



MECCANISMI E FORMULAZIONI PER POLIMERI INGEGNERISTICI: IERI, OGGI E DOMANI

**Micaela Lorenzi
Ethel Garlaschi
Sabrina Zambotti**

WORKSHOP

POLIMERI INGEGNERISTICI: Le nuove frontiere sull'autoestinguenza

Verona, 15 Aprile 2014



SOMMARIO

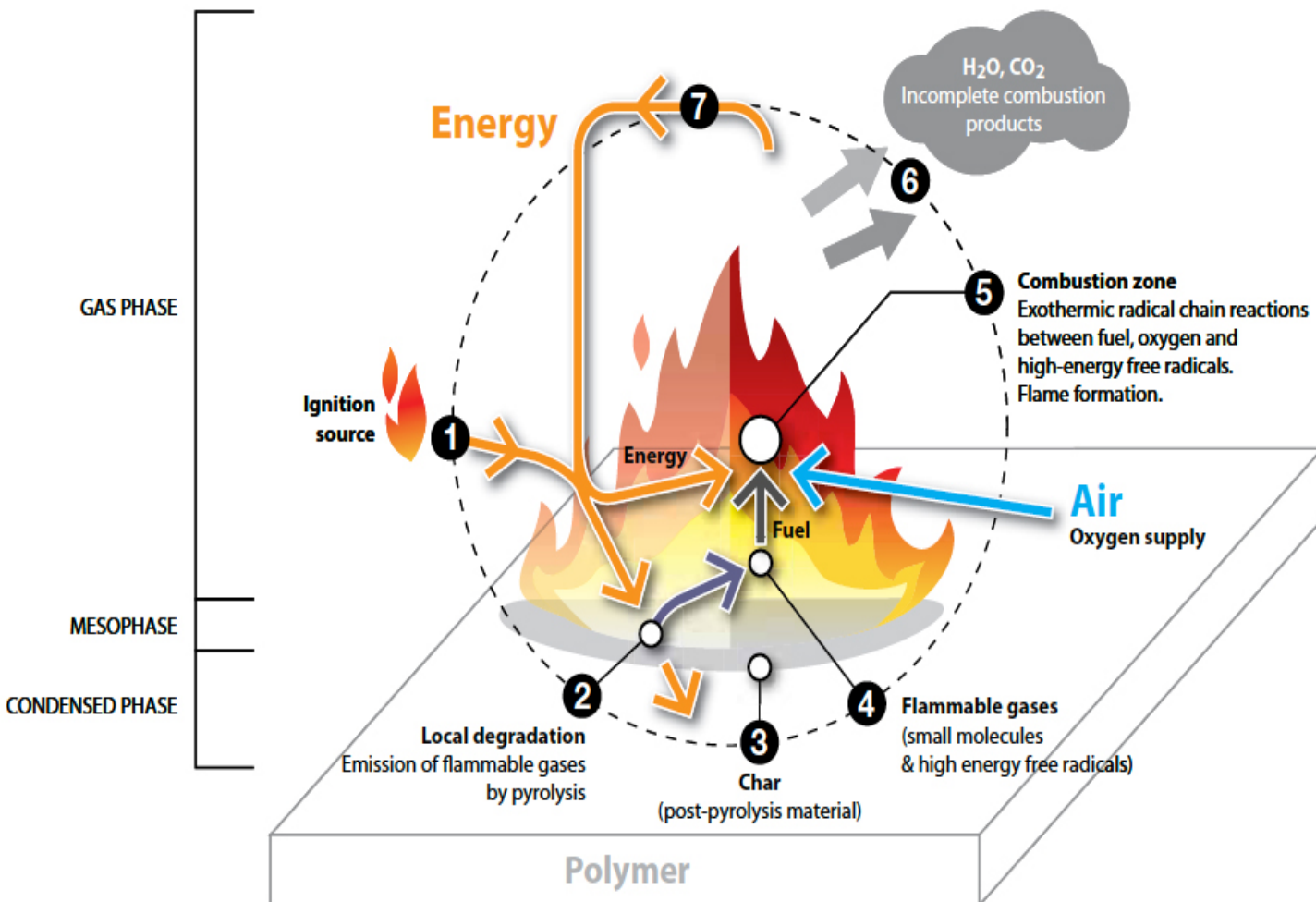
- **COMBUSTIONE E DEGRADAZIONE TERMICA DEI POLIMERI**
- **I RITARDANTI DI FIAMMA**
- **MECCANISMI DI RITARDO ALLA FIAMMA: 1) CON SVILUPPO DI CALORE, 2) GAS PHASE, 3) DRIPPING, 4) CHAR, 5) INTUMESCENTE**
- **POLIMERI INGEGNERISTICI FR: PA, PBT, PET, PC, PC/ABS, PPO/HIPS, ABS, HIPS, POLISOLFONI**
- **CRITERI DI SCELTA**
- **CONCLUSIONI**



LA COMBUSTIONE

REAZIONE CHIMICA DI OSSIDAZIONE

Con sviluppo di: **CALORE**
FIAMME
FUMO E GAS



FASI della COMBUSTIONE:

