

I rivestimenti intumescenti

Il loro meccanismo fisico-chimico d'azione

Come risaputo, risulta di fondamentale importanza proteggere la struttura in acciaio dall'effetto del fuoco per minimizzare le trasformazioni fisiche che portano a diminuire o annullare la funzionalità strutturale.

La protezione si effettua applicando all'elemento strutturale un rivestimento resistente al fuoco, il cui spessore dipende dal bisogno di protezione del materiale considerato: perciò un rivestimento a basso spessore sarà sufficiente per ridurre la combustibilità superficiale o per ostacolare la propagazione di fiamma di un supporto combustibile, mentre rivestimenti a più alto spessore saranno richiesti per minimizzare il rapido trasferimento di calore con conseguente aumento di temperatura, tipico delle sostanze incombustibili.

Esistono diverse possibilità di creare uno strato isolante in grado di esercitare un'azione coibente rispetto all'azione del fuoco; a tale scopo vengono utilizzati gessi, cementi, intonaci o fibre minerali spruzzate. In ognuno di questi casi si sfruttano proprietà fisiche e chimiche riconducibili ad un unico concetto: lo strato isolante deve essere in grado di assorbire l'eccesso di energia in gioco, durante un incendio, al fine di evitare l'aumento di temperatura interna del substrato da proteggere.

Due sono gli aspetti che caratterizzano la formulazione delle pitture resistenti al fuoco. Il primo, di natura ignifuga, caratterizza i materiali vernicianti che non alimentano la fiamma; sono cioè auto-estinguenti quando la sorgente dell'incendio viene rimossa. Ovviamente, in esposizione continua al fuoco, le pellicole di questo tipo non offrono alcuna protezione al supporto su cui sono applicate, data la perdita totale delle caratteristiche meccaniche e di ancoraggio, con conseguente esposizione della superficie strutturale alla fiamma.

Il secondo concetto è quello della intumescenza della pellicola, quello cioè di interporre uno strato isolante tra fuoco e il supporto sollecitato riducendo così, con la sua espansione schiumosa, la trasmissione del calore.

Le pitture intumescenti sono usate soprattutto perché gli spessori da applicare, per garantire una data resistenza contro il fuoco, sono sensibilmente ridotti poiché lo strato isolante si espande solo in caso di necessità, cioè se sottoposto ad un aumento di temperatura; possono inoltre essere formulate secondo esigenze specifiche, intervenendo direttamente nei processi chimicofisici delle reazioni interessanti la dispersione di calore nella zona di combustione.

Il rivestimento intumescente viene definito pittura perché risponde ai requisiti tipici di un prodotto verniciante: è costituito da un legante organico disciolto in un solvente ed è possibile diluirlo fino alla viscosità che ne consente l'applicazione secondo le tecniche abituali dei prodotti vernicianti. Contiene pigmenti e cariche di natura particolare, scelti per essere attivi nell'esplicare l'azione contro il fuoco e per migliorare le caratteristiche di elasticità, plasticità e viscosità del prodotto; questi hanno lo scopo particolare di rimanere completamente inerti all'interno del ciclo di verniciatura e di esplicare attivamente la loro funzione solo ed esclusivamente qualora si verifichi un aumento di temperatura. È stato coniato recentemente un nuovo sinonimo di prodotto intumescente per quanto riguarda i materiali nel settore dei veicoli aerospaziali, dove le temperature di espansione sono generalmente molto più elevate. Si tratta cioè di "*materiali ablativi*" che sono richiesti sia per la protezione delle pareti nelle camere di combustione delle aeronavi, dove la temperatura della fiamma raggiunge i 3000-4000 °C, sia per la protezione esterna contro i gas atmosferici che raggiungono temperature di 1650°C.

Caratterizzazione chimica delle vernici intumescenti

L'intumescenza è dovuta alla formazione di uno strato sufficientemente spesso di materiale cellulare carbonizzato risultante dall'azione del calore sugli ingredienti della pittura. Il meccanismo di azione è dovuto ai gas sprigionati per pirolisi di uno o più componenti i quali creano una schiuma che facilmente indurisce appena gli stessi si decompongono ulteriormente liberandosi della pellicola.

L'azione protettiva dal calore è dovuta a queste tre fasi distinte:

1. il fuoco è isolato, impedendo l'assorbimento di calore nello strato sottostante

2. il calore incidente è respinto dal flusso in controcorrente del gas a più alto calore specifico che si sprigiona durante la reazione chimica
3. la fiamma è radiata dalla superficie della pellicola intumescente non ancora sensibilizzata.

