



## FINISSAGGI TESSILI RITARDANTI DI FIAMMA

Alessandro Gigli<sup>1</sup>, Giuseppe Rosace<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica

<sup>2</sup> Università degli Studi di Bergamo

L'utilizzo dei ritardanti di fiamma affonda le proprie radici nella storia tanto che le prime informazioni, riconducibili alle applicazioni di sali inorganici su legno, possono essere riferite agli Egizi. In secoli più recenti sono noti trattamenti 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 la ricerca scientifica, legata ai prodotti ritardanti di fiamma, ha visto l'emergere di soluzioni estremamente interessanti che danno l'idea dell'interesse tecnologico verso lo sviluppo di manufatti resistenti 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 ad 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'innescò 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 agiscono 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.

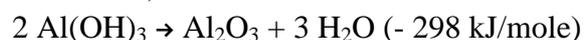
### Ritardanti di fiamma inorganici

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.

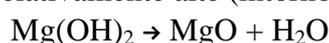
Questi meccanismi sono tuttavia di rendimento relativamente basso e per tale motivo i prodotti devono essere usati in concentrazioni relativamente alte o congiuntamente ad altri tipologie di flame retardant. I FR inorganici includono:

- 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:

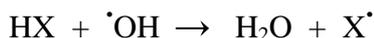
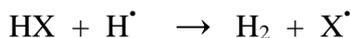
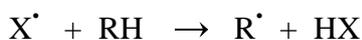


Il composto dapprima rigonfia e forma uno strato vetroso rammollendo a circa 325°C; inoltre l'acido borico aumenta la produzione di acqua catalizzando la disidratazione della cellulosa; il vapore d'acqua agisce da diluente. In questa famiglia di composti, il borato di Zinco può essere considerato un 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 melammina).

### Ritardanti di fiamma contenenti Alogeni

I flame retardants alogenati si comportano efficacemente rimuovendo i radicali  $\text{H}^\bullet$  e  $\text{OH}^\bullet$  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 viene liberato subito, anche a basse temperature, e l'effetto antifiamma 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 ( $\text{Br}^\bullet$  o  $\text{Cl}^\bullet$ ) 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  $\text{H}^\bullet$  ed  $\text{OH}^\bullet$  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  $\text{H}^\bullet$  e  $\text{OH}^\bullet$ , 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; 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 ad 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.

### **Ritardanti di fiamma 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  $H^{\bullet}$  e  $OH^{\bullet}$ , 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;



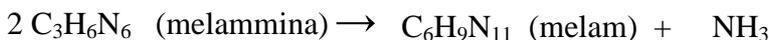
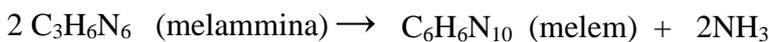
- il calore restituito al polimero e il grado di autoalimentare la combustione.

### Ritardanti di fiamma 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 che vengono 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, vengono 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 ed un agente di rigonfiamento per conferirle la struttura cellulare. 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'amide).

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'amina o amide e del vapore d'acqua originato dalla disidratazione. L'amina 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 1 si riporta un quadro sinottico dei principali prodotti flame retardant, con i rispettivi settori applicativi ed i relativi effetti ottenibili.

**Tabella 1:** Prodotti e settori applicativi dei principali flame retardants

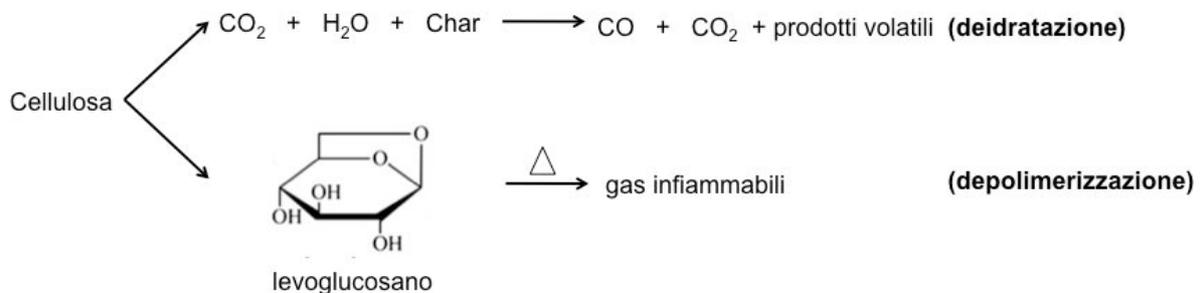
<b>PRODOTTO</b>	<b>APPLICAZIONE</b>	<b>EFFETTO SUL PROCESSO DI COMBUSTIONE</b>
Fosforo inorganico sotto forma di sali solubili	Per tessuti mediante impregnazione	Ritarda la fiamma nella fase di decomposizione
Esteri fosforici (isodecildifenilfosfato)	Plastificante in mescole a base di PVC	Ritarda la 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

