

Cluster Tecnologico Nazionale Design, Creatività e Made in Italy

DESIGN NEXT MADE IN ITALY

CTN02_00053



PROGETTO FUNK-ITALY

Progettazione di prodotti 'Made in Italy' funzionalizzati, innovativi e sostenibili

CTN02_00053_10024434

D.4.1 – Rapporto su selezione e caratterizzazione dei substrati tessili da utilizzare come standard di riferimento

Versione deliverable:	1.0
Data	31/12/2019
Tipo di documento	Report
Stato del documento	Evaso
Autore/i	Lorenza Draghi, Giuseppe Rosace, Claudio Colleoni
Livello di confidenzialità	Riservato

Sommario

Selezione e caratterizzazione dei substrati tessili	3
1 Introduzione	3
La tecnologia sol-gel	4
2 Definizione dei substrati tessili.....	5
3 Definizione delle proprietà obiettivo	5
4 Riferimenti	6

Partner

Ragione sociale	Abbreviazione
Lanificio Faliero Sarti	Sarti
Morfeus S.p.A.	Morfeus
OTIR2020, Tuscany Fashion Cluster - NextTechnology Tecnotessile S.r.l.	OTIR2020-TFC
COSMOB S.p.A.	COSMOB
Città Studi S.p.A.	Città Studi
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali	INSTM

Selezione e caratterizzazione dei substrati tessili

1 Introduzione

Negli ultimi decenni, il settore tessile nel suo complesso è stato soggetto a grandi trasformazioni sviluppate lungo tre direttrici principali, ovvero:

- ♦ la riduzione dell'impatto ambientale dei prodotti e dei processi
- ♦ l'introduzione di nuove funzionalità
- ♦ l'incremento del contesto competitivo

Nel primo caso, i cambiamenti climatici in atto, l'inquinamento ambientale e l'insorgenza di nuove problematiche sulla salute degli esseri viventi hanno cambiato radicalmente la percezione riguardo le tematiche ambientali e della salute. Ciò ha determinato una maggior sensibilità dei consumatori finali nell'utilizzo di prodotti e di materiali sostenibili, a basso impatto ambientale e non dannosi per la salute umana e animale. Le tematiche riguardanti la biodegradabilità, il bioaccumulo e la tossicità dei prodotti chimici utilizzati nel settore della nobilitazione tessile sono ormai un aspetto fondamentale tenuto fortunatamente in considerazione.

In aggiunta alle tematiche legate all'impatto ambientale ai materiali tessili sono anche richieste prestazioni e funzionalità aggiuntive, con utilizzi in settori non convenzionali e proprietà fino a pochi anni fa non erano richieste. I substrati tessili caratterizzati da tali proprietà sono classificati come "tessili tecnici" ed il loro mercato è in costante crescita, sia in termini di volumi che di fatturato.

Insieme a tutto questo è necessario anche tenere in considerazione anche importanti cambiamenti nel settore tessile sono stati provocati dall'affacciarsi sul mercato mondiale di nuovi paesi produttori che, a causa del basso costo del lavoro e di dinamiche produttive non allineate a quelle dei paesi avanzati, hanno inasprito la competizione a livello globale fra le aziende.

In questo contesto, il sistema produttivo tessile europeo, e quello italiano, hanno avviato strategie di differenziazione del prodotto basate su articoli altamente tecnologici, materiali innovativi, funzionali e sostenibili al fine di emergere in questo contesto di grandi cambiamenti.

Nell'ottica della difesa degli interessi del consumatore finale, assumono una sempre maggiore importanza politiche in grado di caratterizzare la produzione dei substrati tessili, con sistemi di tracciabilità che permettano sia di garantire le caratteristiche del prodotto acquistato, sia di prevenire la diffusione di prodotti contraffatti. Allo stesso tempo, tale sistemi introducono potenziali benefici in termini di controllo della filiera e di logistica per le aziende coinvolte nella catena produttiva.

La corretta tracciabilità può garantire la conformità del prodotto e la tutela del marchio e della provenienza (e.g. Made In) ma, aspetto da non sottovalutare, implica allo stesso tempo una assunzione di responsabilità in termini di qualità del prodotto da parte di tutti gli attori lungo tutta la filiera. Lo scopo delle attività realizzate sono state rivolte alla marcatura di tipo chimico delle fibre tessili in modo tale da poter essere utilizzate per la tracciatura e il contrasto di prodotti tessili contraffatti. Per raggiungere questi obiettivi, le attività di ricerca sono state concentrate su possibili trattamenti chimici in grado di aggirare sui polimeri

gruppi funzionali, non originariamente presenti nei tessuti non trattati, facilmente identificabili mediante tecniche di analisi semplici, rapide e non distruttive, come l'analisi infrarossa.