RISCALDAMENTO

DECOMPOSIZIONE

INNESCO

COMBUSTIONE

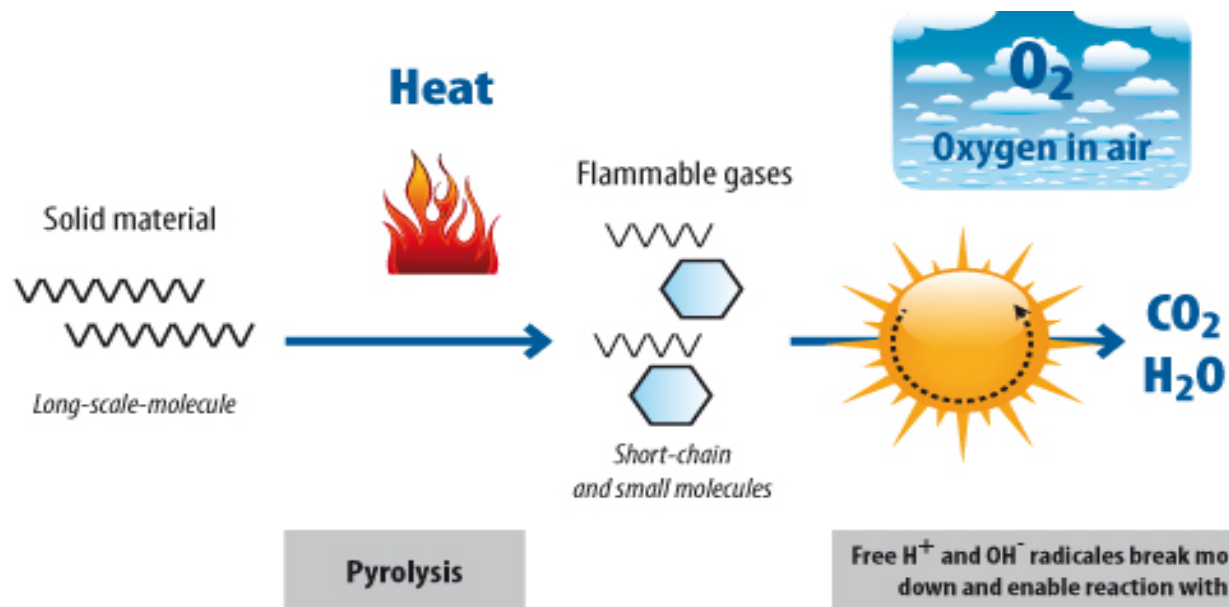
PROPAGAZIONE

REAZIONE DI TIPO RADICALICO

L'ossigeno è consumato per reazione con radicali H•:



AZIONE DEI RITARDANTI DI FIAMMA



www.cefic-efra.com

MECCANISMI	MODO DI AZIONE	AZIONE	FASE COMBUSTIONE
SVILUPPO DI VAPORE	FISICA	Raffreddamento Sviluppo di vapore	Rallentamento pirolisi Innalzamento limite di accensione
GAS PHASE	CHIMICA	Sviluppo di gas incombustibili	Inibizione delle reazioni radicaliche
CHAR	CHIMICA/FISICA	Raffreddamento Formazione strato carbonioso	Rallentamento pirolisi Riduzione scambio di calore
INTUMESCENTE	CHIMICA/FISICA	Raffreddamento Formazione strato carbonioso rigonfiato	Rallentamento pirolisi Riduzione scambi di calore
DRIPPING	CHIMICA	Scissione catena polimerica	Rallentamento pirolisi

LOI: Limiting Oxygen Index

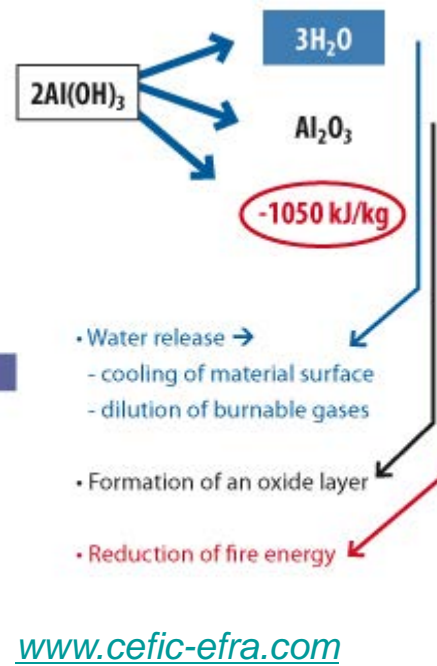
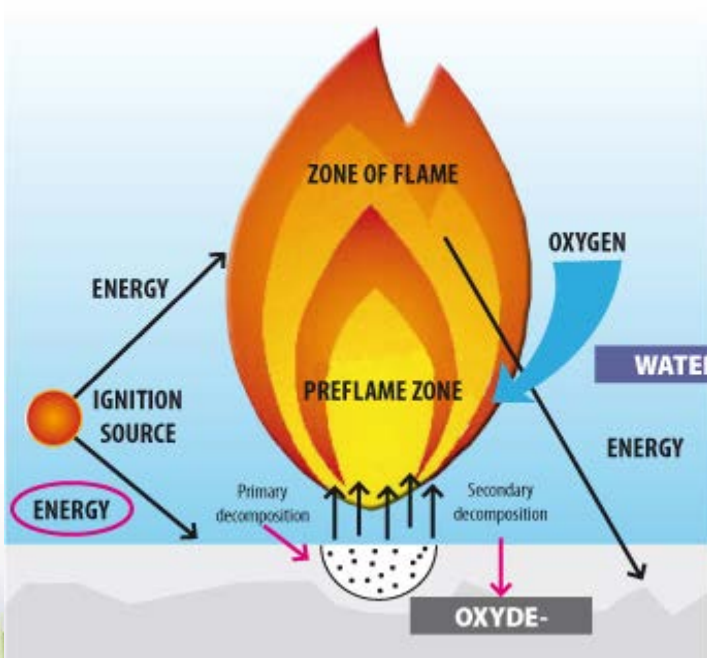
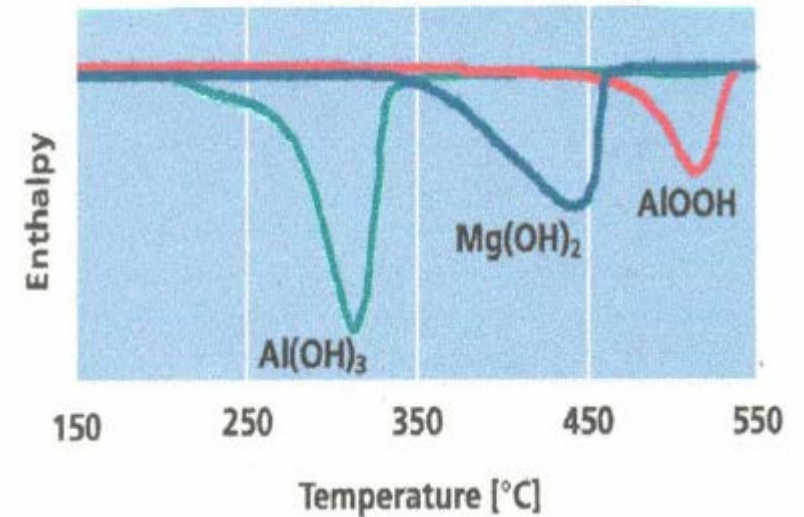
Indice di Ossigeno delle materie plastiche