## INIBIZIONE DELLA COMBUSTIONE

### Trattamenti per la cellulosa

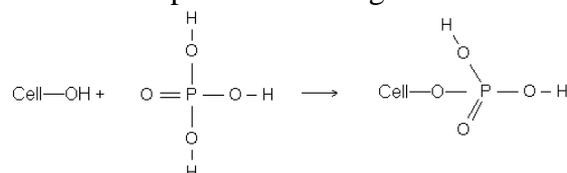
Nel caso di manufatti celluloseici (cotone, rayon, lino, ecc..) è necessario intervenire sul substrato tentando di influenzare il meno possibile le caratteristiche proprie del materiale (peso, colore, resistenza meccanica, comportamento tintoriale, comfort, etc.). La cellulosa non trattata con FR si decompone termicamente attraverso due processi, in reciproca competizione, che prevedono rispettivamente (Figura 1):

- 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 1:** Processi di decomposizione termica della cellulosa

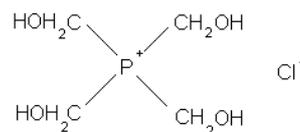
Le sostanze aggiunte possono essere semplicemente addizionate al tessuto oppure combinate chimicamente con le macromolecole celluloseiche, ed agiscono secondo uno o più meccanismi inibitori visti precedentemente. Le sostanze semplicemente aggiunte non hanno solidità ai lavaggi e allo sfregamento, mentre 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 solfamato 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<sub>6</sub> (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 celluloseico così da esterificare gli ossidrilici celluloseici, come nella reazione presentata in Figura 2.



**Figura 2:** meccanismo di reazione tra l'acido fosforico e la cellulosa

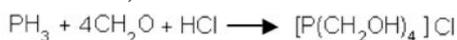


L'effetto è però modesto e la perdita di resistenza meccanica eccessiva. Inoltre il legame fosfo-estereo è piuttosto sensibile all'idrolisi e quindi la solidità al lavaggio è scarsa. Si sono perciò brevettati vari metodi che prevedono l'utilizzo di sostanze come formaldeide, urea, melammina che legandosi 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 3), solido igroscopico solubile in acqua.

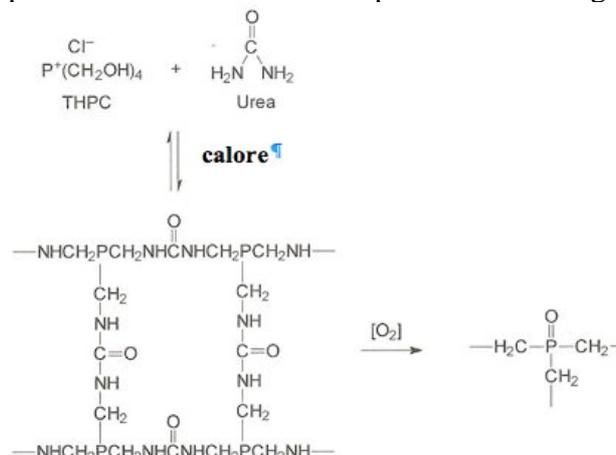


**Figura 3:** Formula di struttura del Tetrakis(idrossimetil) fosfonio cloruro (THPC)

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 cellulosico, 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 4).



**Figura 4:** 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



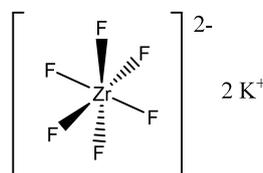
flame retardant per i trattamenti dei materiali cellulosici, possono essere classificati in tre principali gruppi, riportati in tabella 2.

