

FEDERICO CAROSIO^A, JENNY ALONGI^B^ADIPARTIMENTO DI SCIENZA APPLICATA E TECNOLOGIA
POLITECNICO DI TORINO (SEDE DI ALESSANDRIA)^BDIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FEDERICO.CAROSIO@POLITO.IT
JENNY.ALONGI@UNIMI.IT

RIVESTIMENTI SUPERFICIALI NANOISTRUTTURATI PER IL RITARDO ALLA FIAMMA

Questo articolo ha come obiettivo quello di presentare l'utilizzo della tecnica di deposizione Layer by Layer assembly per lo sviluppo di coatings nanostrutturati in grado di conferire proprietà di ritardo alla fiamma a tessuti e schiume di poliuretano a celle aperte.



Negli ultimi dieci anni, la possibilità di depositare rivestimenti (*coatings*) innovativi con particolari prestazioni sulla superficie di un manufatto (tessuto, schiuma, film, laminato, etc.) ha dato risultati incoraggianti nel settore del ritardo alla fiamma dei materiali polimerici. All'interno di tale scenario processi nanotecnologici, quali la deposizione strato su strato di specie polielettrolitiche (nota come Layer by Layer assembly, LbL) o quella via plasma di rivestimenti silicei nanometrici, l'adsorbimento di nanoparticelle e i processi sol-gel, hanno permesso di impartire proprietà di ritardo alla fiamma ad alcuni materiali polimerici [1]. In particolare mediante il LbL sono stati

ottenuti risultati sorprendenti e molto promettenti da un punto di vista industriale con tessuti sia naturali (come il cotone) sia sintetici (come il poliestere), con film di policarbonato, schiume di poliuretano a celle aperte e schiume di poliestere a celle chiuse [1].

Tale approccio, considerato non convenzionale, ha incontrato un elevato interesse da parte di molte industrie coinvolte in differenti settori di ricerca, dimostrandosi quindi una soluzione vincente sotto molti punti di vista. Le motivazioni sono molteplici e dipendono dai numerosi vantaggi che tale approccio presenta rispetto a quelli tradizionali. Innanzitutto nel caso del LbL, l'unico solvente adoperato è l'acqua poiché tale tecnica si basa sulla deposizione strato su strato di specie polielettrolitiche cariche positivamente e negativamente [2]. Questo aspetto è di fondamentale importanza poiché lo rende economicamente vantaggioso e sostenibile da un punto di vista ambientale. Infatti, durante il processo, soluzioni o sospensioni acquose stabili di specie cariche sono adoperate come bagni, all'interno dei quali il substrato (polimerico e non) è immerso numerose volte con l'obiettivo di depositare inizialmente una specie carica positivamente, di lavare successivamente il manufatto con acqua e poi reimmergere nuovamente lo stesso in una soluzione di una specie carica negativamente [3]. In tal modo, le specie depositate si legano fisicamente per interazione elettrostatica facendo cre-



scere un coating avente dimensioni nanometriche. Dopo aver depositato una prima coppia di strati (due strati = bi-layer, BL), infatti, il processo può essere iterato n volte, depositando in questo modo n BL. La Fig. 1 riporta una rappresentazione schematica del processo.

Il LbL è estremamente versatile per diversi fattori: è infatti applicabile a qualunque tipo di materiale (fibre, tessuti, film plastici, laminati...) e in qualsiasi forma (semplice o complessa), avendo come unico requisito quello di avere superfici accessibili al solvente. La disponibilità di specie polielettrolitiche cariche (sia positivamente sia negativamente) e loro possibili combinazioni per dare un rivestimento superficiale (coating) di spessore nanometrico sono pressoché illimitate [4]. Nel complesso, gli spessori che sono depositati vanno dai 10 ai 100 nm circa. Quest'ultimo aspetto ha un'importanza fondamentale dato che a tali spessori il coating non influisce sul colore della superficie sulla quale è depositato e, nel particolare caso dei tessuti, mantiene una flessibilità tale da non influire sulle proprietà meccaniche garantendo la stessa vestibilità e il confort del tessuto non trattato. Infine, è una tecnica che può essere realizzata anche via spray, oltre che per immersione/impregnazione, ottimizzando notevolmente i tempi di deposizione [5].