Una pittura intumescente è composta essenzialmente dalla miscela di cinque componenti fondamentali:

- il solvente (organico o acquoso)
- il legante
- il datore acido (catalizzatore ad azione disidratante)
- i composti carbonizzabili (basi generanti carbonio)
- agenti schiumogeni e gassificanti

A questi componenti se ne possono aggiungere altri due che non sempre sono presenti nel composto intumescente e che non sono essenziali per la reazione di formazione dell'intumescenza; essi sono:

- le cariche che facilitano la reazione di formazione della schiuma
- i pigmenti

Andiamo ora ad analizzare in dettaglio il comportamento dei vari componenti della vernice quando questa viene esposta ad una fonte di calore sufficientemente elevata.

1 - Solvente (organico o acqua)

I rivestimenti intumescenti possono essere realizzati mediante sistemi a solvente o sistemi in emulsione. Per i sistemi a solvente vengono utilizzati generalmente solventi sintetici, nel secondo caso vengono generalmente usate emulsioni acquose. Una volta asciugata la vernice, il solvente è evaporato e quindi questo componente non prende parte alla reazione di intumescenza.

2 - Legante

Il legante ha il compito di ricoprire la schiuma, formando una pellicola che impedisce la fuoriuscita di gas. La scelta del legante è basilare se si vogliono ottenere risultati soddisfacenti. I parametri da prendere in considerazione sono due: la temperatura di fusione e la struttura del polimero.

È necessario che il rivestimento, appena investito dalla fonte di calore, subisca un repentino abbassamento della viscosità; infatti si è dimostrato che il mezzo, in cui si innesca il meccanismo di reazione globale, è determinato dal legante stesso allo stato fuso, perciò se il legante presenta una temperatura di fusione o di rammollimento bassa, si predispose il sistema a una forte reazione.

La struttura del polimero deve essere tale da formare un sottile strato in testa alla schiuma in modo da impedire che le molecole gassificanti sfuggano dal sistema senza condurre all'espansione dello stesso.

I migliori risultati sono ottenuti con leganti termoplastici anche se vengono utilizzati con successo leganti a base di resine termoindurenti. Esempi di prodotti molto adatti sono dati dalle gomme clorate, le quali rammolliscono e fondono a basse temperature e contemporaneamente agiscono da agenti schiumogeni e contribuiscono, con i loro residui, alla formazione di prodotti di carbonizzazione.

3 - Datore di acido

Il catalizzatore si decompone per effetto del calore, liberando l'acido che ha la funzione di promuovere una reazione di esterificazione col composto poliossidrilico.

Un catalizzatore efficace deve soddisfare due condizioni chiave: deve decomporsi ad una temperatura alla quale il processo di decomposizione del materiale carbonifero non si sia ancora verificato (altrimenti si renderebbe impossibile l'esterificazione) deve fornire la quantità di acido più elevata possibile in modo da far avanzare al massimo la reazione di esterificazione.

Generalmente il datore acido è costituito dal sale di un acido inorganico non volatile (acido borico, acido solforico, acido fosforico, ecc.). I sali più comunemente usati sono il

fosfato e il polifosfato di ammonio che si decompongono a temperature intorno ai 200°C. Un prodotto intumescente di qualità, normalmente, è composto a base di polifosfato di ammonio.

L'acido liberato fa scattare una serie di reazioni che portano alla disidratazione del composto carbonizzabile e alla sua conseguente carbonizzazione.

4 - Composti carbonizzabili

La base generante carbonio è normalmente costituita da composti polidrossilici i quali, sotto l'azione dell'acido, si disidratano per reazione esterificante e carbonizzano. La base, per essere efficiente, deve contenere un gran numero di siti fotoesterificabili (gruppi ossidrilici) e nel contempo deve essere in grado di fornire elevate quantità di carbonio per propria decomposizione.

I prodotti più frequentemente utilizzati sono pentaeritrite, amido, resine ureiche o fenoliche. La presenza di due materiali (polifosfato di ammonio e pentaeritrite) è condizione necessaria affinché avvenga la trasformazione in "pigmenti voluminosi" della pittura intumescente, ma non sufficiente per ritardare la propagazione della fiamma. Infatti i prodotti carbonizzati devono avere una struttura cellulare corretta in modo che aderiscano perfettamente alla superficie e siano voluminosi e porosi. Tale struttura è orientata da gas sviluppati da un terzo materiale schiumogeno, la melamina, degradata per pirolisi.

5 - Agenti schiumogeni e gassificanti

Contemporaneamente alla decomposizione dell'estere, gli agenti gassificanti cominciano a decomporsi con produzioni di alti volumi di gas ininfiammabile. Tali gas permeano direttamente nel residuo carbonioso, gonfiandolo fino a formare la schiuma isolante; lo spessore della schiuma dipende sia dalla quantità iniziale della base, generalmente carbonio, sia dalla quantità dei gassificanti.