**Tabella 2:** Classificazione, solidità ai cicli di manutenzione e struttura chimica dei prodotti utilizzabili nei finissaggi flame retardant dei substrati cellulosici

Tipologia/Prodotto		Solidità ai cicli di lavaggio
Sali	Polifosfato di Ammonio	Scarsa solidità ai lavaggi
	Fosfato di ammonio	Nessuna solidità ai lavaggi
Fosforo organico	N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonopropionamide	Alta solidità ai lavaggi (più di 50)
	Tetrakis(idrossimetil) fosfonio cloruro	Alta solidità ai lavaggi (più di 50)
Applicazioni per spalmatura	Antimonio/Bromo (in composti alifatici o aromatici)	Resistente ai lavaggi
	Paraffina clorurata	Bassa solidità

## Trattamenti per la lana

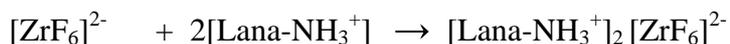
Nonostante la fibra di lana sia meno infiammabile rispetto alla maggior parte delle altre fibre, sono necessari alcuni trattamenti per renderla più resistente al fuoco e permetterle di rientrare nei parametri delle normative. Un processo molto conosciuto (Zirpro, sviluppato da Benisek per l'IWS) è basato su sali di esafluoro zirconio (Figura 5) o medesimi sali di titanio.



**Figura 5:** Formula di struttura del sale di potassio dell'esafluoro zirconio

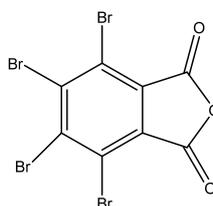
Questi prodotti possono essere applicati per esaurimento e per foulardaggio in condizioni acide (pH<3) per massimizzare la penetrazione della molecola nel polimero e rendere il trattamento resistente ai cicli di lavaggio (più di 50 sia a secco che in acqua a 40°C).

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 6), 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 6:** Formula di struttura dell'anidride tetrabromoftalica

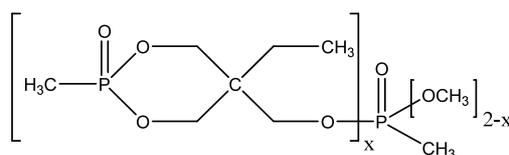
## Trattamenti per il poliestere

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 3.

**Tabella 3:** Prodotti chimici per ottenere poliestere intrinsecamente antifiamma

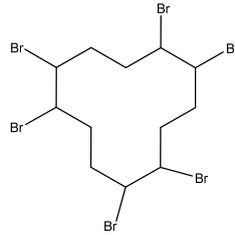
Tipologia	Caratteristica
Phosphine acid derivative (Trevira® CS)	Co-monomero
Bisphenol S (Toyobo® GH)	Additivo
Cyclic phosphonate (Amgard® 1045)	Additivo

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 7. 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 7:** 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 8), 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.

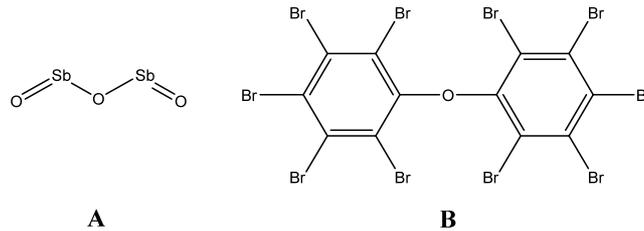


**Figura 8:** Formula di struttura dell'esabromo-ciclododecano

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 9.



**Figura 9:** Formule di struttura del triossido di antimonio (A) e del decabromodifenilossido (B)



## Bibliografia

- 1) Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G. "Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films" *J Therm Anal Calorim* (2012) DOI 10.1007/s10973-011-2142-0
- 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) Gigli A., Freddi G., Rosace G., "La combustione dei substrati tessili e il meccanismo di azione dei composti ritardanti di fiamma" *Quaderno 19 - Materiali tessili antifiamma: stato dell'arte, innovazione, sostenibilità* (2012) AICTC ISBN- 9788896679036
- 12) 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
- 13) 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
- 14) Rossi René "Fire fighting and its influence on the body" *Ergonomics*, 46 (2003) 10, 1017-1033
- 15) Schindler, W. D., Hauser P. J. In *Chem. Finishing of Textiles*; Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge (2004).
- 16) Siti internet: <http://www.assofibre.it/> ; <http://www.tessileesalute.it>