Questo contributo ha come obiettivo quello di presentare una panoramica dei risultati ottenuti dalla ricerca riguardante l'utilizzo della tecnica LbL assembly per la deposizione di rivestimenti con proprietà di ritardo alla fiamma. Di seguito sono presentati differenti casi di studio che riportano i risultati ottenuti in funzione della tipologia di substrato considerato.

Tessuti

I tessuti sono la tipologia di substrato maggiormente studiata nell'ambito della ricerca LbL assembly per ritardo alla fiamma. I primi studi pionieristici che hanno dimostrato la possibilità di depositare in maniera controllata un rivestimento nanostrutturato con proprietà di ritardo alla fiamma sono stati, infatti, condotti sui

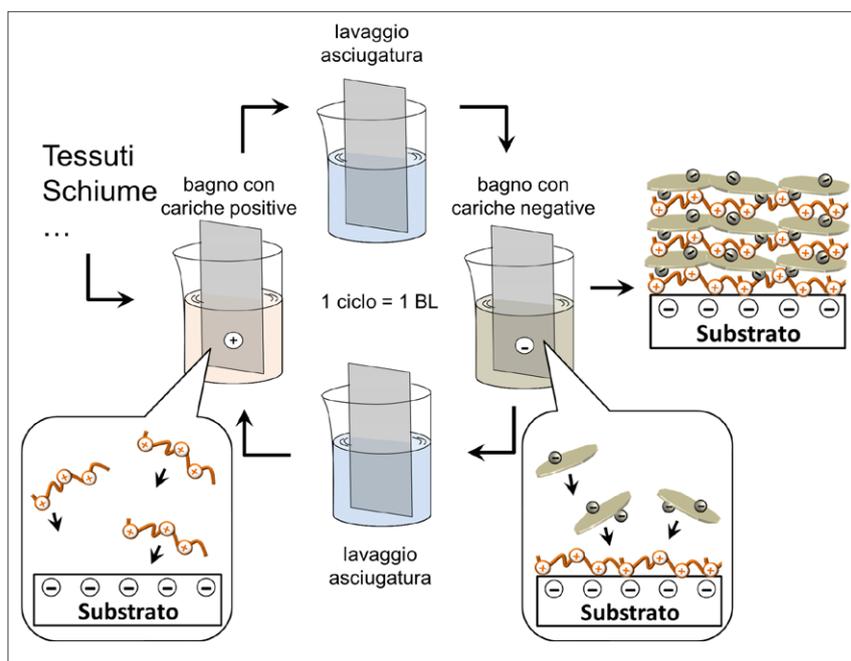


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo LbL assembly per la costruzione di un rivestimento contenente un polielettrolita carico positivamente e nanoparticelle lamellari cariche negativamente. I controioni sono omessi per chiarezza

tessuti. Da un punto di vista tecnologico un tessuto presenta un'elevata superficie disponibile per la deposizione di un rivestimento. La qualità del ricoprimento è però funzione della sua natura chimica; infatti, i tessuti naturali come il cotone presentano una superficie molto idrofila e con una rugosità naturale elevata che favorisce sicuramente la deposizione da soluzione acquose. Questo non succede con le fibre sintetiche che normalmente presentano una superficie liscia e solo debolmente idrofila. Da un punto di vista più strettamente legato al ritardo alla fiamma, l'elevato rapporto superficie/massa indica che l'azione protettiva del rivestimento viene esplicata su una piccola quantità di massa per cui anche la deposizione di uno strato molto sottile può comportare un cambiamento sostanziale delle proprietà. Il primo studio, che ha associato i concetti di LbL assembly e ritardo alla fiamma, è stato pubblicato dalla Texas & AM University (prof. Jaime C. Grunlan) e riguarda la deposizione, su cotone, di un rivestimento contenente un polielettrolita carico positivamente (i.e. polietilenimina ramificata) accoppiato con nanoparticelle cariche negativamente (i.e. laponite) [6]. I tessuti rivestiti con 10 BL hanno mostrato un comportamento all'infiammabilità leggermente migliorato, presentando la formazione di un residuo carbonioso e mantenendo parzialmente la trama del