Come riportato di seguito, diversi approcci e strategie sono state analizzati allo scopo di selezionare la migliore scelta per realizzare il sistema di anticontraffazione tessile:

- a) L'additivazione di composti funzionali (organici, inorganici, particelle, ecc.) nelle fibre sintetiche prima della filatura. Il vantaggio è l'elevata durabilità del sistema, ma le limitazioni principali sono legate alla scarsa flessibilità dell'applicazione, e la sostanziale non applicabilità alle fibre di origine naturale.
- b) L'innesto chimico degli additivi sulla superficie della fibra, direttamente o tramite linker. Questo metodo è efficace, produce ottimi effetti permanenti, ma è limitato alle fibre che presentano gruppi reattivi.
- c) Post-trattamento (su fibra e tessuto) con rivestimenti funzionali. Questo metodo è molto flessibile ed è ampiamente indipendente dal tipo di tessuto. Richiede basse quantità di additivo e consente la combinazione di diverse funzionalità.

Valutando i punti di forza e di debolezza di ciascuno dei tre approcci, anche per favorire potenziali future applicazioni industriali, si è deciso di impiegare il sistema di anticontraffazione basato sul post trattamento del materiale tessile. Esso si rivela economico e molto pratico dal punto di vista tecnico, non richiedendo l'acquisto di macchinari specifici per l'applicazione. Ricerche pregresse mostrano che l'applicazione di soluzioni sol-gel colloidali portano alla formazione di matrici inorganiche stabili e a basso impatto tossicologico per la salute umana.

La tecnologia sol-gel

I primi studi relativi alla tecnica sol-gel sono ricondotti al dott. Ebelmen che, nel 1845, realizzò il primo gel di silicio a seguito della lenta idrolisi di un estere dell'acido silicico. Tale studio, tuttavia, rimase confinato nel ristretto ambito scientifico per circa 80 anni, fino agli anni trenta del novecento quando Berger e Geffcken, dell'azienda tedesca Shott, realizzarono il primo rivestimento di ossido di silicio a partire da un alcossido depositato su supporto vetroso. Fu necessario, comunque, attendere ancora diversi decenni (fino alla metà degli anni '70) prima che il metodo sol-gel diventasse oggetto di numerosi studi da parte dell'industria ceramica. In quegli anni diverse tipologie di materiali ceramici furono realizzati con questo approccio sia in ambito industriale che scientifico. A quel periodo risalgono i primi approfonditi studi di ricerca di base riguardanti lo studio dei meccanismi chimici di reazione, delle cinetiche, della reattività, delle strutture dei materiali ottenuti. Lo studio e lo sviluppo di materiali più complessi, appartenenti alla famiglia dei materiali ibridi, ovvero di sistemi compositi misti organici e inorganici è da ricondurre solamente alla metà degli anni '80. L'interesse da parte sia del mondo scientifico che industriale verso questa tecnica nasce dalla versatilità del processo che è in grado di portare alla formazione di materiali vetrosi o ceramici con caratteristiche e proprietà differenti. Essa permette, a partire da un sistema colloidale chiamato "sol" e da una fase solida chiamata "gel", di preparare materiali vetrosi o ceramici sotto diverse forme: polveri con diverse geometrie

(es. di forma sferica), film sottili, fibre ceramiche, membrane inorganiche microporose, aerogel. Questa tecnica coniuga notevoli vantaggi tra i quali, processi a bassa temperatura, controllo della composizione, dell'area superficiale, della porosità e dell'omogeneità dei film da realizzare.

L'inizio delle attività di trasferimento tecnologico da altri settori verso quello tessile riguardante il potenziale utilizzo di sistemi inorganici o ibridi nel settore tessile è assai più recente e risale a circa 15-20 anni fa. Le ragioni del crescente interesse che questi prodotti stanno suscitando nell'ambito della funzionalizzazione dei manufatti tessili, sono numerose:

- ♦ influisce positivamente sulle proprietà meccaniche dei tessuti;
- ♦ i rivestimenti si dimostrano meno disponibili alla proliferazione di agenti microbici,
- ♦ in generale sono stabili ai prodotti chimici ed alla luce (non ingialliscono);
- ♦ ingegnerizzati in maniera opportuna, possiedono elevata trasparenza e aderenza al substrato;
- ♦ permettono di incorporare facilmente additivi di natura organica sotto forma molecole, particelle, polimeri e sostanze biologiche per conferire funzionalità differenti al substrato (Materiali ibridi o OrmoCer);
- ♦ posso fungere da sistemi di immobilizzazione per sistemi attivi come enzimi senza compromettere la funzionalità degli stessi e da idonee strutture per il rilascio controllato di molecole grazie alla possibilità di controllare la porosità del rivestimento;
- ♦ richiedono condizioni di sintesi e processi di applicazione confrontabili con quelli attualmente impiegati in ambito tessile.

2 Definizione dei substrati tessili

Nonostante la versatilità dei rivestimenti sol-gel, l'influenza del substrato sull'aderenza è un fattore di grande rilevanza. Per questa ragione, all'analisi dei substrati per la sperimentazione è stata dedicata particolare attenzione.