Polimero	Indice di Ossigeno (% O ₂)
Polimetilmetacrilato	17.3
Polipropilene	17.5
Polistirene	17.8
Cellulosa (filtro di carta)	18.2
Acronitrile-Butadiene-Stirene (ABS)	18.8
Polietilen tereftalato	20.0
Poliariletere/polistirene (NORYL)	24.3
Poliammide 6,6	24.3
Policarbonato	24.9
Polifenilen ossido	30.0
Polisolfone	38.0
Polivinilcloruro	40.3
Politetrafluoroetilene	95.0

L'indice del limite di ossigeno (LOI) è la concentrazione di ossigeno minima, espressa in percentuale, che supporta la combustione di un polimero.



Decomposition of metal hydrates

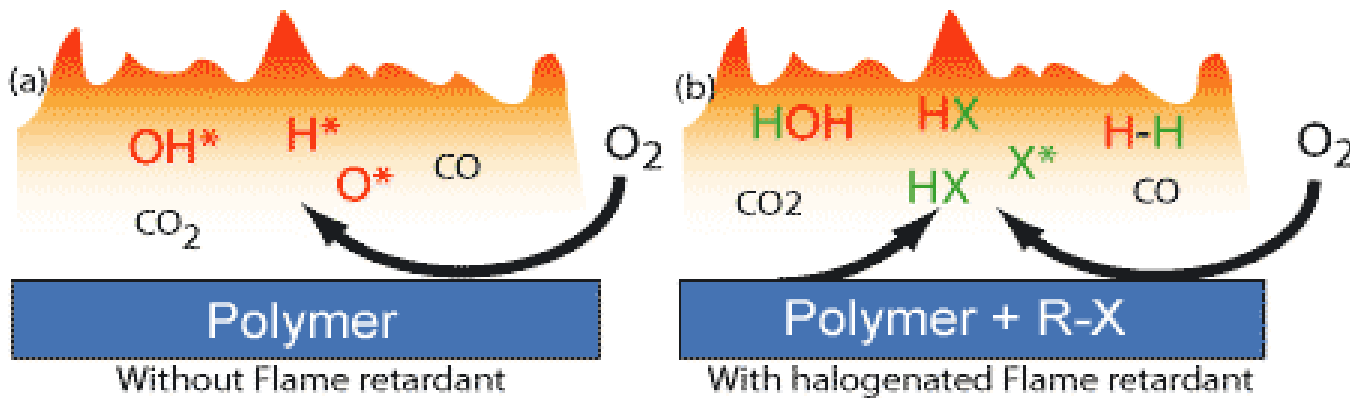


www.cefic-efra.com

MECCANISMO FISICO in FASE GASSOSA E CONDENSATA

Raffreddamento del materiale e diluizione dei gas combustibili

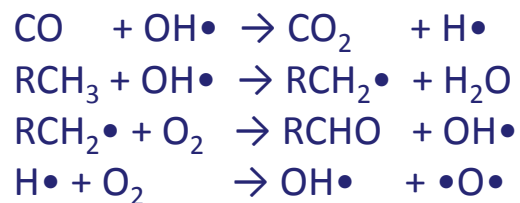
Per riscaldamento i ritardanti di fiamma alogenati generano acido alogenidrico che cattura i radicali attivi nella propagazione della catena di combustione.