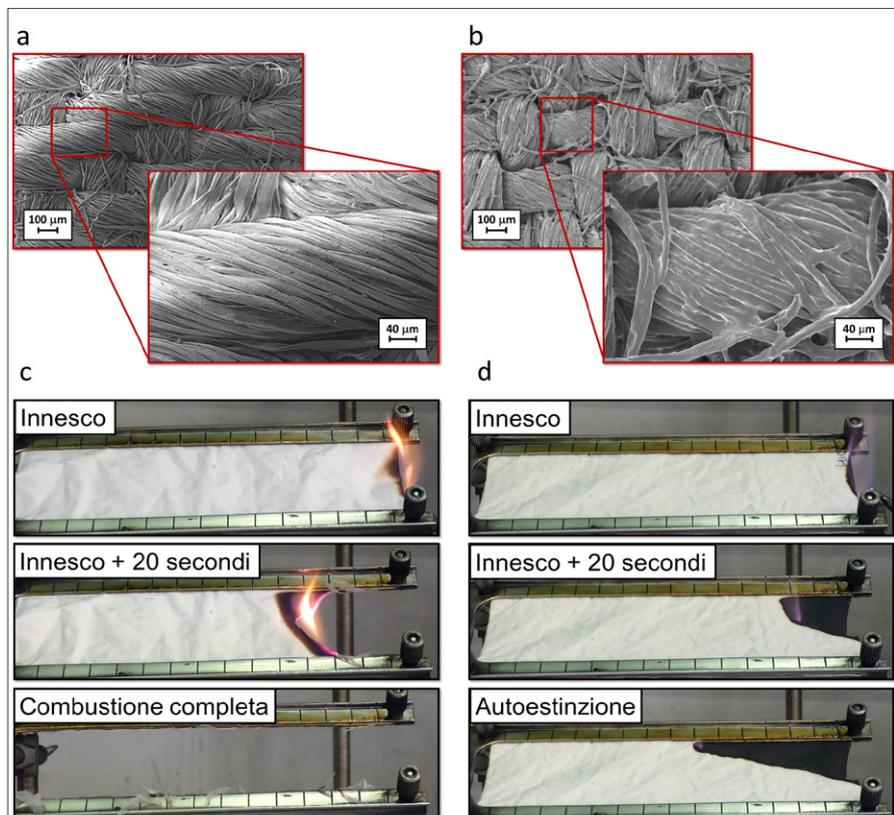


Fig. 2 - Micrografie SEM (Scanning Electron Microscopy) del tessuto di cotone non modificato (a) e del cotone trattato con 20 BL chitosano/DNA (b). Immagini del cotone non modificato (c) e del cotone trattato (d) durante i test di infiammabilità in configurazione orizzontale

tessuto. Sebbene questi risultati siano ben lontani da un comportamento soddisfacente, il punto di forza di questo articolo è stato proprio quello di proporre un concept nuovo che associava l'utilizzo di coating nanostrutturati con quello di ritardo alla fiamma.

In Italia il Politecnico di Torino, inizialmente in collaborazione con la Texas & AM University, ha sviluppato diverse tipologie di rivestimenti LbL assembly per tessuti collezionando risultati incoraggianti su cotone, poliestere e 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 [7]. Un altro studio innovativo riguarda lo sviluppo di un rivestimento basato su polielettroliti naturali chitosano e acido deossiribonucleico (DNA) per la protezione di tessuti di cotone [8], come illustrato in Fig. 2. Questo studio ha dimostrato la possibilità di utilizzare il LbL per assemblare coating contenenti chitosano e DNA. Le caratteristiche di ritardo alla fiamma

di quest'ultimo sono state recentemente studiate nel dettaglio, dimostrando come la molecola di DNA sia a tutti gli effetti un ritardante di fiamma progettato dalla natura. Infatti, nella struttura del DNA sono presenti nelle giuste proporzioni i componenti base di un sistema intumescente che viene comunemente utilizzato per il ritardo alla fiamma delle materie plastiche.