In una prima fase di analisi, in collaborazione Morfeus sono stati identificate 3 tipologie di tessuto che potessero essere considerate rappresentative. In particolare sono stati individuate tre diverse composizioni cotone/poliestere/viscosa, sui quali sono state effettuate prove di deposizione per verificare la compatibilità con il trattamento finale. A causa degli assorbimenti molto elevati dei tessuti forniti, tuttavia, per la parte di messa a punto dei rivestimenti si è preferito affiancare un tessuto modello, ed a tal fine è stato scelto un tessuto panama in cotone (100%), di massa areica pari a 330 g/m².

3 Definizione delle proprietà obiettivo

La strategia scelta per la marcatura chimica dei prodotti tessili nell'ambito del progetto, i processi sol-gel, è estremamente versatile e consente di scegliere tra un vasto numero di materie prime di diversa natura, da sali metallici inorganici a composti organici di metalli.

Come detto precedentemente, in aggiunta alla possibilità di modificare chimicamente la struttura del rivestimento, uno dei principali vantaggi dei rivestimenti è la facilità di incorporare sostanze liquide o solide, semplicemente miscelandole con il sol prima della deposizione.

La possibilità, quindi, di creare tessuti multifunzionali, aumenta grandemente la possibilità di ottenere trattamenti dal punto di vista industriale.

Per questa ragione, insieme ai partner di progetto, sono state individuate alcune proprietà obiettivo ,

che consentissero di sfruttare il trattamento, oltre che per l'impiego come sistema di marcatura, anche impartire una serie funzionalizzazioni ai substrati tessili.

In particolare le proprietà di interesse individuate sono state:

- ♦ resistenza alla fiamma;
- ♦ antibattericità;
- ♦ idrorepellenza;
- ♦ oleorepellenza;
- ♦ assorbimento della radiazione UV.

A valle di una prima fase di screening al fine di determinare le condizioni utili in termini di materiali, sostanze, formulati chimici e sistemi di applicazione dei trattamenti su campioni di piccole dimensioni, i trattamenti sviluppati sono state caratterizzati approfonditamente, per avviare uno studio su campioni di maggiori dimensioni, utilizzando apparecchiature utili per l'auspicabile scale-up industriale.

4 Riferimenti

D. Kowalczyk, S. Brzeziński, I. Kamińska, Multifunctional nanocoating finishing of polyester/cotton woven fabric by the sol-gel method, *Text. Res. J.* 88 (2018) 946–956. doi:10.1177/0040517517693979.

M.R. Plutino, C. Colleoni, I. Donelli, G. Freddi, E. Guido, O. Maschi, A. Mezzi, G. Rosace, Sol-gel 3 -glycidoxypolytriethoxysilane finishing on different fabrics: The role of precursor concentration and catalyst on the textile performances and cytotoxic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 506 (2017) 504–517. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.048.

N.I. Vazquez, Z. Gonzalez, B. Ferrari, Y. Castro, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 56 (2017) 139–145. doi:10.1016/j.bsecv.2017.03.002.

S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh, P.K. Mishra, A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods, *Environ. Qual. Manag.* 27 (2018) 31–41. doi:10.1002/tqem.21538.

S. Roos, C. Jönsson, S. Posner, R. Arvidsson, M. Svanström, An inventory framework for inclusion of textile chemicals in life cycle assessment, *Int. J. Life Cycle Assess.* (2018). doi:10.1007/s11367-018-1537-6.

Cluster Tecnologico Nazionale Design, Creatività e Made in Italy

DESIGN NEXT MADE IN ITALY

CTN02_00053



PROGETTO FUNK-ITALY

Progettazione di prodotti 'Made in Italy' funzionalizzati, innovativi e sostenibili

CTN02_00053_10024434

D.4.2 – Precursori sol-gel: report sulla stabilità dei formulati sol-gel

Versione deliverable:	1.0
Data	31/12/2019
Tipo di documento	Report
Stato del documento	Evaso
Autore/i	Lorenza Draghi, Giuseppe Rosace, Claudio Colleoni
Livello di confidenzialità	Riservato

Sommario

<u>Partner</u>	2
1 Sintesi di soluzioni sol-gel ad uso tessile	3
2 Selezione dei precursori ibridi (metallo / semi-metallo) e inorganici.	7
3 Studio della stabilità delle formulazioni sol-gel	8
4 Conclusioni	10

Partner

Ragione sociale	Abbreviazione
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali	INSTM

1 Sintesi di soluzioni sol-gel ad uso tessile

La tecnica sol-gel è una sintesi chimica in soluzione e prevede l'ottenimento di una dispersione colloidale (sol) di dimensioni nanometriche a partire da un idoneo precursore metallo o metallo-organico. A seguito dell'applicazione e del trattamento termico, è possibile ottenere un rivestimento di natura ceramica, eventualmente additivato con altre componenti inorganiche o organiche, direttamente sul materiale tessile (Figura 1).



Figura 1. Schema rappresentativo tecnica sol-gel.

