



Giuseppe Rosace, Valentina Trovato
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate
Università di Bergamo
giuseppe.rosace@unibg.it

TRATTAMENTI CHIMICI ANTIFIAMMA PER MATERIALI TESSILI CELLULOSICI

Lo scopo dei trattamenti chimici antifiamma è quello di diminuire nei materiali trattati sia la facilità di innesco che la velocità di propagazione della combustione. Considerato il pericolo derivante dai rischi di esposizione alla fiamma ed il vasto interesse applicativo dei substrati tessili, tali trattamenti rivestono grande rilevanza al punto da sollecitare la ricerca scientifica verso approcci chimici innovativi, al passo con le più attuali esigenze legate alla salute umana ed all'ambiente.

Fra i vari substrati tessili presenti sul mercato, realizzati a partire da polimeri sia naturali che di sintesi, quelli con proprietà *flame retardant* sono di grande rilevanza per applicazioni destinate all'abbigliamento protettivo, l'arredamento e i trasporti. Le proprietà antifiamma possono essere conferite ai polimeri, che non presentano tali caratteristiche, mediante l'azione di idonee sostanze chimiche, applicate come rivestimenti superficiali o attraverso la loro inclusione nel polimero stesso. Tali sostanze possono agire secondo meccanismi diversificati, riducendo la velocità dei processi coinvolti (chimici e/o fisici) nel trasferimento del calore al polimero, al di sotto del valore minimo richiesto per l'autoalimentazione della combustione [1].

Benché la combustione sia un processo complesso, le azioni dei ritardanti di fiamma possono essere realizzate principalmente nella fase gassosa o in quella condensata. Quelli che agiscono in fase gassosa interferiscono con i prodotti volatili di pirolisi, generati durante la combustione, inibendo le reazioni radicaliche, così da rallentare o arrestare la combustione. Invece, i composti che agiscono in fase condensata formano un residuo carbonioso stabile (*char*), contenente, di solito, strutture aromatiche, principalmente attraverso reazioni di disidratazione. La presenza di *char* rallenta la velocità

di degradazione del polimero attraverso l'effetto schermante tra la fonte di fuoco e il substrato, attenuando l'intensità della combustione, anche fino all'autoestinguenza.

Trattamenti *flame retardant* per la cellulosa

Anche se l'impiego di fibre sintetiche è cresciuto notevolmente negli ultimi anni, il cotone, grazie alle eccellenti caratteristiche intrinseche, rimane uno dei materiali cellulosici più impiegati per svariati ambiti applicativi. Purtroppo, tra le varie tipologie di fibre tessili, quelle cellulosiche sono le più propense alla combustione, essendo caratterizzate da un LOI (*Limiting Oxygen Index*, %) tra i più bassi in assoluto (circa 18,4%, in funzione del tipo del filato, della struttura del tessuto, ma anche delle eventuali impurezze presenti sul manufatto). Tale indice rappresenta la tendenza alla combustione da parte del materiale, intesa come quantità minima di ossigeno necessaria per innescare la combustione. Raggiunto questo valore, a seguito dell'iniziale riscaldamento del materiale, si avvia il processo di pirolisi, per il quale è richiesta un'energia confrontabile con quella di dissociazione dei legami presenti nel polimero, tenendo conto dell'energia di attivazione del processo stesso. Quando la miscela dei prodotti derivanti dalla decomposi-

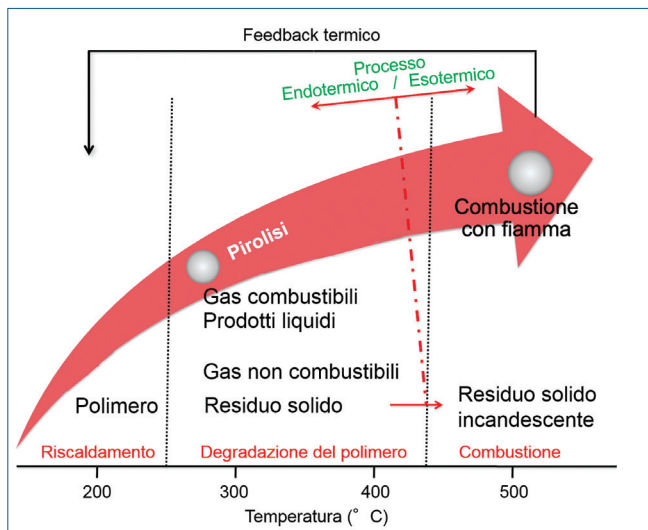
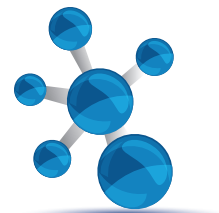


