

“Modifiche di proprietà di rivestimenti poliuretanicici indotte attraverso processi chimico-fisici” - Parte 2

Di Francesco de Laurentiis – 5 settembre 2025

A) Plasma generalità

Le tecniche di modifica superficiale hanno guadagnato via via importanza a seguito degli avanzamenti ottenuti nello sviluppo di trattamenti in grado di alterare le proprietà chimiche e fisiche della superficie del polimero senza influenzare quelle del polimero in massa.

La tecnica del plasma è probabilmente la più versatile tecnica di trattamento superficiale. Costituito da una miscela gassosa di elettroni, radicali, ioni e molecole in stato eccitato, derivanti da un insieme di collisioni anelastiche tra elettroni ad alta energia e atomi e molecole nello stato fondamentale, questo stato della materia ha la proprietà di interagire con la superficie polimerica attraverso processi sia chimici, che fisici.

Il risultato di tali interazioni è l'induzione di reazioni secondarie e la funzionalizzazione chimica della superficie polimerica che si traduce in modifiche di proprietà, come adesione e bagnabilità. Ad esempio, utilizzando un gas inerte è possibile indurre fenomeni di reticolazione.

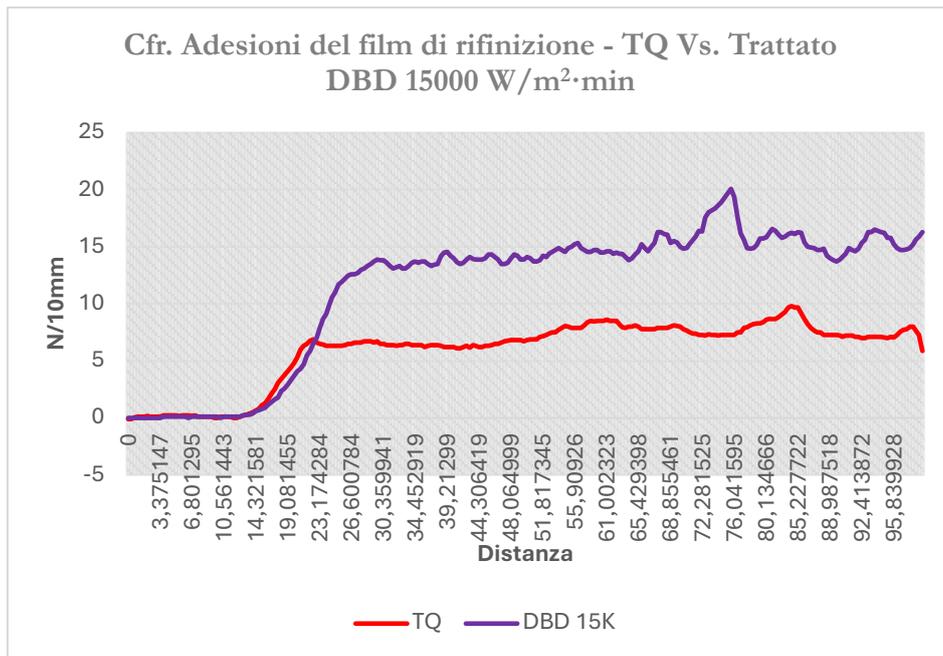
Tale modifica interessa uno strato superficiale limitato ad alcuni nanometri, mentre la zona interna del film rimane inalterata e tali restano anche le proprietà generali della massa polimerica.

B) Modifica delle proprietà di adesione su pelle rifinita

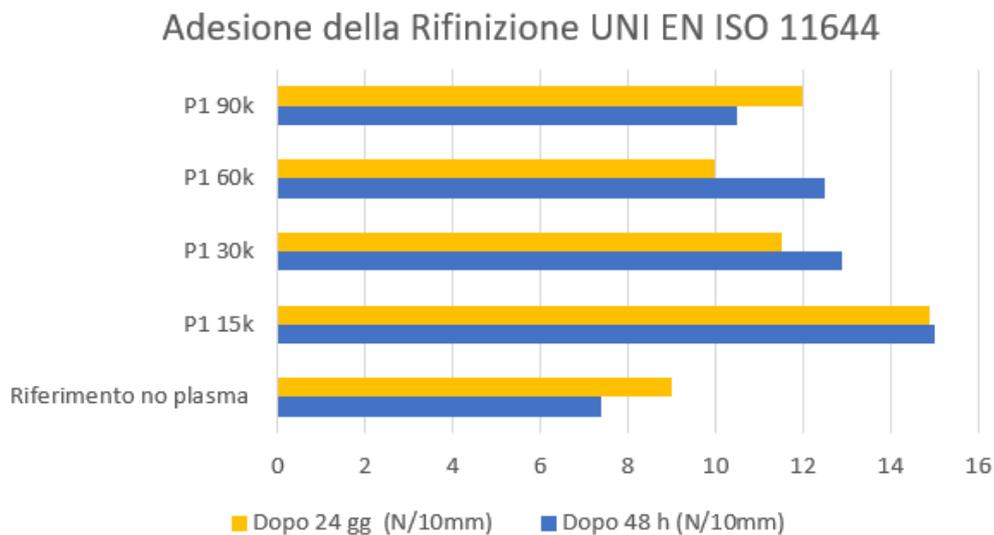
In quest'ambito si inserisce anche l'esperienza della SSIP con il proprio generatore pilota di plasma atmosferico.