La prima fase di preparazione delle soluzioni sol-gel, consiste nella sintesi delle soluzioni da utilizzare, essa prevede la formazione di soluzioni colloidali, i *sol* appunto, trasparenti e stabili con una dimensione media dei colloidali compresa tra 1 nm e 1 μ m. Tali dispersioni vengono preparate mediante idrolisi (Figura 2) alcalina o acida di precursori metallo e/o metallo-organici (alcossidi metallici) in acqua o in altri solventi organici miscibili con l'acqua (es. etanolo, propanolo, etc.). Tali reazioni avvengono in presenza di acqua e portano alla formazione di un alcossido reattivo chiamato "alcossido idrolizzato" (Figura 2).

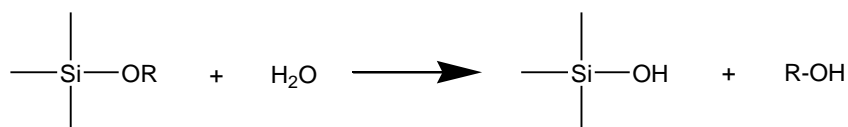


Figura 2. reazione di idrolisi a partire da un generico precursore di silicio.

Questa reazione porta a sua volta alla formazione di alcoli, in quantità e tipologia variabile in funzione del numero di gruppi idrolizzati. La presenza di alcol all'interno della soluzione incrementa la bagnabilità del prodotto sulla fibra, implica un minor tempo di essiccazione e una maggior stabilità in fase di stoccaggio. Qualora fosse necessario, è possibile rimuovere la componente alcolica mediante operazioni di strippaggio. In alternativa, è possibile impiegare per taluni scopi, precursori che non rilasciano gruppi ROH (alcolici) in fase di idrolisi, in particolare, alogenuri metallici/non metallici o sali. Un esempio, è costituito dal composto $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ come precursore dell'ossido di alluminio, oppure TiCl_4 , TiF_4 e solfato di titanio (IV) per la preparazione di sol di biossido di titanio.

All'interno delle soluzioni, si verificano reazioni di condensazione dove due o più molecole di alcossido idrolizzato o meno reagiscono a formare il cosiddetto network inorganico, caratterizzato dai legami NMe/Me-O-NMe/Me (dove con le sigle "NMe" e "Me" si intende il termine "non metallo" e "metallo"). Nel caso specifico, dell'ossido di silicio il legame caratteristico sarà Si-O-Si (Figura 3). Queste reazioni completano il processo sol-gel perché portano alla formazione di strutture complesse di maggiori dimensioni caratterizzate da

catene estese e/o ramificate. Tali strutture, in funzione del grado di reticolazione, portano alla formazione di soluzioni con differente grado di viscosità e formano in determinate condizioni vere e proprie soluzioni viscosse da cui il nome "gel".

Nel caso di sintesi a partire da precursori alcossidici, le reazioni di condensazione possono seguire due differenti vie di reazione:

- ♦ alcolazione;
- ♦ ossolazione.

In entrambi i processi si forma un ponte Me-O-Me, ma ciò che li differenzia è il gruppo uscente. Durante l'alcolazione, due molecole di alcossido, parzialmente idrolizzate, si combinano formando un legame tra i due metalli (o non metalli) con gruppo uscente di tipo alcolico (Figura 3).

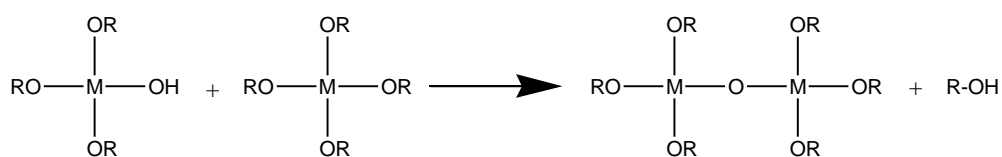


Figura 3. Esempio di reazione di condensazione. Alcolazione.

Nel caso la reazione di condensazione proceda con il processo di "ossolazione" il legame chimico inorganico deriva dalla reazione di due gruppi ossidrilici, formati in precedenza da reazioni di idrolisi. In questo caso, il gruppo uscente non sarà un gruppo alcolico ma una molecola di acqua (Figura 4).

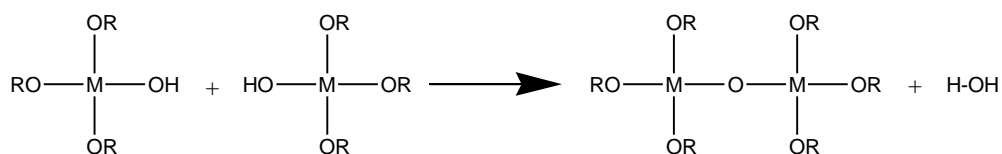


Figura 4. Reazioni di condensazione. Ossolazione.

L'equilibrio delle reazioni di idrolisi e di condensazione determina il grado di polimerizzazione, la grandezza dei colloid e di eventuali strutture più estese (gel).