Normalmente si usano in combinazione più agenti gassificanti con differenti temperature di gassificazione con l'obiettivo di aumentare il tempo di rilascio dei gas, cosa che può favorire o rigenerare lo spessore della schiuma. Generalmente si usano combinazioni di ammine o amidi che decompongono a temperature relativamente basse

(intorno ai 350°C), rilasciando azoto, ammoniaca e cloroparaffine solide o liquide, che gassificano a temperature più elevate (600°C), rilasciando, anche grazie all'ossigeno presente nell'area di combustione, vapore acqueo e anidride carbonica.

6- Cariche utilizzabili nelle formulazioni di vernici intumescenti

Nella formulazione di vernici intumescenti si introducono spesso, ma non sempre, dei composti destinati a migliorare la qualità della schiuma isolante e le qualità delle caratteristiche di protezione dal fuoco, offerte dal rivestimento. Questi composti sono rappresentati, a seconda dei casi, dalle seguenti sostanze:

- sali ritardanti la fiamma con funzione di abbassare la propagazione all'interno del rivestimento (es.: polifosfato di ammonio)
- cariche che per calcinazione formano ossidi, sfruttando l'energia prodotta nell'area di combustione (es.: carbonati di calcio e magnesio)
- sostanze che sublimano con reazione endotermica e conseguente sottrazione di calore al sistema (es.: allumina)
- prodotti che per decomposizione perdono l'acqua chimicamente legata, raffreddando la zona termicamente sollecitata (es.: gesso, nitrati idrati)
- materiali che bloccano l'eccesso di gas prodotti, formando residui altamente isolanti.

7 – Pigmentazione

Per quanto riguarda il ruolo fisico nella pittura, il pigmento non aumenta il grado di protezione dal fuoco, ma diluisce soltanto il legante organico combustibile riducendo la propagazione della fiamma. Il ruolo chimico del pigmento è invece molto più importante, perché in alcuni casi può inibire o sopprimere la fiamma. Libera cioè gas incombustibili che riducono la concentrazione dell'ossigeno nell'aria e forma una struttura superficiale vetrosa o

ceramica che sigilla lo strato sottostante isolando il supporto dal calore (ad esempio il bianco basico di piombo e il silicato basico di piombo liberano gas carbonico).

Come si vede, tali requisiti sono causa di considerevoli restrizioni sulla scelta pigmentaria. È stato dimostrato che parecchi pigmenti bianchi, escluso il biossido di titanio rutilo, hanno un effetto deleterio sul riempimento delle cavità filmogene della schiuma intumescente. Pigmenti

contenenti calcio devono essere evitati, perché reagiscono con l'acido minerale (acido fosforico derivato dal polifosfato d'ammonio) riducendo l'efficacia di questo agente catalitico.

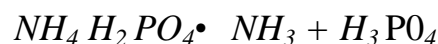
Tali limitazioni giustificano il fatto che la maggioranza delle pitture intumescenti sia bianca o di colori pastello. Non solo, come si può notare nella formulazione tipo di un composto intumescente, la percentuale di pigmento è relativamente piccola, originando pitture di basso potere coprente per avere a disposizione la maggiore quantità di solidi intumescenti. Comunque questa deficienza è superata dalla necessità di applicare pellicole ad alto spessore (circa 500 µm per mano).

Meccanismo chimico-fisico d'azione

Il meccanismo d'azione dei prodotti intumescenti si svolge attraverso la seguente serie di reazioni chimiche, accompagnate nelle varie fasi da fenomeni di tipo fisico, che concorrono alla formazione della barriera protettiva.

In una prima fase, per effetto del calore intenso, si decompone il sale inorganico che libera l'acido (che ha la funzione di promuovere una reazione che produca estere col composto poliossidrilico) e i componenti della composizione intumescente tendono a liberarsi.

Si è notato che i polifosfati di ammonio rappresentano la classe di composti che ha fornito i migliori risultati: decompongono già attorno ai 200°C con formazione di acido fosforico e ammoniaca. Rispettivamente per il fosfato monoammonico e biammonico la reazione chimica risulta essere:

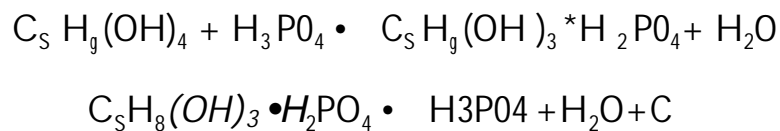


A temperatura più elevata, avviene la reazione di associazione del carbonio. A sua volta il composto carbonifico, per essere efficiente, deve contenere un grande numero di gruppi ossidrilici e nel contempo deve essere in grado di fornire alte quantità di carbonio per propria decomposizione.

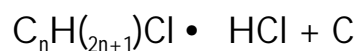
A tale scopo si usano con successo sostanze poliossidrilate (pentaeritrite) che, oltre a soddisfare entrambe le condizioni, presentano una stabilità termica piuttosto elevata.

