

6.3. Estudi de les propietats ignífugues

El comportament al foc d'un material polimèric no es pot avaluar totalment per la determinació d'alguns paràmetres al laboratori. El foc i la combustió són processos molt complexes, en els que es poden diferenciar quatre aspectes que estan interrelacionats en el procés global de la combustió. Aquests aspectes són la ignició, la velocitat de propagació de la flama, la velocitat de desprendiment de calor i la formació de fums i gasos, i tots ells contribueixen a la combustió i als perills associats al foc³.

A conseqüència de la naturalesa complexa i de la poca reproductibilitat d'un incendi, existeixen moltes tècniques per estimar la inflamabilitat dels materials polimèrics, cada una de les quals es concentra en certes característiques del procés de combustió. La valoració del retard de la flama generalment es realitza emprant diferents procediments que han estat estandaritzats prèviament per organismes nacionals i internacionals. Així doncs existeixen tres categories diferents de tests a realitzar: a petita escala, en els que una petita quantitat de mostra és cremada i s'observa el comportament de la combustió; a mitjana escala, que inclouen tests en túnels i en panels radiants; a gran escala, són experiments que es duen a terme en habitacions i passadissos. Tot i que els tests a gran escala són els que donen resultats més representatius d'un incendi real, són els més cars, ja que precisen instal·lacions i equips molt específics, i a més són els més difícils de controlar i requereixen llargs períodes de temps, i això fa que els tests més àmpliament utilitzats siguin els de petita i mitjana escala¹.

L'objectiu dels assajos en els que s'utilitzen tests de laboratori consisteix en determinar si el producte o material retardant de la flama compleix certs requeriments per a una determinada aplicació, o bé proporcionar una mesura quantitativa de l'eficàcia del retardant per al desenvolupament de nous materials resistents al foc. Així doncs, els diferents assajos de laboratori es classifiquen en quatre grups, en funció del tipus de material polimèric que estigui en estudi: plàstics, tèxtils, materials de construcció i materials per aplicacions específiques com ara recobriments en electrònica o cables elèctrics.

Així mateix, els tests de retard de la flama es poden classificar segons la resposta del material a un o més dels paràmetres claus de la combustió que hem mencionat abans, com ara la inflamabilitat, el desprendiment de calor, la propagació de la flama, la producció de fums i gasos

tòxics i corrosius, la velocitat de carbonització i les propietats mecàniques a elevades temperatures.

Entre les tècniques que s'utilitzen més àmpliament en el laboratori¹²⁷ es poden citar: L'Índex Limitant d'Oxigen (LOI), mètode ASTM-D-2683, que determina la concentració mínima d'oxigen requerida per a suportar la combustió de les flames; el calorímetre de con, que permet calcular la velocitat màxima de despreniment de calor, fet que controla la velocitat de cremat, de pèrdua de massa i d'ignició; l'anàlisi termogravimètrica (TGA), que determina la quantitat de residu carbonós format pels polímers quan es descomposa tèrmicament en presència de nitrogen o d'aire; i el test UL-94¹²⁸ que s'aplica especialment a materials destinats a la fabricació de components electrònics, i que permet determinar el temps de cremat, la velocitat de propagació de la flama i el degoteig en el cremat del material.

Per tal d'avaluar les propietats com a retardants de la flama dels compostos sintetitzats, se'ls va aplicar el test UL-94 V, test de cremat vertical, en el qual la mostra és suspesa a una distància determinada sobre un tros de cotó fluix, i amb un Bunsen de flux de metà calibrat s'hi aplica una flama durant 10 segons. Després d'aquests 10 segons inicials, es retira la flama i es mesura el temps que triga el polímer en autoextingir el foc. Un cop extingida la flama del polímer, s'hi torna a aplicar la flama del Bunsen durant 10 segons més, i un cop transcorreguts es procedeix a retirar la flama i a mesurar el temps que triga el polímer en tornar a autoextingir el foc. També es controla si el polímer goteja, i si en fer-ho el cotó fluix col·locat just a sota del polímer s'encén. Així, si el polímer extingeix la flama en les dues ignicions en menys de 10 segons i no goteja ni encén el cotó fluix, es considera que el material és V-0, que és un estàndard industrial per al retard de la flama. Si el temps d'autoextinció és igual o inferior a 30 segons el material es classifica com a V-1, i si a més a més, per a aquest temps d'autoextinció es produeix degoteig, la classificació és V-2.

A la **taula 6.3.1.** es mostren els resultats obtinguts del Test UL-94 aplicat a les mostres derivades del curat del DGEBA, l'IHPO-Gly i l'HEDGE amb diferents iniciadors i agents de curat. Podem observar que totes les mostres són materials V-0, independentment del percentatge de fòsfor que continguin.

