



# UNA NUOVA ERA DI RITARDANTI DI FIAMMA

***L'aumento degli incendi domestici e l'ampio uso del cotone in diversi campi di applicazione ha portato a un notevole sforzo sia accademico che industriale per trovare nuovi ritardanti di fiamma biocompatibili e non tossici per tessuti cellulosici. In questo studio, il cotone è stato reso ignifugo da un rivestimento superficiale a base di poliammidoammine derivanti da amminoacidi naturali, grazie alla proprietà intrinseca di intumescenza e alla loro attività come radical-scavenger.***

In questo lavoro di tesi magistrale sono state studiate la sintesi, l'applicazione e la caratterizzazione di polimeri derivanti da  $\alpha$ -amminoacidi naturali con proprietà ignifuga per uno dei materiali più usati e più infiammabili esistenti, il cotone.

Negli ultimi anni è stato osservato un incremento esponenziale di incendi domestici (2017: 3,2 milioni di incendi, 17 mila morti) causati principalmente dalla presenza di materiale infiammabile (come tende, divani, poltrone ecc.) posto vicino a fonti di calore o ad apparecchi elettronici.

Dal 1950, sono stati fatti molti studi sui ritardanti di fiamma (FR) per il cotone, materiale molto usato in diversi campi, come gli indumenti, l'*automotive* e i trasporti [1]: dai primi anni Duemila fino ad ora, le molecole presenti in commercio sono per la maggior parte a base fosforo [2]. Questi composti presentano diverse limitazioni e per questo motivo, recentemente, sono state studiate alternative biocompatibili e naturali, come il DNA e alcune proteine, che però, malgrado gli ottimi risultati, non presentano possibilità di applicazioni industriali.

Sulla base di questi studi, il gruppo di ricerca dove ho svolto il tirocinio ha da poco studiato le potenzialità di una famiglia di polimeri, nota per numerose applicazioni in campo biotecnologico e medicale [3]: le poliammidoammine (PAAs), in particolare quelle derivanti da amminoacidi naturali. Tali polimeri, oltre ad essere biocompatibili [4] e degradabili [5] possono essere sintetizzati con un processo *green*, eco-compatibile e facilmente scalabile

a livello industriale. Il risultato dei primi studi condotti [6] ha dimostrato che tutte le PAA analizzate sono caratterizzate da una resistenza intrinseca al calore, definita intumescenza. Ciò significa che, quando esposte al calore, le PAA decompongono formando una struttura carboniosa termicamente stabile (*char*) che, rigonfiandosi, agisce come strato protettivo per il substrato sottostante limitando il passaggio di ossigeno, massa e calore tra il materiale e l'ambiente.

Inoltre, omopolimeri aventi nella struttura dell'unità ripetente un ponte disolfuro derivante da un residuo di cistina [7] sono risultati degli ottimi *radical-scavenger*: essendo il meccanismo di combustione di tipo radicalico, questi polimeri sono in grado di interrompere in fase gas la combustione della cellulosa contenuta nel cotone.

Queste PAAs sono sintetizzate attraverso una reazione di poliaddizione di Michael tra un'ammina primaria o secondaria con una bisacrilammide; la sintesi avviene in 48 h, a temperatura ambiente, in acqua, senza l'uso di catalizzatori e senza prodotti di scarto.

Partendo da questi risultati, sono state studiate le correlazioni tra struttura e proprietà antifiamma di molecole naturali con funzioni azotate, carbossiliche e disolfuree. In particolare, le prime, sviluppando ammoniaca, diluiscono i radicali presenti in fase gas, facendo risultare più complicato il protrarsi di reazioni di combustione; le funzioni carbossiliche, invece, sviluppano una grande quantità di *char* e,

Alessandro Beduini ha ricevuto il Premio "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" 2020, assegnato dalla Divisione di Chimica Industriale, per il manoscritto intitolato "Homo- and copolymeric polyamidoamines as flame retardants for cotton fabrics".

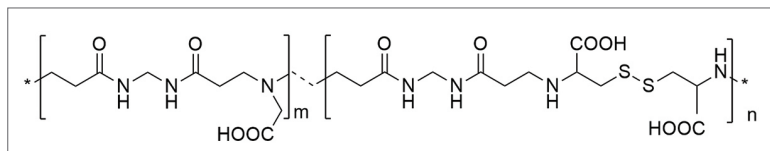


Fig. 1 - Struttura chimica del copolimero M-G<sub>m</sub>-C<sub>n</sub>

infine, la presenza di un legame S-S nel mezzo di una molecola, porta alla formazione di radicali S, interrompendo la propagazione radicalica tipica della reazione di combustione. Dopo questi studi, sono stati sintetizzati una serie di omo- e copolimeri contenenti queste funzioni nella propria struttura, tra cui quattro copolimeri derivanti da *N,N'*-metilbisacrilammide (M), glicina (G) e cistina (C), con diverse composizioni: 30:70, 60:40, 50:50 e 70:30 G:C (Fig. 1). Il comportamento di questi copolimeri è stato confrontato con quello degli omologhi omopolimeri (M-G e M-C) e con i loro *blend*.