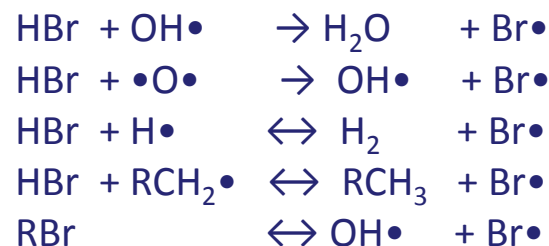
MECCANISMO RADICALICO FASE GAS

Esempio di **SISTEMA REATTIVO:**
Sostanze organiche bromurate
Sinergico Sb_2O_3

Combustione degli idrocarburi



Interazione del ritardante di fiamma

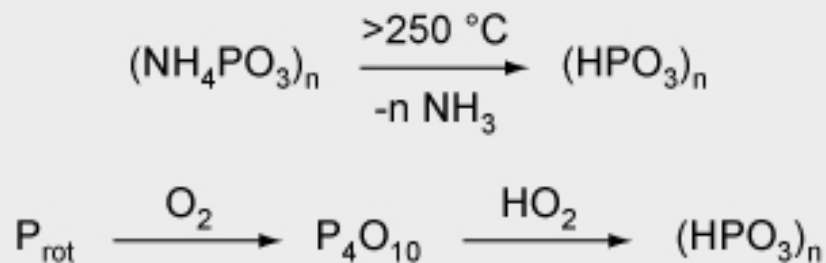


Ritardante di fiamma sinergizzato con Antimonio



AZIONE CHIMICA E FISICA IN FASE SOLIDA

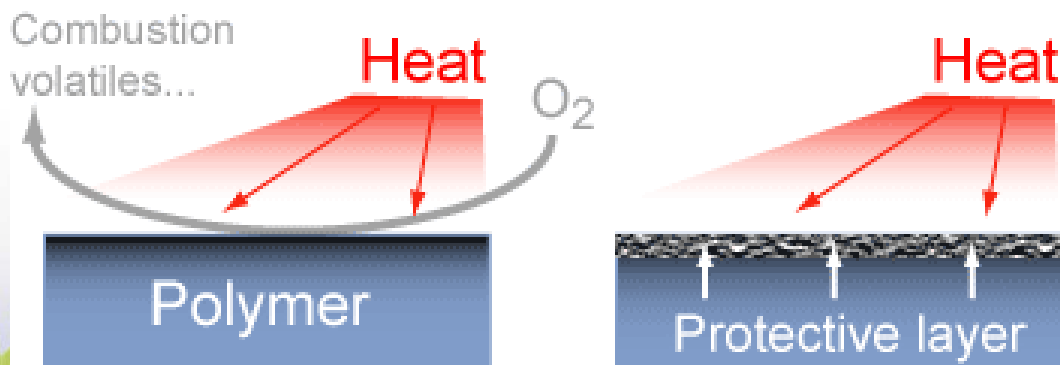
Carbonizzazione del polimero con formazione di uno strato carbonioso che inibisce il processo di pirolisi riducendo il flusso di combustibile gassoso dal substrato polimerico.



Esempio di SISTEMA REATTIVO:
COMPOSTI BASE FOSFORO
POLIMERI CONTENENTI ETEROATOMI IN CATENA



Reazione con rilascio di acido fosforico e successiva carbonizzazione



MECCANISMO INTUMESCENTE

Esempio di SISTEMA REATTIVO:
AGENTE CARBONIFICO
ACIDO INORGANICO, a base fosforo
AGENTE SPUMIFICO, a base azoto

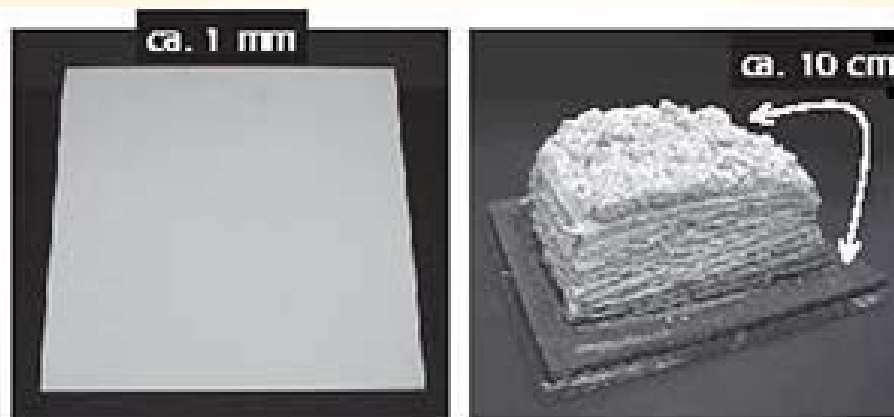
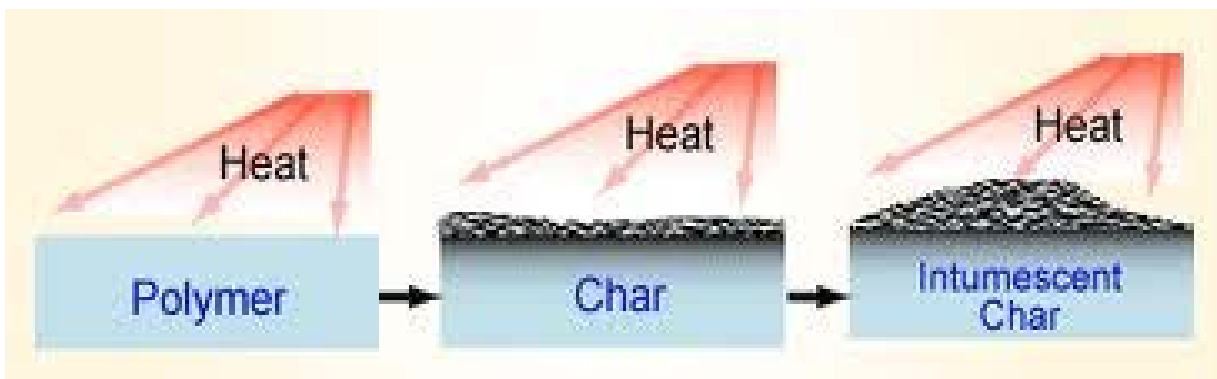
AZIONE CHIMICA

REAZIONE IN FASE SOLIDA

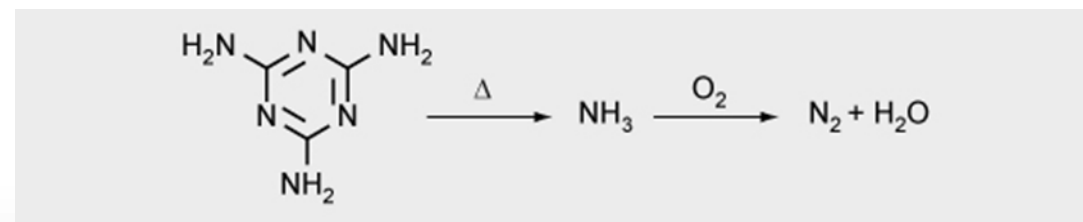
Disidratazione o degradazione del polimero con formazione del CHAR.
 Rigonfiamento dello strato protettivo.

REAZIONE IN FASE GASSOSA

Sviluppo di gas non combustibile con formazione di radicali poco reattivi.