¹²⁷ C. J. Hilado; *Flammability Handbook for Plastics*; 5th Ed. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster (1998).

¹²⁸ Underwriters Laboratories; *UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts and Devices and Appliances*; 4th ed.; Underwriters Laboratories: Research Triangle Park; NC (1991).

Finalment s'ha intentat relacionar el grau de retard de la flama d'aquest test amb les restes carbonades obtingudes a elevada temperatura en els anàlisis termogravimètrics, que per alguns autors¹²⁵ són considerats indicatius de la inflamabilitat del polímer. Així es troba descrit que els materials resistents a la flama es caracteritzen per presentar una elevada estabilitat tèrmica en condicions anaeròbies i un residu elevat a alta temperatura.

A la **taula 6.3.1.** podem veure els valors dels residus carbonosos a 700°C tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, els quals estan compresos majoritàriament entre el 10% i el 25%. Així doncs, tot i la formació de diferents quantitats de residus carbonosos a 700°C, els materials obtinguts no cremen amb facilitat i autoextingeixen el foc ràpidament sense que es pugui establir una relació entre aquests dos paràmetres.

Taula 6.3.1. Resultats del test UL-94 per als materials fosforilats derivats de DGEBA, IHPO-Gly i HEDGE.

Sistema	%P	R _{700°C} (Nitrogen)	R _{700°C} (Aire)	1 ^a ignició ^a (s)	2 ^a ignició ^a (s)	Test UL-94
DGEBA/BAMPO	3.3	22	21	1,0,1	0,6,0	V-0
DGEBA/2DOPO-A	2.4	19	23	1,0,1	0,0,0	V-0
IHPO-Gly/DICY	8.6	10	20	0,0,0	0,5,3	V-0
IHPO-Gly/DMAP	8.4	13	19	0,0,0	0,2,1	V-0
IHPO-Gly/HMDA	7.9	8	10	0,0,1	0,0,1	V-0
IHPO-Gly/DAT	7.8	15	18	0,0,0	1,0,2	V-0
IHPO-Gly/DDM	7.1	17	19	0,0,0	1,0,1	V-0
IHPO-Gly/BAMPO	10.2	28	28	0,0,0	1,0,1	V-0
IHPO-Gly/2DOPO-A	7.2	17	27	1,1,0	0,1,0	V-0

HEDGE/BAMPO	4,4	20	21	1,1,1	0,0,3	V-0
HEDGE/2DOPO-A	2,9	20	23	1,1,1	1,0,1	V-0

^a Temps d'autoextinció després de la ignició. Els tres números són per a tres experiments independents. En cap cas es va produir degoteig.

A la **taula 6.3.2.** s'han recollit els resultats del Test UL-94 aplicat als materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA en diferents proporcions, curats amb DAT i DDM. Observem que en aquest cas els materials són V-0, independentment de la proporció de fòsfor que contenen, que en alguns casos és menor que en els sistemes de la **taula 6.3.1.**, i independentment també de la naturalesa alifàtica o aromàtica del diglicidil emprat en la mescla amb IHPO-Gly i de l'agent de curat.

Taula 6.3.2. Resultats del test UL-94 dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA entrecreuats.

Sistema	R _{700°C} (Nitrogen)	R _{700°C} (Aire)	1 ^a ignició ^a (s)	2 ^a ignició ^a (s)	Test UL-94
IHT-7	16	16	0,0,0	5,3,4	V-0
IHT-5	27	20	0,2,1	9,7,8	V-0
IHT-3	25	14	4,0,1	5,2,3	V-0
IHM-7	17	10	0,0,1	0,1,0	V-0
IHM-5	20	9	0,1,1	0,2,2	V-0
IHM-3	21	14	2,2,0	0,1,6	V-0
IHM-1	16	9	3,1,2	0,3,1	V-0
IDT-7	17	17	1,1,0	0,2,5	V-0
IDT-5	20	13	1,0,0	5,3,2	V-0
IDT-3	24	13	2,0,1	1,5,2	V-0
IDT-1	20	4	2,2,3	2,5,5	V-0

IDM-7	18	13	4,1,0	0,2,0	V-0
IDM-5	19	12	4,1,0	0,0,1	V-0
IDM-3	22	13	4,2,1	0,0,2	V-0
IDM-1	22	9	4,3,1	1,1,2	V-0

^a Temps d'autoextinció després de la ignició. Els tres números són per a tres experiments independents. En cap cas es va produir degoteig.