La deposizione del sistema chitosano/DNA permette di ricoprire in maniera omogenea il tessuto di cotone (vedi Fig. 2a e 2b) e test di infiammabilità hanno dimostrato un comportamento autoestinguen- te per i tessuti modificati con 10 o 20 BL (vedi Fig. 2c e 2d). L'analisi morfologica condotta sulle fibre esposte alla fiamma ha rivelato la presenza di strutture espanse con una struttura originale del tessuto quasi del tutto preservata dalla combustione.

Risultati simili sono stati ottenuti con un sistema basato su polielettroliti sintetici (polidialildimetilammonio cloruro, acido poliaccrilico e polifosfato di ammonio) e una struttura denominata quad-layer (QL) nella quale l'unità ripetitiva è costituita da quattro strati invece di due come nel bi-layer [9, 10]. Questa tipologia di rivestimento è stata depositata su cotone, poliestere e loro miscele permettendo, dopo la deposizione di 5 QL, il raggiungimento di un comportamento autoestinguen- te durante i test di combustione in configurazione orizzontale.

Dopo questi studi preliminari, la ricerca si è focalizzata sulla riduzione del numero di strati necessari per l'ottenimento di un comportamento autoestinguen- te e sul miglioramento della durabilità ai lavaggi.

Il primo obiettivo è stato raggiunto utilizzando un sistema costituito da amido e acido polifosforico in grado, con soli due bi-layer depositati (4 step di deposizione), di proteggere tessuti di cotone aventi densità differenti (100, 200 e 400 g/m²) dimostrando così la possibilità di avere un processo competitivo dal punto di vista industriale [11]. Sfruttando i risultati sopra de-



scritti, l'implementazione di una resina reticolabile via UV all'interno dell'architettura depositata via LbL ha permesso l'ottenimento di un rivestimento performante e durevole ai lavaggi [12].

Tale tecnica non è stata sviluppata solamente per cotone e poliestere ma recentemente è stata applicata anche ad altre tipologie di tessuti con una produzione più limitata come ad esempio il nylon, l'acrilico e la ramia ottenendo risultati incoraggianti [13-15].

Schiume

Le schiume di poliuretano (PU) a celle aperte sono spesso considerate, assieme ai tessuti, tra le cause principali di sviluppo di incendi domestici. Infatti, per via della bassa densità e l'assenza di ritardanti di fiamma le schiume di PU comunemente utilizzate per la produzione di imbottiture e materassi possono prendere fuoco facilmente e propagare velocemente un incendio [16].

La tecnica LbL assembly è stata applicata per risolvere questa problematica. In maniera similare a quanto commentato per i tessuti, la struttura tridimensionale delle schiume di PU a celle aperte offre un'elevata superficie disponibile per il trattamento. Le soluzioni di polielettroliti utilizzate nel processo di deposizione possono penetrare dentro la struttura della schiuma depositando in questo modo un rivestimento protettivo continuo e omogeneo.

Anche per questa tipologia di substrato, il primo studio, è stato pubblicato dalla Texas & AM University. In questo lavoro è stato costruito un coating via LbL assembly utilizzando nanofibre di carbonio stabilizzate con una polietilenimina ramificata come strato positivo e l'acido poliacrilico come strato negativo [17]. La deposizione di 3 BL ha permesso la riduzione (-40%) del picco di velocità di rilascio di calore durante test di combustione effettuati tramite cono calorimetrico a consumo di ossigeno. Parallelamente, il gruppo di ricerca presso il Politecnico di Torino ha sviluppato un rivestimento LbL basato su un'archi-