Le reazioni di condensazione procedono anche quando tali soluzioni sono applicate sui substrati tessili. I colloid si condensano e si aggregano in un network tridimensionale con struttura viscosa, formando uno strato contenente il solvente, chiamato strato di *lyogel*. Le reazioni di reticolazione proseguono e si amplificano a seguito della rimozione del solvente che può essere realizzata a temperatura ambiente o tramite fonti di calore. Al termine di questa fase un film ceramico chiamato xerogel, privo di molecole di solvente e avente una struttura più o meno porosa, si ottiene direttamente sul substrato tessile.

Le caratteristiche del film ottenuto in termini di porosità, densità, proprietà meccaniche sono fortemente influenzate dai parametri di sintesi quali:

- ♦ natura e reattività del precursore;
- ♦ temperatura e tempo di sintesi;
- ♦ solventi utilizzati;

- ♦ concentrazione salina;
- ♦ pH;
- ♦ catalizzatore.

Anche le condizioni del trattamento termico come la temperatura, il tempo, il gradiente di riscaldamento risultano critiche allo scopo di completare la reticolazione della struttura del film. Grazie all'ottimizzazione di queste variabili è possibile aumentare e migliorare l'aderenza e, più in generale, la stabilità del rivestimento ceramico sul supporto tessile.

Se da un lato, la chimica colloidale alla base della tecnica sol-gel può apparire piuttosto "semplice" per le reazioni che la coinvolgono, dall'altro essa risulta, allo stesso tempo, molto complessa a causa dei numerosi fattori che la possono influenzare. Nello sviluppo di queste soluzioni, l'esperienza è la componente chiave per maneggiare al meglio la tecnica e per conseguire i risultati cercati.

Il livello di complessità delle soluzioni sol-gel è, però, differente in funzione delle caratteristiche delle soluzioni colloidali sintetizzate. Per la funzionalizzazione dei tessuti, possono essere impiegate soluzioni ottenute da precursori completamente inorganici, da miscele degli stessi e sistemi più complessi. La letteratura riporta la possibilità di realizzare rivestimenti ceramici a base di silicio, alluminio, titanio, zirconio, zinco, etc. (Figura 5).

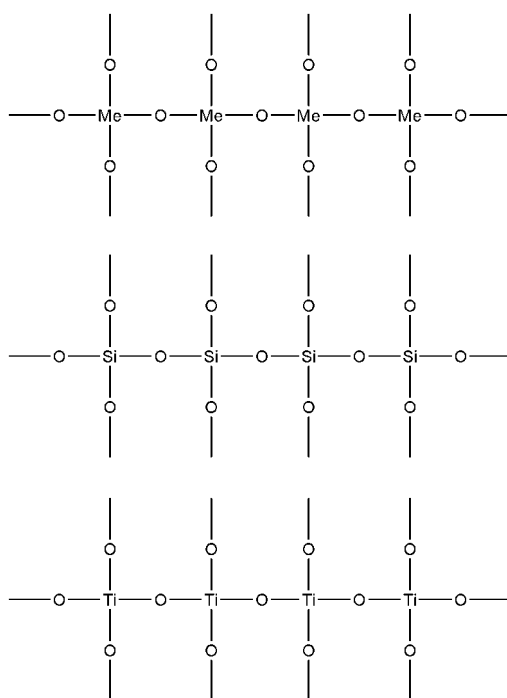


Figura 5. Sol inorganici. Esempio di reticolo generico, a base di silicio e di titanio.

L'incorporazione di sostanze organiche, porta alla realizzazione dei cosiddetti materiali ibridi, dove con il termine ibrido, si indica la presenza in contemporanea di una componente di natura inorganica e di una componente organica. Questi materiali assumono un notevole interesse perché possono presentare funzionalità diverse ed innovative in funzione dell'additivo utilizzato, introducendo, in questo modo, un'ampia gamma di proprietà tessili. Considerando la varietà e la numerosità di molecole organiche a disposizione, risultano

evidenti le potenzialità di un approccio di questo tipo per lo sviluppo e l'applicazione di rivestimenti ceramici per la funzionalizzazione di tessuti.

La letteratura scientifica riporta numerosi esempi per classificare i sistemi organici/inorganici, ma risultano assai complessi e non sempre univoci e di facile interpretazione. Per questo motivo, si propone una classificazione semplificata capace di chiarire in maniera adeguata ma semplice le differenze fra i possibili materiali realizzati. I materiali organici inorganici possono essere suddivisi in due categorie principali:

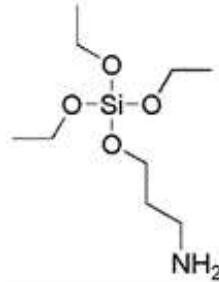
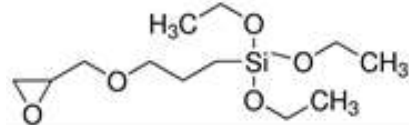
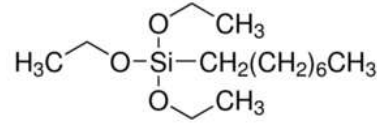
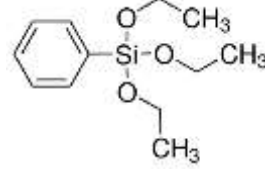
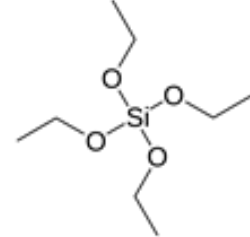
- ♦ nanocompositi organico/inorganico;
- ♦ ibridi organico/inorganico.