La reazione in cui viene prodotto estere è seguita da una decomposizione; questa segue differenti cammini a seconda dei processi che intervengono durante l'esterificazione ed è in stretta relazione con i materiali impiegati. Per esempio, l'esterificazione che utilizza un polifosfato come catalizzatore, in presenza di un composto carbonifico come la pentaeritrite, avviene con perdita d'acqua e la conseguente decomposizione dell'estere, porta alla formazione di carbonio, acido fosforico e acqua addizionale

L'acido fosforico che si forma può essere utilizzato in una ulteriore esterificazione dei gruppi poliossidrilici che non hanno ancora reagito, qualora si instaurino le condizioni di temperatura necessarie; inoltre, in generale, l'estere comincia a decomporsi a temperature significativamente più basse rispetto a quella di decomposizione del carbonio iniziale non ancora esterificato. Le reazioni descritte sono le seguenti:



Come già detto, simultaneamente alla decomposizione dell'estere, gli agenti gassificanti incominciano a decomporsi con produzione di alti volumi di gas non infiammabili. Normalmente si usano in combinazione più agenti gassificanti con differenti temperature di decomposizione, con l'obbiettivo di aumentare il tempo di rilascio dei gas, cosa che può favorire o rigenerare lo spessore della schiuma. La reazione descritta è:



Si può notare che esiste una notevole sovrapposizione fra le funzioni specifiche dei diversi reagenti: per esempio, il catalizzatore decomponendo, sviluppa anche ammoniaca, la quale può partecipare al processo di espansione della schiuma; il carbonio necessario alla formazione della schiuma proviene prevalentemente dalla decomposizione dell'estere e del composto carbonifico, ma anche dal residuo della decomposizione degli agenti gassificanti. Il legante resinoso rammollito forma una pellicola al di sopra della schiuma e

impedisce che i gas sfuggano all'esterno. La viscosità della massa schiumosa aumenta; a causa di reticolazione e carbonizzazione la schiuma solidifica completamente.

Comparandola allo spessore originale dello strato intumescente, la schiuma raggiunge da 50 a 100 volte lo spessore iniziale, formando così una buona barriera al calore e proteggendo il substrato dall'influenza del calore e della decomposizione.

Dalla composizione si evidenzia che le pitture intumescenti sono averse di umidità sia nella fase applicativa che nella fase di rivestimento finito. Pertanto è opportuno programmare i lavori e l'utilizzazione della protezione, tenendo ben conto che l'umidità assorbita degrada il rivestimento.

Come abbiamo visto, il sistema ternario citato origina una struttura carbonizzata con la disidratazione del polialcole da parte dell'acido fosforico. Essa non si presenta con aspetto grafítico, ma è chimicamente avvolta dagli atomi di fosforo. Infatti mostra una rapida e notevole perdita di peso sopra i 600°C, temperatura alla quale l'azeotropo H_2O/P_4O_{10} comincia a distillare.

Il comportamento termico di tale miscela (rammollimento e fusione sui 215°C fino all'ottenimento di una massa fusa trasparente, evoluzione iniziale di gas a 240°C circa, formazione di una massa scura, gelificazione a 360°C) suggeriscono questo meccanismo formativo:

1. il polifosfato si decompone a 215°C,
2. il poliolo esterifica con perdita di acqua,
3. la schiuma carbonio/fosforo si solidifica a 360°C circa.

Le caratteristiche della schiuma carbonizzata opaca, di natura cellulare, sono funzione dell'efficacia del fenomeno di formazione della schiuma, ma in genere esso si forma sempre in maniera analoga con cellule chiuse di 20-50 μm di diametro e altezza di 6-8 μm .

La pirolisi del polimero è dovuta alle reazioni parallele di sfaldamento, rottura e distruzione delle sue catene; come risultato ha luogo la formazione di frammenti volatili tipo prodotti di decomposizione gassosa.

Per la formazione della struttura carbonizzata la distruzione del polimero deve avere preminenza sulle prime due.

Come sappiamo il rapporto distruzione/rottura- sfaldamento è maggiore per i polimeri reticolari piuttosto che per quelli termoplastici per cui i migliori prodotti sotto questo aspetto dovrebbero essere quelli a base di resine termoindurenti, quasi sempre sciolte in solventi.

La nucleazione della schiuma è facilitata dalla presenza di particelle solide fini che possono essere un pigmento (TiO_2) o delle cariche, di piccole dimensioni, usate specificatamente a questo fine.

D'altra parte, i veicoli termoplastici sono maggiormente preferiti poiché essi tendono a formare una struttura più semplice e omogenea, evitando alcuni difetti tipici delle termoindurenti (il ritardo d'espansione della pellicola durante la formazione di schiuma).