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo di combustione dei polimeri

zione del polimero in combinazione con l'ossigeno raggiunge, in concentrazione, l'intervallo dei limiti d'inflammabilità e supera, in temperatura, quella d'accensione si avvia la combustione (Fig. 1).

Sottoposta ad una sorgente di ignizione, la cellulosa si decompone termicamente attraverso due processi che sono in competizione tra di loro (Fig. 2) [2]. Uno prevede la depolimerizzazione del polimero a temperature >300 °C, con formazione di levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosio), a seguito della scissione dei legami β -(1,4)-glicosidici e successiva reazione tra i gruppi -OH presenti sul C1 e sul C6 delle unità di glucosio. L'altro processo, invece, consiste nella disidratazione degli anelli glicosidici e successiva condensazione delle strutture insature risultanti, con formazione di *char*.

I ritardanti di fiamma disponibili in commercio, considerati "standard" nel trattamento dei substrati cellulósici, sono quelli contenenti fosforo, quali i

sali di idrossimetil fosfonio (Proban[®]) ed i derivati di propionamide (Pyrovatex[®]). Contestualmente alle elevate prestazioni antifiamma ed alla resistenza ai cicli di lavaggio, i trattamenti presentano però notevoli inconvenienti: entrambi rilasciano formaldeide dai tessuti durante l'utilizzo e, in particolare, il processo Proban[®] richiede un impianto specifico per l'utilizzo di ammoniaca durante l'applicazione [3]. In questo quadro generale, le restrizioni, sia su base cogente (Regolamento (CE) n. 1907/2006) che volontaria, introdotte per le sostanze chimiche utilizzate anche nei prodotti tessili, stanno spingendo la ricerca accademica e l'industria verso lo sviluppo di nuovi sistemi ignifughi, esenti da problematiche per l'ambiente o la salute degli esseri viventi, in grado di sostituire le formulazioni contenenti alogeni e/o formaldeide [4].

Nuovi approcci nei trattamenti ritardanti di fiamma

Negli ultimi anni, tra le varie soluzioni, la ricerca scientifica ha focalizzato il proprio interesse sulle deposizioni *layer-by-layer* (LbL) e i trattamenti sol-gel quali metodi di modifica superficiale dei substrati cellulósici, per conferire caratteristiche ignifughe, grazie all'effetto barriera in grado di ostacolare efficacemente il trasferimento di calore e rallentare, di conseguenza, la combustione dei polimeri trattati [5].

Utilizzando la tecnica LbL, attraverso l'immersione alternata del materiale tessile in soluzioni di polielettroliti a carica opposta, è possibile ottenere un'inversione totale della carica superficiale dopo ogni passaggio. In tal modo, indipendentemente dalle dimensioni e dalla tipologia del substrato, si ottiene una struttura a strati, caratterizzata da una forte attrazione elettrostatica tra gli stessi [6].