Nel film nanocomposito, la componente organica viene inglobata all'interno della matrice inorganica. In questo caso tra il network inorganico e le molecole organiche si instaurano delle interazioni fisiche di tipo debole, tra le quali ponti di idrogeno, forze di London e Van de Waals. Al contrario nel materiale organico/inorganico di tipo ibrido, la componente organica risulta legata in maniera stabile alla matrice inorganica mediante legami forti di tipo covalente. In questo caso, vengono impiegati precursori contenenti un sostituito organico reattivo con formula generica $R_1Si(OR_2)_3$. Grazie a ciò, il precursore è allo stesso tempo in grado di svolgere una duplice funzione: se da un lato è capace di formare un network inorganico attraverso la condensazione dei gruppi silanolo, dall'altro il gruppo sostituito reattivo (R_1) è in grado di legare le molecole organiche additivate. In funzione del gruppo reattivo R_1 e degli additivi impiegati è possibile conferire le proprietà desiderate come idro/oleo repellenza, antifiama e antibatteriche, tra le altre. La scelta nella realizzazione di una tipologia di ibrido piuttosto che l'altra dipende, ovviamente, dalle finalità della funzionalizzazione richiesta. Se il finissaggio proposto si pone l'obiettivo di una solidità prolungata ad esempio, per i tessuti ignifughi, i principi attivi dovranno fissarsi in maniera stabile e duratura con i substrati attraverso legami forti di tipo covalente per garantire una durata maggiore ai cicli di manutenzione. Se, al contrario, l'obiettivo è quello di realizzare un finissaggio destinato a rilasciare la componente organica, questa deve necessariamente essere legata alla matrice inorganica attraverso interazioni di tipo debole che possano permetterne il rilascio secondo la cinetica programmata. In generale, la letteratura scientifica, riporta l'immobilizzazione degli additivi all'interno della matrice inorganica come un sistema efficiente e controllabile poiché sembra possibile controllare le caratteristiche dei rivestimenti, agendo sulla composizione e sulla struttura della matrice, e sulla porosità in particolare.

2 Selezione dei precursori ibridi (metallo / semi-metallo) e inorganici.

Una approfondita attività di screening è stata condotta al fine di selezionare i potenziali precursori con caratteristiche idonee allo sviluppo dei finissaggi obiettivo del progetto. La ricerca ha tenuto in considerazione diversi aspetti, legati alla reattività, alla stabilità, al costo e alle limitazioni imposte dall'applicazione a livello industriale.

Tabella 1. Precursori alcossidici.

Precursore	Sigla	Formula di struttura
Aminopropyltriethoxysilane	APTES	
(3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilane	GPTES	
Octyl triethoxysilane	OTES	
Phenyl triethoxysilane	PTES	
Tetraethyl orthosilicate	TEOS	

L'attività di ricerca ha portato ad individuare i precursori di natura silicea indicati in tabella 1. La scelta di tali precursori è riconducibile a diverse motivazioni:

- ♦ presentano gruppi funzionali adatti all'identificazione con analisi di caratterizzazione non distruttive (es. FT-IR);
- ♦ sono registrati REACH;
- ♦ sono facilmente reperibili sul mercato anche in grandi quantità;

- ♦ hanno prezzi industriali adatti a formulare prodotti chimici con quotazioni in linea con le richieste del settore di utilizzo (tessile);
- ♦ hanno buona adesione/solidità su superfici tessili;
- ♦ sono versatili poiché sono adatti all'utilizzo su diversi polimeri tessili;
- ♦ realizzano rivestimenti trasparenti che non incidono negativamente sull'aspetto dei materiali trattati.

La preparazione dei formulati sol-gel ha previsto, inoltre, l'utilizzo come solventi principali le seguenti sostanze:

- ♦ acqua (H_2O);
- ♦ alcol etilico (EtOH).

L'impiego di tali prodotti è stato valutato in proporzioni variabili con un rapporto acqua:alcol etilico compreso fra 100:0 e 50:50 in presenza di un catalizzatore acido.

3 Studio della stabilità delle formulazioni sol-gel

Una delle caratteristiche richieste ai sol per applicazioni industriali è certamente una buona stabilità, per evitare problemi durante l'applicazione o la stoccaggio, ed in particolare fenomeni di precipitazione, separazione e gelificazione prematura delle formulazioni..

Al fine di avere un quadro generale dei sol e selezionare i più interessanti, la stabilità dei formulati è stata monitorata fino a 3 mesi dalla data di preparazione. Dal punto di vista tecnico una soluzione è stata definita stabile quando:

- ♦ risulta trasparente e senza la presenza di un precipitato;
- ♦ possiede una viscosità sufficiente bassa da permettere l'agevole applicazione del prodotto sul materiale tessile con strumentazione tradizionale.