Attraverso una serie di prove sperimentali è stato possibile verificare l'incremento di capacità di adesione del pellame da sottoporre a rifinitura oppure a laminazione (foil transfer).

Mediante un sistema di generazione di plasma in atmosfera, ovvero sia in pressione che in composizione chimica dei gas utilizzati “atmosferici”, sono stati osservati gli incrementi di adesione della rifinitura. Nello specifico, esponendo il crust a plasma aventi differenti apporti energetici ($15\div 90 \text{ kW/m}^2 \cdot \text{min}$), sono stati ottenuti differenti valori di adesione della rifinitura applicata (fondo più fissativo).



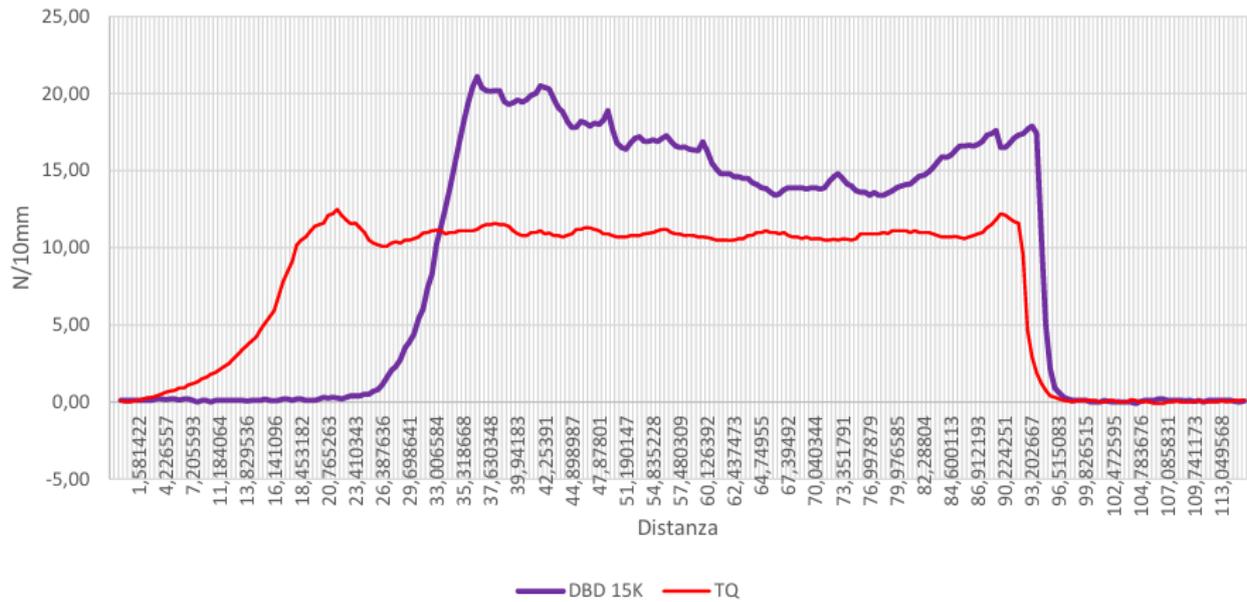
Si è potuto osservare che esiste un valore-soglia, che massimizza le adesioni. L'effetto del plasma appare incrementare anche l'entità dell'adesione nel tempo e fa osservare un massimo sempre al valore energetico di soglia.



C) Modifica delle proprietà di adesione su pelle rifinita con sistema *foil transfer*

Anche nel caso di applicazioni di rifinizione attraverso processo di laminazione, il processo di adesione ad opera dell'adesivo termo-riattivabile ne risulta agevolato e permette un incremento di coesione con le fibre del pellame

Cfr Adesioni del film laminato - TQ Vs. Trattato DBD 15000 W/m²·min

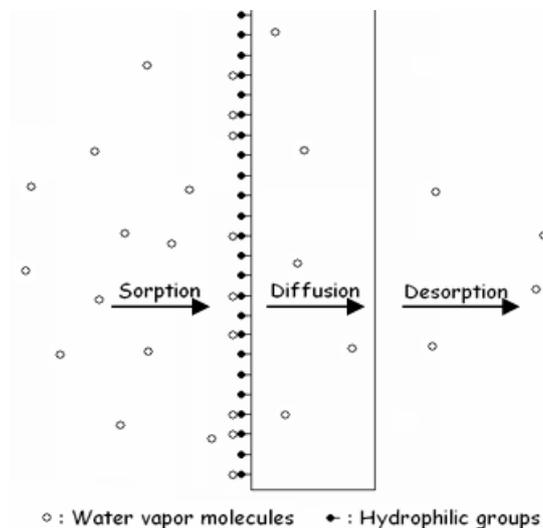


D) Modifiche di permeabilità al vapor d'acqua (WVP) [3]

Tra i requisiti necessari per pelli destinate all'industria calzaturiera e per abbigliamento figura la traspirabilità essendo un meccanismo necessario alla termoregolazione. La capacità di trasferire l'umidità subisce un netto decremento nel passaggio dallo stadio crust al rifinito, con riduzioni che si attestano nell'intervallo 30%÷50%.