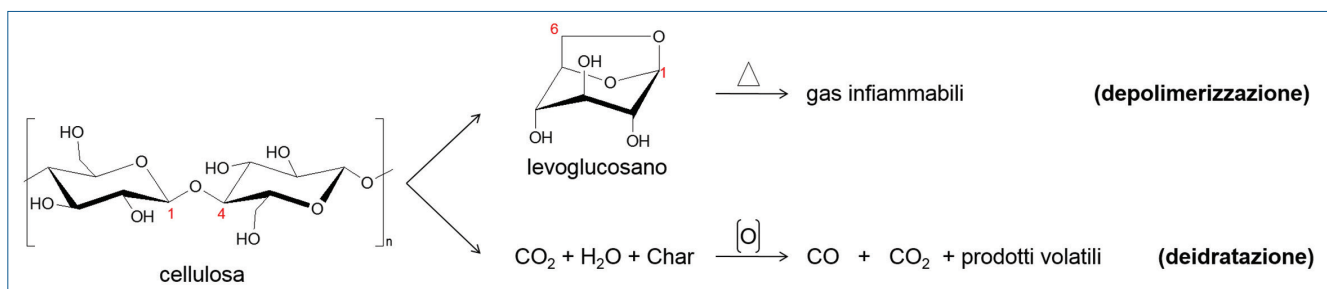


Fig. 2 - Schematizzazione dei processi di decomposizione termica della cellulosa

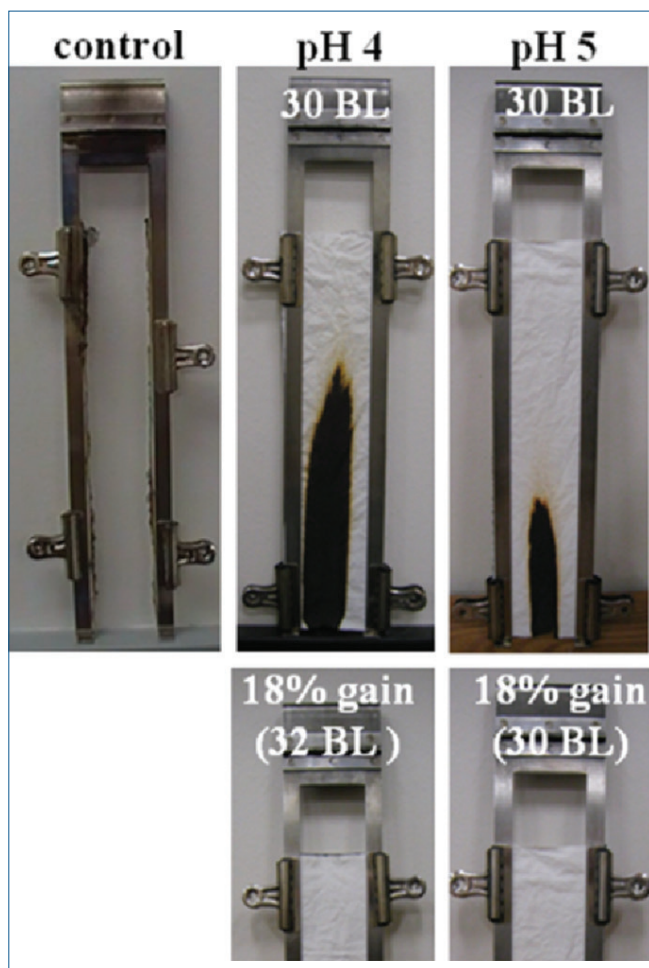


Fig. 3 - Cotone non trattato e trattato con 30 layers (in alto) e il 18% w/w (in basso) della soluzione chitosano/acido fitico a diversi pH (4-6). Copyright ©2012, American Chemical Society. Figura riprodotta con autorizzazione di [8]

Tra i primi esempi di rivestimento LbL su cotone con proprietà antifiamma è riportato un sistema realizzato con sospensioni di nanoparticelle di silice (tra 8 e 27 nm) e un polimero cationico (polietilenimina) [7]. La deposizione di 10 doppi strati della combinazione contenente le nanoparticelle di silice di dimensioni minori è risultata la più idonea, come dimostrato dai test di infiammabilità in posizione verticale.

Più recentemente, utilizzando la medesima configurazione, sono state confermate proprietà autoestinguenti su tessuti di cotone, attraverso deposizioni LbL utilizzando soluzioni di acido fitico e chitosano a diversi pH [8]. I risultati più performanti sono stati ottenuti in seguito alla deposizione