Tutti i polimeri sono stati applicati come *coating* per tessuti di cotone con una grammatura di 200 g·m<sup>-2</sup>. Ciascun campione è stato imbevuto per pochi minuti in una soluzione acquosa molto diluita, mimando una tipica applicazione industriale; successivamente,

il tessuto è stato asciugato per poi stabilire l'*add-on*, ossia la quantità di polimero depositato sul campione; per tutti i provini è stato calcolato un *add-on* ≈16%, quantità confrontabile a quella dei ritardanti di fiamma attualmente impiegati in commercio.

Tutti i provini sono stati caratterizzati termicamente e in Fig. 2 si può osservare come la formazione di *char* e la conseguente intumescenza, rendano termicamente più stabile il campione trattato.

Sono stati poi effettuati test di combustione in configurazione orizzontale e in verticale, che rappresenta, quest'ultima, una condizione molto drastica di incendio; possiamo osservare che, nel test verticale (Fig. 3), il copolimero con almeno il 50% di cistina protegge efficacemente il substrato, inibendo la combustione del cotone, ottenendo un residuo >95%, come dimostrato dalla morfologia del residuo osservata al FE-SEM (Fig. 4). Al contrario, il *blend* non ha protetto efficacemente il tessuto.

Nel test orizzontale è stato osservato un ottimo risultato per tutti i campioni, in particolare per il copolimero M-G<sub>70</sub>-C<sub>30</sub>.

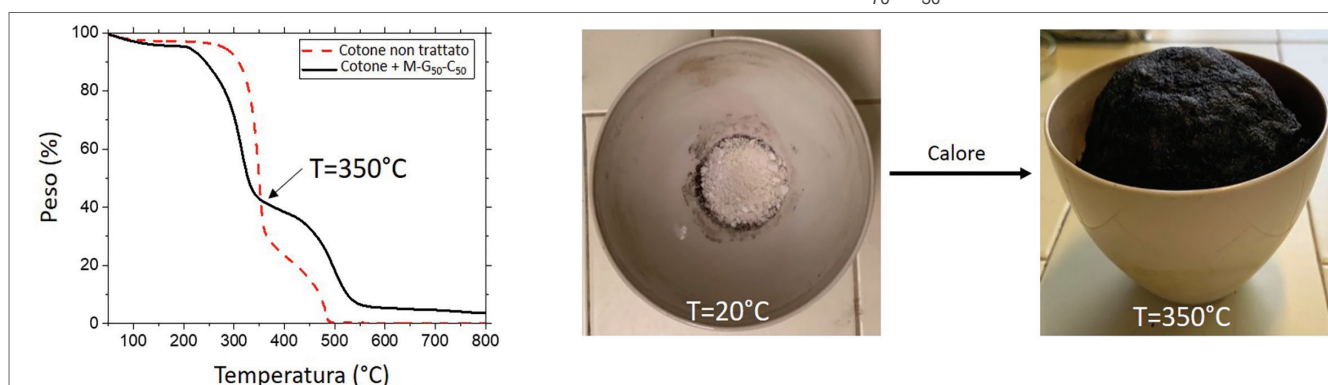


Fig. 2 - Grafico d'esempio di un'analisi TGA del copolimero M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub> e relativa prova del fenomeno di intumesenza