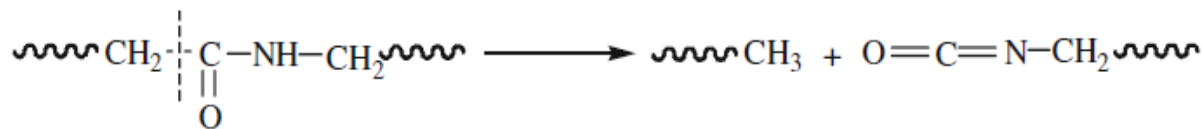
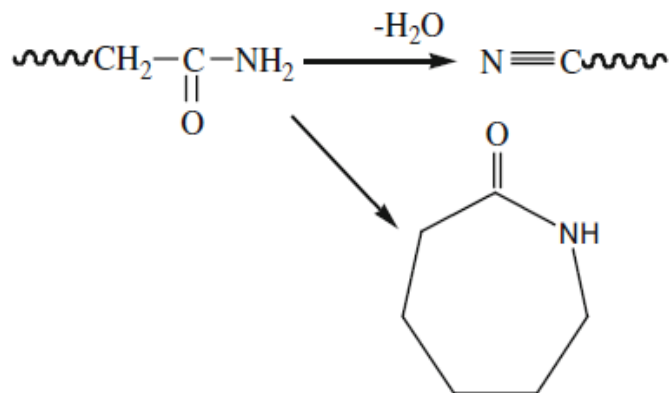
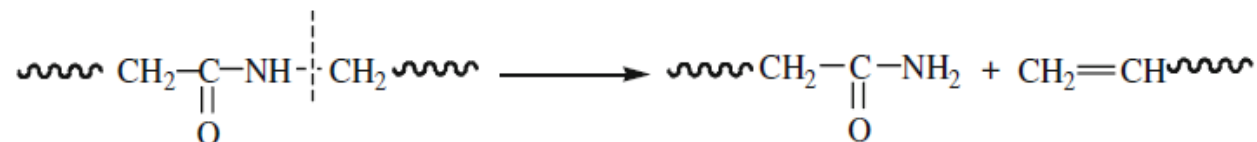
The thickness of the intumescent foam increases 10 to 100 fold that of the originally applied coating and insulates the substrate by its low thermal conductivity.



MECCANISMO DRIPPING O CHAIN SCISSION

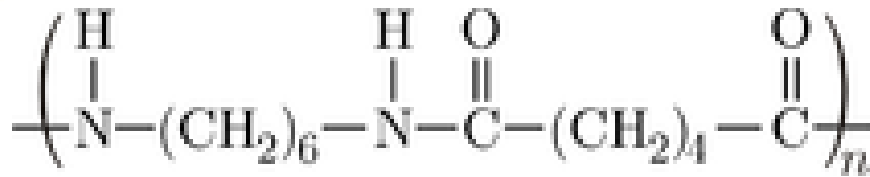
AZIONE CHIMICA in FASE SOLIDA

Il riscaldamento del ritardante di fiamma genera composti reattivi che tagliano le catene del polimero, provocando un cambiamento di fase (trasformazione endotermica).



MECCANISMO	+ PLUS	- MINUS
	<ul style="list-style-type: none"> • NESSUN PROBLEMA DI SALUTE O AMBIENTALE • COSTO • DISPONIBILITA' 	<ul style="list-style-type: none"> • DOSAGGI ELEVATI • CARATTERISTICHE MECCANICHE DISTRUTTE
	<ul style="list-style-type: none"> • BASSO DOSAGGIO • BASSO COSTO • PRESERVANO LE MECCANICHE • DISPONIBILITA' 	<ul style="list-style-type: none"> • PROBLEMI AMBIENTALI E/O DI SALUTE PER LA PRESENZA DEL BROMO E DEL TRIOSSIDO.
	<ul style="list-style-type: none"> • HALOGEN FREE • IN ALCUNI CASI IL COSTO 	<ul style="list-style-type: none"> • NON FUNZIONANO CON TUTTI I POLIMERI • DOSAGGI ELEVATI • MECCANICHE SCARSE • IN ALCUNI CASI STABILITA' TERMICA • IN ALCUNI CASI IGROSCOPICI • DIFFICILE LAVORABILITA' • C'E' COMUNQUE IL P DENTRO
	<ul style="list-style-type: none"> • HALOGEN FREE 	<ul style="list-style-type: none"> • POSSONO FUNZIONARE CON TUTTI I POLIMERI • DOSAGGI ELEVATI • MECCANICHE SCARSE • IN ALCUNI CASI STABILITA' TERMICA • IN ALCUNI CASI IGROSCOPICI • DIFFICILE LAVORABILITA' • C'E' SEMPRE IL P DENTRO
	<ul style="list-style-type: none"> • DOSAGGI MOLTO BASSI • COSTO • PRESERVA LE MECCANICHE • PUO' FARE A MENO DELL'ANTIMONIO 	<ul style="list-style-type: none"> • FUNZIONA SOLO CON ALCUNI POLIMERI • UTILIZZA PRODOTTI CON BASSA STABILITA' TERMICA.