di 32 doppi strati della soluzione a pH 4 (Fig. 3). Sempre attraverso la deposizione LbL è stato sviluppato un sistema intumescente, costituito da 20 doppi strati di chitosano e polifosfato di ammonio, in grado di ridurre il tempo di combustione di un campione di cotone [9]. Il chitosano è stato combinato anche con fitato di sodio e 3-ammino-propiltrirossisilano (APTES) via LbL su cotone [10]. I tessuti trattati hanno raggiunto l'autoestinguenza nei test di propagazione della fiamma verticale (con un LOI pari a 29%), con una riduzione delle quantità di fumo rilasciato rispetto al cotone non trattato. Negli ultimi anni, i trattamenti sol-gel sono stati investigati, come strategia *bottom-up*, per la realizzazione di nuovi rivestimenti dall'elevato grado di omogeneità su scala molecolare ed eccellenti proprietà chimico-fisiche. Questo processo sfrutta reazioni di idrolisi e condensazione di specifici precursori reattivi, quali gli alcossidi metallici. Fra questi, i più comunemente impiegati nei trattamenti tessili sono il tetraetossisilano (TEOS), il 3-glicidilossipropiltrirossisilano (GPTES), l'APTES, e il titanio tetraisopropossido (TTIP) (Fig. 4) [11, 12]. Parametri quali il pH, la temperatura, il tempo di reazione, il rapporto acqua/precursore, il tipo di metallo o semimetallo presente nel precursore sol-gel e l'utilizzo di co-solventi si sono dimostrati fondamentali nell'influenzare il processo, così come la struttura e la morfologia dei rivestimenti ottenuti [4]. Nello specifico, la componente inorganica del finissaggio si è rivelata particolarmente importante nel ritardo della combustione, contribuendo alla formazione di un *char* protettivo, in grado di rallentare la diffusione delle specie volatili combustibili derivanti dalla degradazione del tessuto [4, 13].

I primi sistemi sol-gel utilizzati come ritardanti di fiamma sulla cellulosa sono stati sviluppati mediante rivestimenti totalmente inorganici, ottimizzando il rapporto precursore/acqua in fase di idrolisi, così come la temperatura ed il tempo di polimerizzazione dopo la deposizione [14]. Le caratterizzazioni hanno evidenziato come il tetraetossisilano (TEOS) (Fig. 4a), idrolizzato in un rapporto TEOS:H₂O = 1:1 a 80 °C per 15 h, sia in grado di diminuire il picco di velocità di rilascio del calore (pkHRR) del 15%, agendo come barriera fisica e favorendo la formazione di *char*.

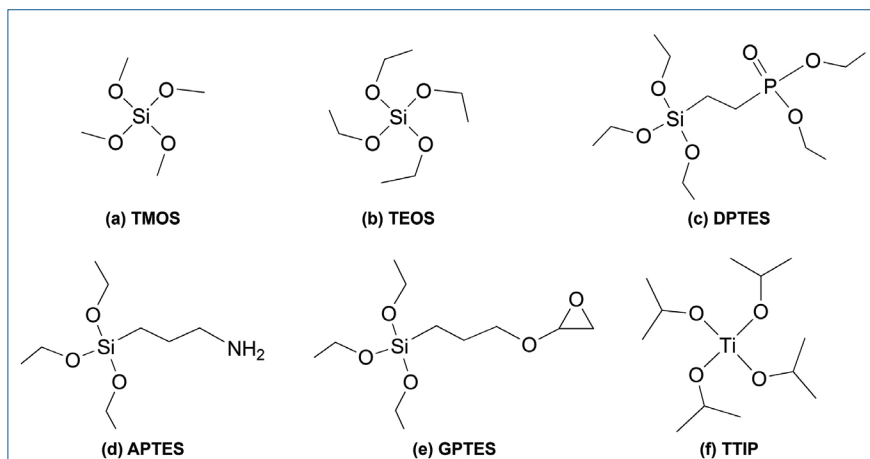
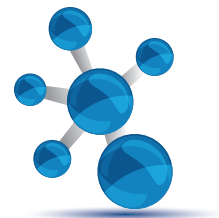


Fig. 4 - Formule chimiche dei più comuni precursori sol-gel studiati per finissaggi tessili

Le ricerche hanno dimostrato la possibilità di indurre, durante le reazioni di policondensazione dei gruppi silanolic, la formazione di strutture polisilossaniche tridimensionali, nelle quali i gruppi organici, contenenti fosforo, sono stati incorporati come parte integrante del *coating* [15-17]. Inoltre, i gruppi silanolic o epossidici dei precursori impiegati possono reagire con i gruppi funzionali del polimero trattato, per formare legami covalenti o interazioni secondarie, in grado di aumentare l'adesione del rivestimento sulla fibra, senza rilascio di formaldeide in fase di polimerizzo o utilizzo.