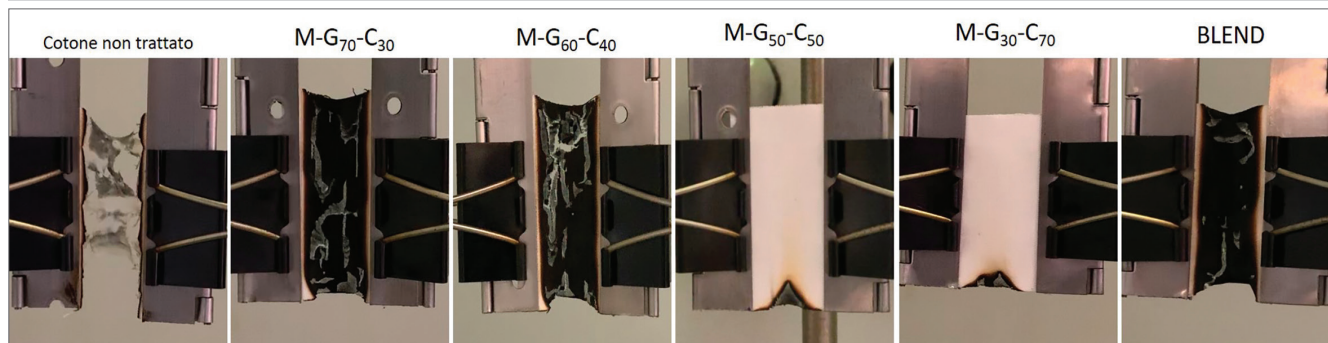


Fig. 3 - Residui dei test di combustione in configurazione verticale

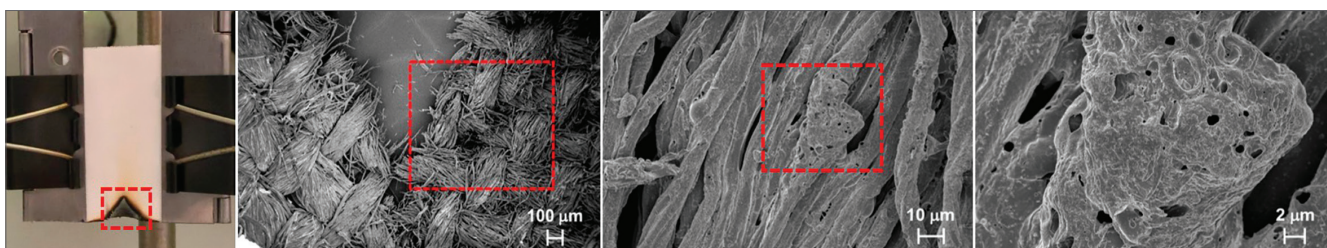


Fig. 4 - Foto del provino e micrografie FE-SEM del residuo di cotone trattato con il copolimero a diversi ingrandimenti

Da questi risultati possiamo concludere che, per applicazioni di un tessuto in configurazione orizzontale (*i.e.* tappeto), il copolimero più performante è M-G<sub>70</sub>-C<sub>30</sub>, mentre per un impiego in verticale (*i.e.* tende), i copolimeri M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub> e M-G<sub>30</sub>-C<sub>70</sub> sono i più efficienti ma, la formulazione funzionante con la minor quantità di cistina è la migliore da un punto di vista economico.

Il copolimero M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub> è quindi il candidato migliore per applicazioni miste (sia orizzontali che verticali) e per questo motivo, sono stati studiati gli *add-ons* minimi in entrambe le configurazioni; è stato confermato il 16% per il verticale mentre, per l'impostazione orizzontale, è stato osservato un *add-on* minimo pari al 7%.

Confrontando i risultati ottenuti con quelli presenti in letteratura, si può osservare che il copolimero M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub> ha prestazioni migliori in verticale rispetto all'omopolimero M-G e in orizzontale rispetto all'omopolimero M-C.

Per applicazioni commerciali, un'altra caratteristica importante dei tessuti è la resistenza a un pannello radiante. Per tale motivo, tessuti di cotone trattati con il copolimero M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub> e il *blend* dei due omopolimeri sono stati testati al cono calorimetro a consumo di ossigeno a parità di *add-on*. Rispetto al cotone non trattato, il trattamento con il copolimero ha aumentato il tempo di innesco (+50%), ha diminuito il picco di velocità del rilascio di calore (-55%) e ha ridotto le emissioni di CO (-20%) e CO<sub>2</sub> (-29%) mentre, per quanto riguarda il *blend*, le prestazioni sono state decisamente inferiori (+20, -40, -4 e -15%, rispettivamente).

Inoltre, sono stati sintetizzati e testati altri copolimeri, sostituendo la cistina e/o la glicina con altri monomeri come arginina, 2-metilpiperazina e l'acido 2-amminoetilfosfonico, ma nessuno di questi ha avuto prestazioni confrontabili con quelle del copolimero M-G<sub>50</sub>-C<sub>50</sub>.

In conclusione, è stato dimostrato che, le poliamidoammine copolimeriche con  $\alpha$ -amminoacidi naturali con proprietà di intumescenza e con compor-

tamento di radical scavenger, rendono ignifugo un materiale molto infiammabile come il cotone, migliorando il comportamento degli omopolimeri studiati in precedenza; inoltre, la sintesi rapida, a temperatura ambiente, in acqua, senza l'uso di catalizzatori, senza la formazione prodotti di scarto e l'applicazione sul tessuto compatibile con le esigenze di un processo, rendono questa ricerca interessante non solo per la conoscenza degli aspetti di base della scienza dei polimeri, ma anche per un possibile sviluppo industriale di questa famiglia di polimeri.

Ulteriori informazioni: A. Beduini *et al.*, *Polymers*, 2019, **11**, 1904; <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/11/1904>.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Alongi, G. Malucelli, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 24239.
- [2] A.R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2011, **96**, 377.
- [3] E. Ranucci, A. Manfredi, *Chem. Afr.*, 2019, **2**, 167.
- [4] P. Ferruti, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2013, **51**, 2319.
- [5] M. Arioli *et al.*, *Polymers*, 2020, **12**, 1376.
- [6] A. Manfredi *et al.*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2018, **151**, 52.
- [7] A. Manfredi *et al.*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2018, **156**, 1.

#### A New Flame Retardant Era

The increase in domestic fires and the widespread use of cotton in different fields of application has led to a considerable academic and industrial effort to find new biocompatible and non-toxic flame retardants for cellulosic fabrics. In this study, cotton was made non-flammable by a surface coating based on polyamidoamines deriving from natural amino acids, thanks to their intrinsic properties of intumescence and radical-scavenger character.