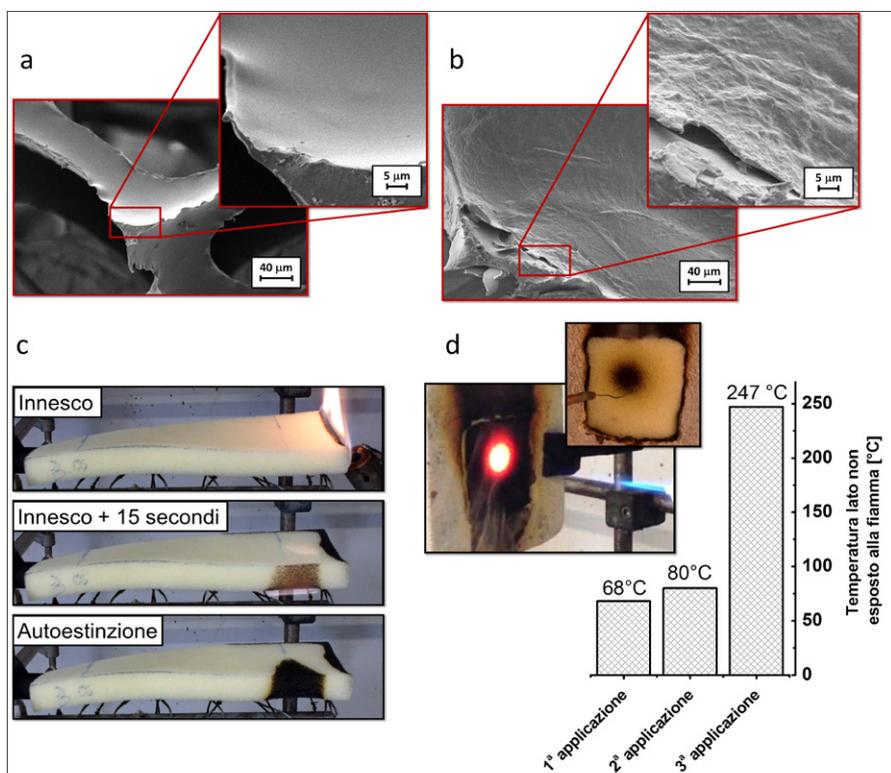


Fig. 3 - Micrografie SEM del PU non modificato (a) e del PU trattato con 5 QL (b). Immagini del PU trattato (c) durante i test di infiammabilità in configurazione orizzontale. Immagini e dati di temperatura del PU trattato durante i test di penetrazione di fiamma (d)

tettura QL contenente chitosano, acido poliacrilico e acido polifosforico capace di reagire all'applicazione di una fiamma o di un flusso di calore e formare una barriera stabile termicamente in grado di proteggere la struttura della schiuma [18]. La Fig. 3 riporta le morfologie delle schiume prima e dopo il trattamento e le immagini delle schiume durante il test di infiammabilità e penetrazione di fiamma.

Come riportato in Fig. 3a, il trattamento LbL è in grado di rivestire tutte le superfici della schiuma di PU con un rivestimento sub-micrometrico mantenendo intatta la natura a celle aperte della schiuma (vedi Fig. 3a e 3b). Durante i test di combustione in configurazione orizzontale, grazie all'azione protettiva del coating, le schiume rivestite con 4 o 5 QL hanno mostrato un comportamento autoestinguento con la completa rimozione del gocciolamento tipico delle schiume di PU e considerato molto pericoloso in quanto in grado di aumentare notevolmente la velocità di propagazione di un incendio (Fig. 3c). Test di combustione forzata al cono calorimetro a consumo di ossigeno hanno evidenziato una sostanziale riduzione del picco di velocità di rilascio del calore (-55%) e la formazione

di un residuo compatto in grado di mantenere le dimensioni e la struttura originale della schiuma di PU. Di seguito a questi test, viste le ottime prestazioni ottenute dalle schiume rivestite, i campioni trattati sono stati sottoposti a un test di penetrazione di fiamma. Durante questo test il campione è esposto a una torcia alimentata con miscela propano/butano in grado di raggiungere sulla superficie del campione una temperatura compresa tra gli 800 e 900 °C. La torcia è applicata 3 volte per 5 secondi valutando la resistenza del campione e la temperatura sul lato opposto a quello esposto alla fiamma. Come riportato in Fig. 3d, le schiume rivestite sono state in grado di mantenere l'integrità strutturale e di non essere penetrate dalla fiamma, isolando il lato non esposto, che ha raggiunto la temperatura massima di 247 °C durante la terza applicazione.

