom.it



FALCO FRANCO DI MEDIO & C. sas
AUSILIARI - COLORANTI - MACCHINE TESSILI - TESSUTI TECNICI

Via della Chiesa di Grignano, 28/B - 59100 Prato
Tel. 0574 635222 - 635283 - Fax 0574 636131
www.falcofrancodimedio.it - info@falcofrancodimedio.it

ILARIO ORMEZZANO - SAI S.p.A.



Ilario Ormezzano-Sai s.p.a. - Via Cavour, 120 - 13894
Gaglianico (BI) - Tel. 015.2546711 - Fax 015.2546750
www.ilarioormezzano.it - info@ilarioormezzano.it

la fonte
lavatura industriale



La Fonte s.p.a. - Via O. Vannucchi, 8 - 59100 Prato
Tel. 0574.590625 - Fax 0574.574359
www.fonte.it - e-mail: info@fonte.it

1972

RS Ricerche e Servizi s.r.l.

sviluppi tecnologici ad alto valore aggiunto

R.S. - Ricerche e Servizi s.r.l. di Antonio Mauro & C.
Via A. Volta, 42 - 50041 Calenzano (FI)
Tel. +39.055.8826628 - Fax: +39.055.8826628
www.riser.it - riser@riser.it



Clariant SE sede secondaria in Italia - Via Manzoni, 37 - 20030
Paderno Dugnano (MI) - Tel. 02.36314329 - Fax 02.36314310
www.clariant.com - italy.tlp.textile@clariant.com



Durst Phototechnik s.p.a. - Divisione Vendite Italia
Via Vittorio Veneto, 59 - 39042 Bressanone (BZ)
Tel. 0472.810211/195 - Fax 0472.810189
www.durst.it - dvi@durst.it



For.Tex s.r.l. - Via Livescia, 10712 - 22073 Fino Mornasco (CO)
Tel. 031.927988 - Fax 031.929688
www.fortex.it - info@fortex.it



Huntsman Surface Sciences Italia s.r.l. - Via Mazzini, 58 - 21020
Termate (VA) - Tel. 0332.941111 - Fax 0332.941264
www.huntsman.com - info@huntsman.com



Architex Minerva s.p.a. - Via degli Artigiani, 6 - 26010 Vaiano
Cremasco (CR) - Tel. 0373.279711 - Fax 0373.278014
www.architexminerva.com - info@architexminerva.com



Raro Chem s.r.l. - Via Stelvio, 360 - 21050 Marnate (VA)
Tel. 0331.604772/0331.366368 - Fax 0331.604873
www.avocet-dyes.co.uk - info@rarochem.it



Giovanni Bozzetto s.p.a. - Via Provinciale, 12 - 24040 Filago (BG)
Tel. 035.996802 - Fax 035.4942945
www.bozzetto-group.com - secretary.laboratory@bozzetto.it



F.T.R. s.p.a. - Forniture Tessili Riunite - Via Galvani, 12 - 24061
Albano Sant'Alessandro (BG) - Tel. 035.581236 - Fax 035.582131
www.ftrspa.it - mario.dubbini@ftrspa.it



Nearchimica s.p.a. - Via F.lli Rosselli, 50/52 - 20025 Legnano (MI)
Tel. 0331.576777-2-119 - Fax 0331.576750
www.nearchimica.it - info@nearchimica.it



Zeta Esse Ti s.r.l. - Via Angelo Ariotto, 1/b - 13038 Tricerro (VC)
Tel. 0161.808601 - Fax 0161.807368
www.zetaesseti.it