POLIMERI INGEGNERISTICI: POLIAMMIDI



Nylon 66



Nylon 6

LOI

PE	17
ABS	18
PA	24
PC	27
PTFE	95

CARATTERISTICHE

LOI ABBASTANZA ALTO

ETEROATOMI IN CATENA

T DI LAVORAZIONE TRA 230°C – 280°C

HA ETEROATOMI IN CATENA

POLICONDENSAZIONE, POLIADDIZIONI

RETICOLA FACILMENTE

CONSEGUENZE

BUONA RESISTENZA ALLA FIAMMA IN PARTENZA








SVILUPPO DI GAS MENO INFIAMMABILI

II FR DEVE ESSERE RESISTENTE ALLA T

CHAR

DRIPPING

CROSS-LINK

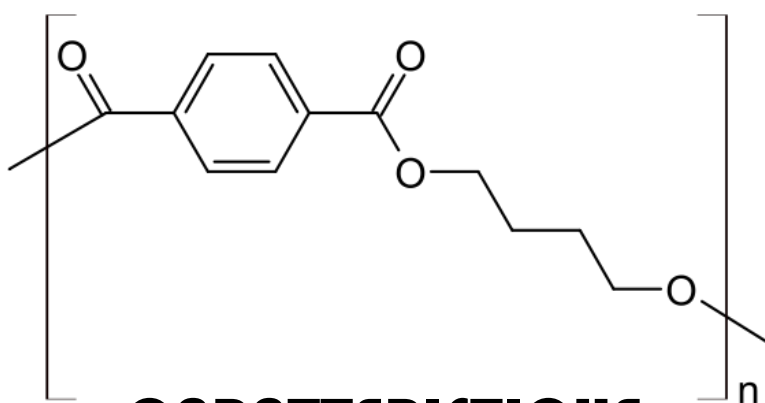
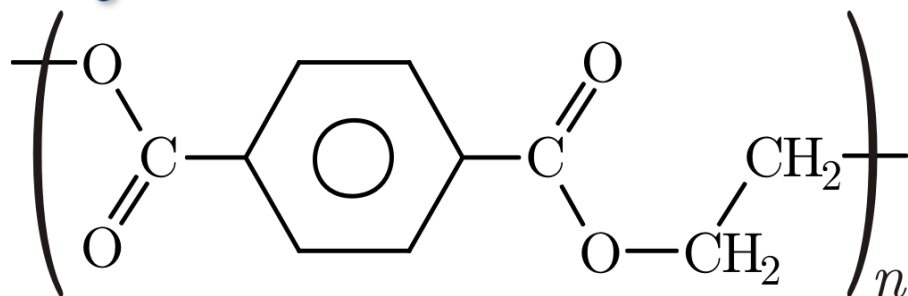
	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
IERI		-	NESSUN PROBLEMA DI SALUTE O AMBIENTALE	DOSAGGI ELEVATI	CON SVILUPPO DI CALORE
IERI		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BASSO COSTO	ELIMINATO PER PROBLEMI AMBIANTALI	CON SVILUPPO DI CALORE
OGGI		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BASSO COSTO BUON COLORE	BROMURATO ANTIMONIO BASSA STABILITA' TERMICA	GAS-PHASE
OGGI		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BUON COLORE ELEVATA STABILITA' TERMICA BUONE MECCANICHE	COSTO BROMO, ANCHE SE POLIMERICO ANTIMONIO	GAS-PHASE
OGGI		UL 94 V0	COSTO HALOGEN FREE DOSAGGIO	COLORE ROSSO ESPLOSIVO	CHAR
OGGI		UL94 V0	HALOGEN FREE COLORE BIANCO BUONE MECCANICHE	COSTO STABILITA' TERMICA DOSAGGIO LAVORABILITA'	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
OGGI		UL94 V2 (V0)	HALOGEN FREE COSTO DOSAGGIO	NO V0 SE CARICATA FG	DRIPPING (CHAR)

POLIMERI INGEGNERISTICI: POLIAMMIDI

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
DOMANI ➔		UL94 V0	POLIMERI FR HALOGEN FREE COSTO MEGLIO PER SALUTE E AMBIENTE STABILITA' TERMICA PROPRIETA' MECCANICHE	POLIMERIZZAZIONE	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
DOMANI ➔		UL94 V0	HALOGEN FREE MAGGIOR ATTIVITA' BASSE CONCENTRAZIONI	COSTO R&D DISPONIBILITA	CHAR DRIPPING CROSS-LINK
OGGI/ DOMANI ➔		UL94 V0	HALOGENE FREE COSTO	STABILITA' TERMICA IGROSCOPICITA' ATTIVITA'	CHAR DRIPPING CROSS-LINK



POLIMERI INGEGNERISTICI: POLI ETILEN TEREFALATO POLI BUTILEN TEREFALATO



CARATTERISTICHE

LOI

PE	17
ABS	18
PET	25
PBT	23
PC	27
PTFE	95

% O < PET

CONSEGUENZE

LOI ABBASTANZA ALTO

ETEROATOMI IN CATENA

T DI LAVORAZIONE PET 260°C – 290°C
PBT 230°C-270°C

HA ETEROATOMI IN CATENA

POLICONDENSAZIONE, POLIADDIZIONI

RETICOLA FACILMENTE

BUONA RESISTENZA ALLA FIAMMA

SVILUPPA GAS MENO INFIAMMABILI

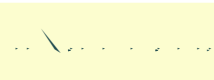

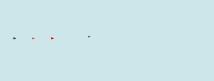



II FR DEVE ESSERE RESISTENTE ALLA T

CHAR





DRIPPING

attenzione agli acidi!