In generale, si osserva l'utilizzo di alcossisilani [15-20]:

- in combinazione con molecole contenenti atomi di fosforo e/o azoto,
- in strutture caratterizzate dalla presenza di atomi di fosforo, anche in combinazione con altri precursori o molecole fonti di fosforo e/o azoto.

L'effetto combinato Si-P è stato investigato attra-

verso la deposizione di un film ottenuto attraverso idrolisi e condensazione di TEOS (Fig. 4b) e acido fosforico [19]. I test alla fiamma hanno dimostrato che il cotone così trattato non brucia, anche a seguito di 10 cicli di lavaggio in acqua (Tab. 1). Inoltre, l'applicazione di un ulteriore *layer* di poliuretano ha portato ad un incremento delle

proprietà meccaniche dei tessuti, contribuendo alla protezione del rivestimento applicato.

Fra i precursori sol-gel caratterizzati dalla contestuale presenza nella loro struttura di atomi di Si e P, particolare attenzione è stata rivolta al (2-dietilfosfatoetil)trietossisilano (DPTES, Fig. 4c).

Rispetto alla cellulosa non trattata, i risultati riportati in letteratura evidenziano per il cotone trattato con DPTES un tempo di combustione ridotto, con un'anticipazione della degradazione termica

del polimero e formazione di *char* incombustibili, in funzione del numero di *layers* depositati [18]. Inoltre, il numero crescente di *layers* applicati sul substrato celluloso si è rivelato determinante nel ridurre la produzione di fumo, mostrando valori di TSR (rilascio totale di fumo) pari a 20, 15 e 6 m²/m², rispettivamente per uno, tre e sei *layers*, rispetto a 26 m²/m² misurato per il cotone non trattato.

Per incrementare l'effetto *flame retardant* dei substrati trattati, il DPTES è stato anche impiegato in combinazione con molecole contenenti P e/o N, generando un effetto sinergico, confermato dalla quantità del *char* formato [16].

La contestuale presenza di Si, P e N è stata anche studiata valutando il comportamento di un precursore contenente azoto (APTES, Fig. 4d), in combinazione con dietilfosfito (DEP) e una resina a base di melammina (MR) (Fig. 5a) [17]. Durante i test alla fiamma, i tessuti di cotone trattati con APTES+DEP e APTES+DEP+MR hanno mostra-

	CO_NT	CO_SiO ₂	CO_Si-P* *H ₃ PO ₄	CO_Si-P* + PU *H ₃ PO ₄
Tempo di propagazione della fiamma (s)* *esposizione di 5s	5	15,64	8	-
Tempo di propagazione della fiamma (s)* *esposizione di 15s	-	-	Non inflammabile	Non inflammabile
Tempo di propagazione della fiamma (s)* *dopo 10 cicli di lavaggio	-	-	8	-
Resistenza alla trazione (Kgf)	27,25	26,19	20,5	24,81

Tab. 1 - Tempo di propagazione della fiamma e proprietà meccaniche dei campioni di cotone non trattati (CO_NT) e trattati con differenti tipologie di rivestimento [19]