In particolare, per una crosta da calzatura la permeabilità al vapor d'acqua (WVP) il valore passa da 1152 g/m²24h a 816 g/m²24h dopo rifinitura tradizionale e 600 g/m²24h dopo laminazione.

Le molecole del vapore acqueo permeano il denso *coating* di poliuretano attraverso un meccanismo di adsorbimento-diffusione-desorbimento



Nella prima fase il vapor d'acqua viene adsorbito su una delle facce del poliuretano, la diffusione successiva attraverso il *coating* è indotta dal potenziale chimico (la *driving force* per la diffusione è costituita da un gradiente di potenziale chimico, cioè di concentrazione). Una volta raggiunta la superficie esterna del rivestimento, il vapor d'acqua viene rilasciato verso l'ambiente esterno in base alla differenza di concentrazione.

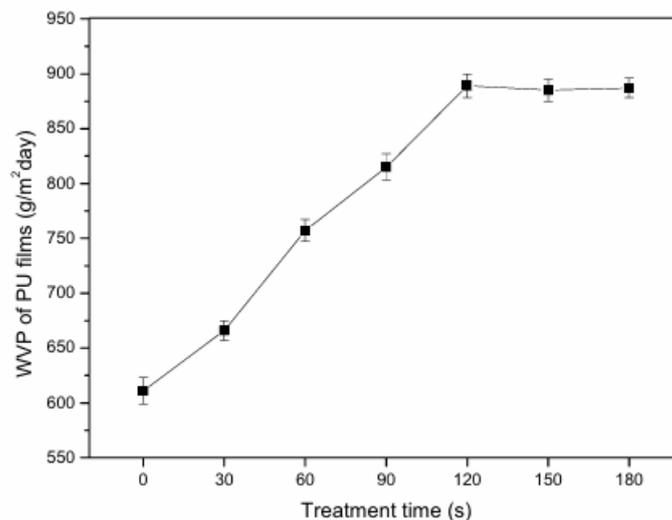
Nell'intero processo l'idrofilia del *coating* gioca un ruolo nella permeazione del vapor d'acqua, poiché i gruppi idrofili facilitano l'adsorbimento del vapore sulla superficie del film polimerico. In base a questo principio sono stati dedicati sforzi considerevoli allo sviluppo di rivestimenti di poliuretani idrofili. Rientrano in questa categoria l'utilizzo di PEG a lunga catena o l'utilizzo di cariche a base di fibre di cheratina.

Sebbene queste opzioni offrano un incremento notevole del valore di WVP, esse non sono esenti da limitazioni tecniche, come quelle sulle proprietà tensili, che limitano le applicazioni pratiche.

Il campione, costituito da pelle laminata con processi di *cast-transfer*, viene trattato con un generatore di plasma accoppiato induttivamente a radiofrequenza (13,56 MHz). Il processo avviene in atmosfera di ossigeno, che viene fornito ad una pressione di 30 Pa e con un flusso di 20 cm³ al minuto (SSCM). La potenza di trasmissione della radiofrequenza è di 30 W e viene fornita a vari intervalli di tempo (30, 60, 90, 120, 180 s rispettivamente).

Misura del WVP

La misura di permeabilità al vapor d'acqua viene effettuata con il Metodo ASTM E 96.



Anche in questo caso si può osservare un aumento quasi lineare in corrispondenza di apporti energetici progressivi, fino a raggiungere un valore soglia, valore oltre il quale la permeabilità resta invariata.

Le misure XPS mostrano, a livello molecolare, un incremento del rapporto ossigeno/carbonio riconducibile a funzionalizzazioni ossigenate del polimero superficiale, che vanno a determinare una maggiore affinità per l'acqua e l'aumento di idrofilia superficiale viene, infatti, confermato dalle misure di angolo di contatto.

Attraverso misure di microscopia elettronica a scansione (SEM) non vengono osservate variazioni significative della morfologia superficiale, né le proprietà tensili vengono alterate da quanto emerso dai valori ottenuti al dinamometro.

Il trattamento con plasma a pressione sub-atmosferica in ossigeno si presta a modifiche superficiali in grado di agevolare il meccanismo di trasferimento delle molecole d'acqua, senza comportare degradazioni delle proprietà generali del manufatto in pelle. La tecnica si rivela molto interessante anche dal punto di vista ecologico, sia per l'assenza di additivi di natura chimica o di prodotti secondari di scarto, sia per il contenuto dispendio energetico.

Bibliografia

[1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley Interscience

[2] G. Avar; U. Meier-Westhues; H. Casselmann; D. Achten "Polyurethanes" Bayer MaterialScience AG Leverkusen; Germany © 2012

[3] C. Yi; L. Yan; C. Shaoua; F. Haojun; S. Bi "Oxygen plasma treated polyurethane leather coating with enhanced water vapour permeability" SLTC Journal, Vol. 94, Pages 205-211