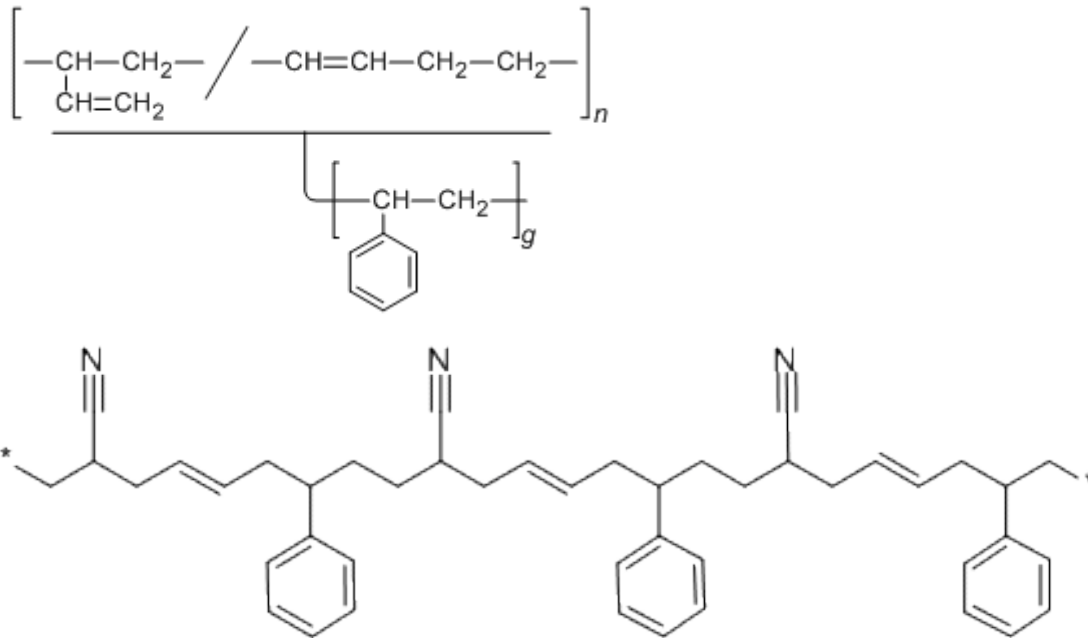
CROSS-LINK

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
IERI →		-	NESSUN PROBLEMA DI SALUTE O AMBIENTALE	DOSAGGI ELEVATI	CON SVILUPPO DI CALORE
OGGI ↗		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BASSO COSTO BUON COLORE	BROMURATO ANTIMONIO BASSA STABILITA' TERMICA <i>attenzione agli acidi!</i>	GAS-PHASE
OGGI →		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BUON COLORE ELEVATA STABILITA' TERMICA BUONE MECCANICHE	COSTO BROMO, ANCHE SE POLIMERICO ANTIMONIO <i>attenzione agli acidi!</i>	GAS-PHASE
OGGI ↗		UL 94 V0	COSTO HALOGEN FREE	COLORE ROSSO ESPLOSIVO	CHAR
OGGI →		-	HALOGEN FREE COLORE BIANCO	DEPOLIMERIZZANO CON UMIDITA' DIFFICILE UTILIZZO <i>attenzione agli acidi!</i>	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
OGGI ↗		-	HALOGEN FREE COSTO DOSAGGIO	TROPPO INTABILE TERMICAMENTE <i>attenzione agli acidi!</i>	DRIPPING



	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
OGGI/ DOMANI		UL94 V0	HALOGEN FREE COSTO	STABILITA' TERMICA IGROSCOPICITA' ATTIVITA'	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
DOMANI		UL94 V0	POLIMERI FR HALOGEN FREE COSTO MEGLIO PER SALUTE E AMBIENTE STABILITA' TERMICA PROPRIETA' MECCANICHE	POLIMERIZZAZIONE	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
DOMANI		UL94 V0	HALOGEN FREE MAGGIOR ATTIVITA' BASSE CONCENTRAZIONI	COSTO R&D DISPONIBILITA'	CHAR DRIPPING CROSS-LIN
OGGI/ DOMANI		UL94 V0	HALOGENE FREE STABILITA' TERMICA	COSTO NUOVA TECNOLOGIA	CHAR

POLIMERI INGEGNERISTICI: ABS / HIPS



LOI

HIPS	17
ABS	18
PET	25
PBT	23
PC	27
PTFE	95

CARATTERISTICHE

LOI BASSO

NON HA ETEROATOMI

T DI LAVORAZIONE > 200°C

NON HANNO ETEROATOMI IN CATENA

POLIMERIZZAZIONE RADICALICA

NON RETICOLANO

CONSEGUENZE

SCARSA RESISTENZA ALLA FIAMMA

SVILUPPANO GAS INFIAMMABILI

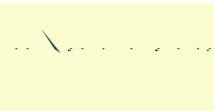
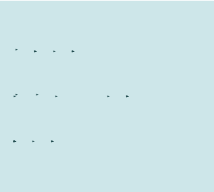




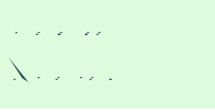
RESISTE QUASI TUTTI GLI FR

SCARSO CHAR

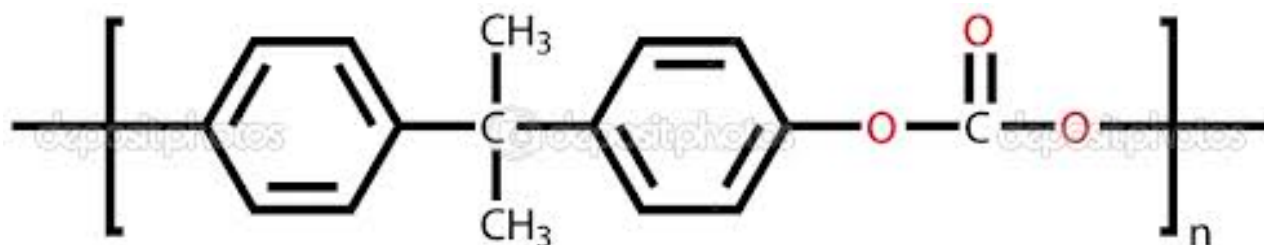
DRIPPING attenzione alle temperature di processo

NO CROSS-LINK

POLIMERI INGEGNERISTICI: ABS / HIPS

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
IERI ➔		-	NESSUN PROBLEMA DI SALUTE O AMBIENTALE	DOSAGGI ELEVATI	CON SVILUPPO DI CALORE
OGGI ➔		UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BASSO COSTO BUON COLORE	BROMURATO ANTIMONIO BASSA STABILITA' TERMICA DISPERSIONE	GAS-PHASE
OGGI ➔		UL94 V0	BUON COLORE MIGLIOR STABILITA' TERMICA BUON IMPATTO	COSTO BROMO ANTIMONIO	GAS-PHASE
OGGI ➔		UL 94 V0	COLORE E RESISTENZA AGLI UV	COSTO BLOOMING REPERIBILITA'	GAS-PHASE
OGGI/ DOMANI ➔		UL94 V2	HALOBEN FREE	DOSAGGIO	INTUMESCENTE
DOMANI		UL94V0	HALOGEN FREE	DOSAGGIO	CHAR
DOMANI		UL94V0	HALOGEN FREE DOSAGGIO	COSTO NUOVA TECNOLOGIA	CHAR

LOI



PE	17
ABS	18
PET	25
PBT	23
PC	27
PTFE	95

CARATTERISTICHE

LOI ALTO

ETEROATOMI IN CATENA

T DI LAVORAZIONE TRA 240°C – 280°C

HA ETEROATOMI IN CATENA

POLICONDENSAZIONE, POLIADDIZIONI

RETICOLA FACILMENTE

CONSEGUENZE

BUONA RESISTENZA ALLA FIAMMA, E' GIA' V2

SVILUPPA GAS MENO INFIAMMABILI






II FR DEVE ESSERE RESISTENTE ALLA T

CHAR

DRIPPING


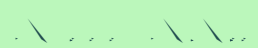


attenzione agli acidi!