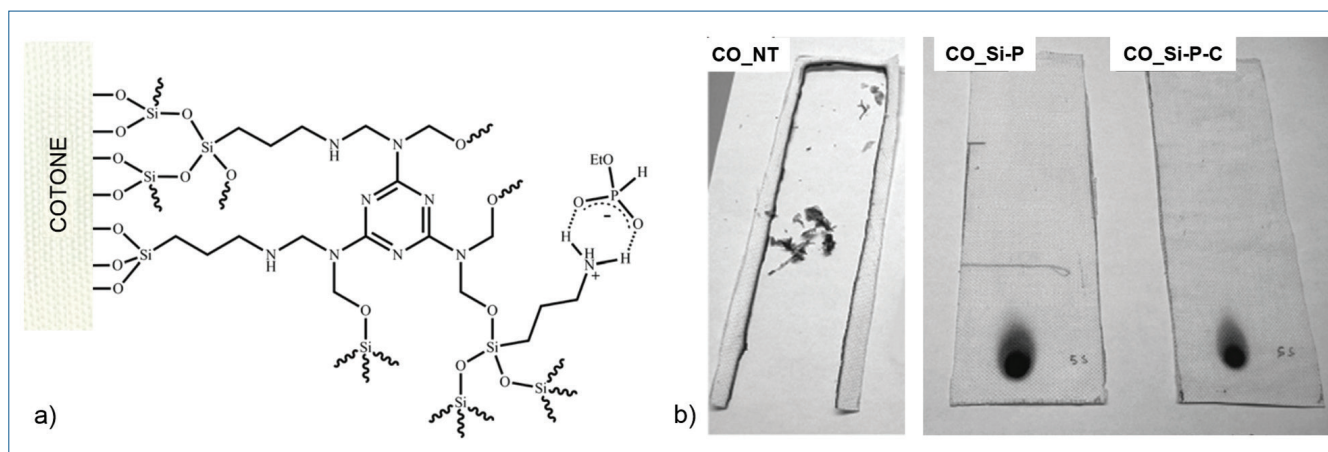


Fig. 5 - a) Rappresentazione schematica di un substrato di cotone trattato con APTES/DEP/MR; b) test alla fiamma dei campioni di cotone non trattato (CO_NT) e trattati con APTES/DEP (CO_Si-P) e APTES/DEP/MR (CO_Si-P-C). Copyright ©2011, Elsevier. Figura adattata con autorizzazione di [17]

to, rispetto al cotone non trattato, autoestinguenza, come confermato dai test di infiammabilità in configurazione verticale e dagli alti residui ottenuti, compresi tra il 38% ed il 42% (Fig. 5b).

Più recentemente, l'effetto antifiama sul cotone è stato analizzato utilizzando approcci *multilayer*, combinando molecole contenenti Si, P e N con l'acido 1,2,3,4-butanetetracarbossilico (BTCA) [20]. Quest'ultimo è un noto reticolante, caratterizzato da quattro gruppi carbossilici, in grado di formare legami covalenti con i gruppi ossidrilici presenti sulla cellulosa, attraverso un meccanismo di esterificazione che segue una reazione a due stadi: i) formazione di anidridi cicliche e ii) loro reazione con i gruppi -OH del polimero. In tale ambito, è stato proposto un trattamento del cotone realizzato con un oligomero organofosforico (PMIDA), funzionalizzato con gruppi carbossilici, e BTCA, in presenza di trietanolammina. Rispetto al cotone non trattato, i tessuti trattati hanno mostrato un incremento delle prestazioni ignifughe, con una riduzione del tempo e della velocità di combustione totali ed una maggiore quantità di *char* ottenuto a fine combustione. Inoltre, con l'intento di incrementare la solidità ai lavaggi dei film deposita-

ti, i tessuti trattati sono stati ulteriormente rivestiti con *coating* formulati a partire da APTES, oppure ottenuti dalla combinazione TEOS/GPTES (Fig. 4b ed e). I trattamenti proposti hanno favorito l'autoestinguenza dei substrati trattati (Fig. 6), senza però fornire adeguate solidità ai cicli di lavaggio.

Conclusioni

Nonostante sul mercato siano presenti numerosi prodotti in grado di conferire proprietà antifiama ai substrati cellulosici, le sempre più stringenti normative, tese a ridurre l'impatto delle sostanze chimiche sull'ambiente e sulla salute del consu-

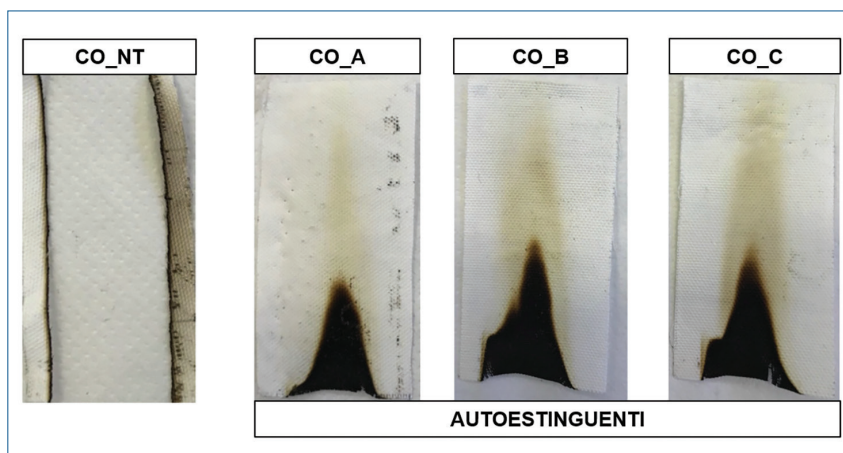
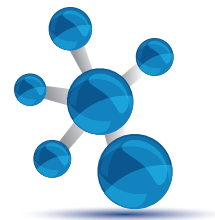