Al contrario, una soluzione è instabile quando presenza la formazione di un precipitato o possiede una viscosità tale da assumere un aspetto gelatinoso (gel) che non è più utilizzabile per rivestire un tessuto (Figura 1).

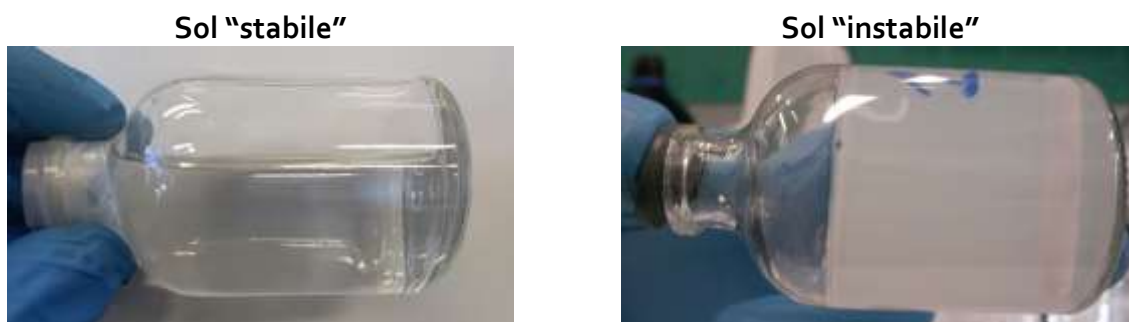


Figura 1. Esempi di sol stabile e instabile tra le formulazioni testate.

Come si può osservare dalla Tabella 2, la stabilità del formulato dipende da diversi fattori:

Tabella 2. Stabilità soluzioni sol-gel nel tempo (in giorni (d), settimane (W) e mesi (M)).

		rapporto Acqua:EtOH	n°	t=1d	T=3d	T=1W	T=1M	T=2M	T=3M
TEOS	0.1	100%	1	✓	✓	✓	✓	✗	✗
		50%-50%	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.3	100%	3	✓	✓	✓	✗	✗	✗
		50%-50%	4	✓	✓	✓	✓	✓	✓
GPTES	0.1	100%	1	✓	✓	✓	✓	✗	✗
		50%-50%	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.3	100%	3	✓	✓	✓	✗	✗	✗
		50%-50%	4	✓	✓	✓	✓	✓	✓
APTES	0.1	100%	1	✓	✓	✓	✓	✓	✗
		50%-50%	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.3	100%	3	✓	✓	✓	✗	✗	✗
		50%-50%	4	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PTES	0.1	100%	1	✓	✗	✗	✗	✗	✗
		50%-50%	2	✓	✓	✓	✗	✗	✗
	0.3	100%	3	✓	✗	✗	✗	✗	✗
		50%-50%	4	✓	✓	✓	✗	✗	✗
TEOS: GPTES	0.1	100%	1	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Analizzando i risultati riportati, si può notare come l'utilizzo di alcol etilico migliori la stabilità del sol anche in presenza di concentrazioni elevate di precursori. Al contrario, l'utilizzo di soluzioni completamente acquose determina una rapida gelificazione delle stesse. Tale effetto può essere ridotto nel tempo impiegando concentrazioni inferiori di precursori silicei.

L'utilizzo combinato di più precursori rende le miscele GPTES:TEOS più stabili permettendo di incrementare lo shelf-life dei formulati almeno a basse concentrazioni. Al contrario, altre miscele (APTES:TEOS; APTES:GPTES) manifestano una maggior instabilità se confrontate con le versioni realizzate con i singoli precursori. In questo caso, probabilmente, la riduzione della stabilità è riconducibile ad un rapido incremento delle reazioni di condensazione con formazione di reticoli tridimensionali di dimensioni via via maggiori fino alla completa gelificazione.

La stabilità delle soluzioni proposte fa riferimento a soluzioni sintetizzate a temperatura ambiente comprese fra i 18 e i 25 °C. La realizzazione di sol a maggior temperatura porta ad una accelerazione delle reazioni di condensazione con la conseguente diminuzione della stabilità.

La sintesi di formulazioni sol-gel richiede mediamente un tempo di preparazione ottimale compreso fra le 8 e le 24 ore in funzione del prodotto da preparare.

Valutando nel complesso i formulati proposti è possibile individuare due differenti tipologie di prodotti, da un lato di facile applicazione industriale e dall'altro poco utilizzabili industrialmente. Nel primo caso, la preparazione di formulazioni stabili con shelf-life

nell'ordine di 3-4 mesi permette di ipotizzare la preparazione del finissaggio anticontraffazione da parte un'azienda chimica capace di fornire il prodotto all'azienda di trattamento. Nel secondo, essendo la stabilità della formulazione limitata, si rende necessaria la sintesi del formulato a "bordo macchina" da parte dall'aziende di trattamento dei tessuti. Tale opzione, però, è di scarsa applicabilità, dal momento che l'esecuzione richiede approfondite conoscenze chimiche specifiche e numerose accortezze.