CROSS-LINK

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
OGGI 	UL94 V0	BASSO DOSAGGIO BASSO COSTO	BROMURATO ANTIMONIO STABILITA' TERMICA AL LIMITE attenzione agli acidi!	GAS-PHASE
OGGI 	UL94 V0	BASSO DOSAGGIO SUFF. STABILITA' TERMICA BUONE MECCANICHE	COSTO BROMO ANTIMONIO attenzione agli acidi!	GAS-PHASE
OGGI 	UL 94 V0	COSTO HALOGEN FREE	DOSAGGIO STABILITA' TERMICA	CHAR
OGGI 	UL 94 V0	HALOGEN FREE TRASPARENTE DOSAGGIO BASSISSIMO	COSTO MEGLIO SE MASTERIZZATO	CROSS-LINK
OGGI/ DOMANI 	UL 94 V0	HALOGEN FREE STABILI TERMICAMENTE	COSTO REPERIBILITA'	CHAR GAS-PHASE



POLIMERI INGEGNERISTICI: POLICARBONATO

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
DOMANI 		UL94 V0	POLIMERI FR HALOGEN FREE COSTO MEGLIO PER SALUTE E AMBIENTE STABILITA' TERMICA PROPRIETA' MECCANICHE	POLIMERIZZAZIONE	CHAR DRIPPING GAS-PHASE
DOMANI 		UL94 V0	HALOGEN FREE MAGGIOR ATTIVITA' BASSE CONCENTRAZIONI	COSTO R&D DISPONIBILITA'	CHAR

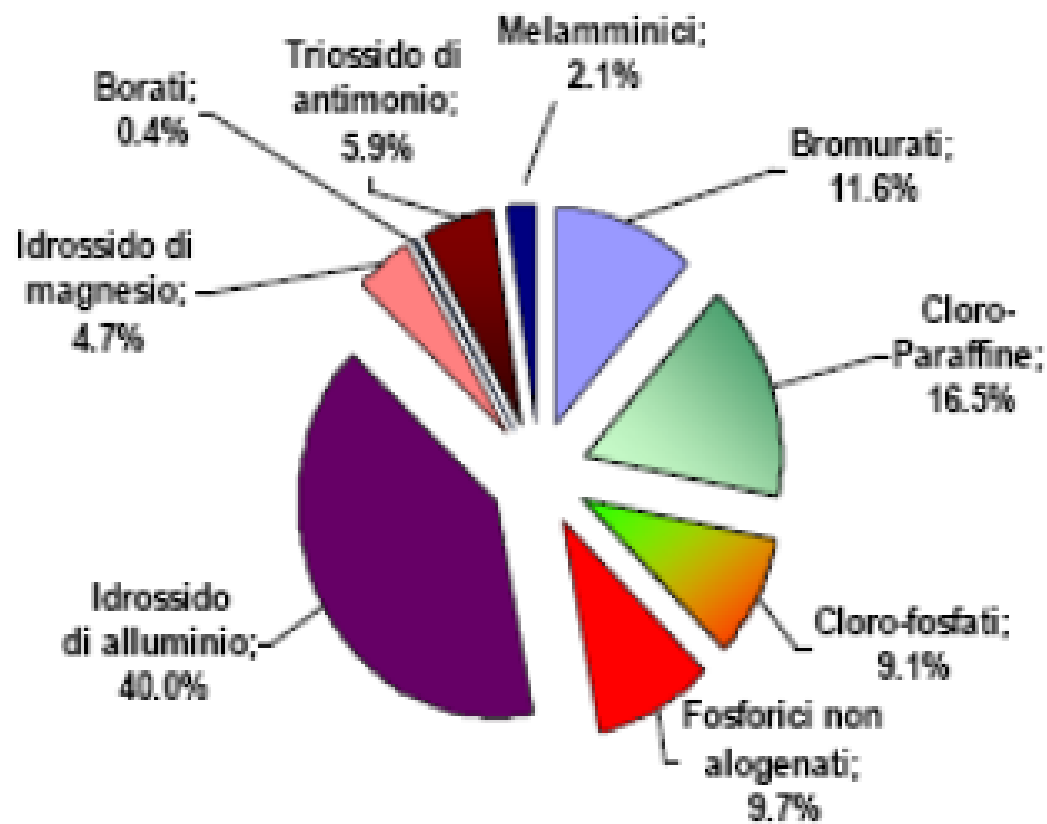
PPO / HIPS E PC / ABS

	COSA	TEST	+	-	MECCANISMI COINVOLTI
OGGII 		UL94 V0	HALOGEN FREE COSTO DOSAGGIO	STABILITA' TERMICA FORMA FISICA	CHAR



CRITERI DI SCELTA DEGLI FR

- TOSSICITÀ
- BIODEGRADABILITÀ E BIOACCUMULAZIONE
- STABILITÀ ALLA TEMPERATURA DI TRASFORMAZIONE
- COMPATIBILITÀ CON IL POLIMERO
- COSTO/ATTIVITÀ



Mercato dei ritardanti di fiamma

- SI CERCANO FR HALOGEN FREE O A BASSO IMPATTO PER LA SALUTE E AMBIENTALE
- CHIMICA DEL P E' QUELLA CHE SI STA SVILUPPANDO
- ETP SI PRESTANO A FR INNOVATIVI
- NANOCOMPOSITI, ORGANOCCLAY
- POLIMERI SUPER FR PER LEGHE



**SOLUZIONE
IDEALE**





Ringraziamo:

**TMP
MITO POLIMERI**

**TUTTI VOI PER LA VOSTRA
ATTENZIONE**