Fig. 6 - Immagini dei test alla fiamma relative al cotone non trattato (CO_NT), cotone trattato con la formulazione PMIDA+BTCA+TEA (CO_A), rivestiti da un ulteriore layer di APTES (CO_B), e un layer di TEOS/GPTES (CO_C). Copyright ©2018, Elsevier. Figura adattata con autorizzazione di [20]



matore, spingono la ricerca scientifica verso soluzioni innovative. In generale, i nuovi prodotti, per poter essere considerati valide alternative a quelli in commercio, a parte la loro efficacia, devono avere una tossicità e un impatto ambientale trascurabile, non interferire con le proprietà meccaniche e con la tingibilità dei substrati trattati, manifestando un'alta durabilità del rivestimento.

Come brevemente descritto, la tecnologia LbL e quella sol-gel hanno dimostrato interessanti risultati nei trattamenti antifiamma dei tessuti cellulose. La loro introduzione sul mercato potrà essere possibile una volta che i composti chimici utilizzati saranno validati dal punto di vista tossicologico ed ambientale. Importanti risultati dovranno essere raggiunti in termini di durabilità ai lavaggi in acqua che, al momento, non superano la soglia dei pochi cicli. Tuttavia, entrambe le tecnologie si sono dimostrate particolarmente flessibili nelle modalità applicative e nella possibilità di nobilitare i materiali, tanto da lasciare prevedere la possibilità di conseguire, in un'unica applicazione, proprietà multifunzionali sui tessuti trattati. La contestuale presenza di caratteristiche antifiamma, idrorepellenti, antibatteriche e di resistenza all'abrasione superficiale sullo stesso substrato è, infatti, di notevole interesse, non solo scientifico ma anche industriale, per applicazioni di tipo tecnico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Alongi, G. Malucelli, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 24239.
- [2] J. Alongi, G. Camino *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **92**, 1327.
- [3] G. Malucelli, in *Advanced Functional Textiles and Polymers, Fabrication, Processing and Applications*, S. Ul-Islam, B.S. Butola (Eds.), Wiley, 2019, pp. 1.
- [4] J. Alongi, G. Malucelli, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 21805.
- [5] J. Alongi, F. Carosio *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **106**, 138.
- [6] G. Rosace, V. Migani *et al.*, in *Flame Retardants, Polymer Blends, Composites and Nanocomposite*, P.M. Visakh, Y. Arao (Eds.), Springer Cham, 2015, pp. 209.
- [7] G. Laufer, F. Carosio *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **356**, 69.
- [8] G. Laufer, C. Kirkland *et al.*, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2843.
- [9] F. Fang, X. Zhang *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, **262**, 9.
- [10] Y. Liu, Q.Q. Wang *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2018, **135**, 289.
- [11] C. Colleoni, I. Donelli *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **235**, 192.
- [12] C. Colleoni, M.R. Massafra *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, 2012, **207**, 79.
- [13] J. Alongi, G. Malucelli, in *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advances Materials*, A. Tiwari, B. Raj (Eds.), John Wiley & Sons, 2015, pp. 301.
- [14] J. Alongi, M. Ciobanu *et al.*, *Cellulose*, 2011, **18**, 167.
- [15] J. Vasiljević, S. Hadžić *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 2602.
- [16] J. Alongi, C. Colleoni *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 579.
- [17] G. Brancatelli, C. Colleoni *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 483.
- [18] J. Alongi, C. Colleoni *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**, 1334.
- [19] A. Cireli, N. Onar *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**, 3748.
- [20] G. Rosace, A. Castellano *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **196**, 348.

Flame-Retardant Chemical Finishes for Cellulose-Based Fabrics

The purpose of flame retardant chemical treatments is to reduce both the ease of ignition and propagation speed of the material combustion process. Due to the hazard of flame exposure and the broad application interest of textile substrates, these treatments are of great relevance. Scientific research towards innovative chemical approaches needs to be in line with the most urgent issues related to human health and the environment.