Dopo questo lavoro, la ricerca si è focalizzata sulla riduzione sia del numero di deposizioni in grado di depositare un rivestimento performante sia del tempo necessario per effettuare la deposizione. Il primo obiettivo è stato realizzato depositando un rivestimento costituito da chitosano accoppiato a una poliallilammina difosfonata [19]. Depositando solo 2 BL è stato possibile rimuovere il fenomeno del gocciolamento durante test d'infiammabilità e ridurre il picco di velocità di rilascio di calore del 48%. Per quanto riguarda la riduzione dei tempi di deposizione, recentemente è stato dimostrato che utilizzando un sistema normalmente impiegato per il trattamento dei tessuti (foulardaggio) è possibile depositare rivestimenti LbL in 2-3 secondi in grado di impartire proprietà di ritardo alla fiamma [20].

Conclusioni

L'utilizzo della tecnica LbL per la deposizione di rivestimenti con proprietà di ritardo alla fiamma è a oggi una realtà scientifica sviluppata e studiata in tutto il mondo. La possibilità di modificare la superficie di tessuti e schiume con una tecnica semplice, versatile e sostenibile si propone come soluzione accattivante in grado di conferire aspetti multifunzionali ai materiali trattati. Sebbene gli sforzi della comunità scientifica siano legati principalmente a rendere il processo industrializzabile e all'ottenimento di rivestimenti sempre più performanti, rimangono molti aspetti fondamentali da studiare che, se compresi a fondo, permetteranno un successivo sviluppo della tecnologia, aprendo nuovi campi di applicazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Malucelli, F. Carosio *et al.*, *Mater. Sci. Eng., R*, 2014, **84**, 1.
- [2] G. Decher, *Science*, 1997, **277**, 1232.
- [3] P. Berndt, K. Kurihara, T. Kunitake, *Langmuir*, 1992, **8**, 2486.
- [4] *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, 2nd Edition, Wiley-VCH, 2012.
- [5] J. Alongi, F. Carosio *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **92**, 114.
- [6] Y.C. Li, J. Schulz, J.C. Grunlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2338.
- [7] F. Carosio, G. Laufer *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 745.
- [8] F. Carosio, A. Di Blasio *et al.*, *Polymer*, 2013, **54**, 5148.
- [9] J. Alongi, F. Carosio, G. Malucelli, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**, 1644.
- [10] F. Carosio, J. Alongi, G. Malucelli, *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 1626.
- [11] F. Carosio, G. Fontaine *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(22), 12158.
- [12] F. Carosio, J. Alongi, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 71482.
- [13] K. Apaydin, A. Laachachi *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **106**, 158.
- [14] F. Carosio, J. Alongi, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2016, **119**, 114.
- [15] L. Wang, T. Zhang *et al.*, *J. Polym. Sci.*, 2014, **32**, 305.
- [16] R. H. Kramer, M. Zammarano *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1115.
- [17] Y.S. Kim, R. Davis *et al.*, *Polymer*, 2011, **52**, 2847.
- [18] F. Carosio, A. Di Blasio *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16674.
- [19] F. Carosio, C. Negrell-Guirao *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 2015, **70**, 94.
- [20] F. Carosio, J. Alongi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 6315.

Nanostructured Coatings for Flame Retardancy

This paper deals with the development of the layer by layer technique for the deposition of nanostructured coatings capable of conferring flame retardant characteristics to textiles and open cell polyurethane foams.