I sol stabili, al contrario, una volta applicati ai substrati tessili, devono portare alla formazione di rivestimenti trasparenti che non devono influire sull'aspetto visivo.

L'idoneità di film ottenuti è confermata dalle immagini riportate nella Figura 2 che mostrano l'aspetto di un film preparato a partire da una soluzione di TEOS e da una soluzione di GPTMS ((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane) ed applicato su un vetrino da microscopia.

Come si può facilmente osservare, le caratteristiche del film dipendono dalla natura del precursore impiegato e di conseguenza dalla sua struttura chimica.

Nel caso del TEOS si osservano numerose fratture, indice di un rivestimento duro ma fragile, mentre nel caso del GPTMS, la natura ibrida del precursore determina la formazione di un rivestimento più flessibile, meno fragile e più deformabile come evidenziato dalla mancanza di fratture visibili.

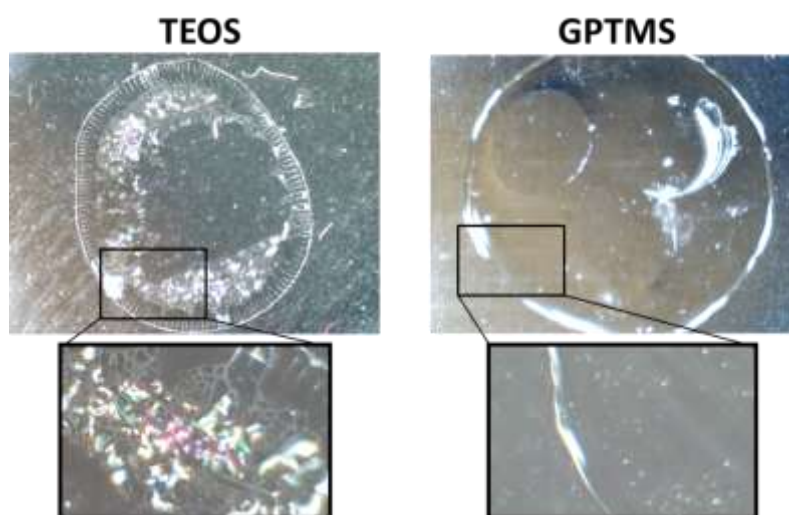


Figura 2. Aspetto xerogel depositati su vetrino da microscopia (TEOS e GPTMS).

La scelta della natura dei precursori impiegati determina infatti anche la fragilità o la flessibilità dei rivestimenti e, quindi, al fine di proporre un materiale con le caratteristiche desiderate è necessario valutare con attenzione i rapporti tra i precursori.

4 Conclusioni

A valle del processo di selezione dei precursori impiegati e dei loro rapporti effettuata, è stato possibile ottenere formulazioni capaci di produrre rivestimenti trasparenti con diverso grado di flessibilità, caratteristica fondamentale per l'applicazione sul substrato tessile.

Valutando nel complesso la stabilità dei formulati studiati, principale obiettivo di questa fase del lavoro, è stato possibile individuare formulazioni stabili con shelf-life superiore ai 3-4 mesi, che possono essere compatibili con la preparazione del finissaggio da parte un'azienda chimica specializzata e alla fornitura del prodotto all'azienda di trattamento.

Cluster Tecnologico Nazionale Design, Creatività e Made in Italy

DESIGN NEXT MADE IN ITALY

CTN02_00053



PROGETTO FUNK-ITALY

Progettazione di prodotti 'Made in Italy' funzionalizzati, innovativi e sostenibili

CTN02_00053_10024434

D.4.3 – Ottimizzazione del processo di applicazione sol-gel per ciascun substrato tessile

Versione deliverable:	1.0
Data	31/12/2019
Tipo di documento	Report
Stato del documento	Evaso
Autore/i	Lorenza Draghi, Giuseppe Rosace, Claudio Colleoni
Livello di confidenzialità	Riservato

Sommario

Partner	2
1 Metodi	3
2 Risultati	3

Partner

Ragione sociale	Abbreviazione
Lanificio Faliero Sarti	Sarti
G&P Next S.r.l. (Peuterey)	G&P Next
Morfeus S.p.A.	Morfeus
OTIR2020, Tuscany Fashion Cluster - NextTechnology Tecnotessile S.r.l.	OTIR2020-TFC
COSMOB S.p.A.	COSMOB
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali	INSTM

Ottimizzazione del processo di applicazione sol-gel per ciascun substrato tessile

1 Metodi

Prima di procedere alla applicazione del rivestimento, i tessuti scelti per le prove sono stati preventivamente lavati per eliminare eventuali contaminazioni e residui di lavorazione potenzialmente presenti sul tessuto greggio.

I lavaggi sono stati condotti in una macchina dedicata (SDL Atlas, 3934 Airway Drive Rock Hill, SC 29732-9200), secondo la seguente procedura:

- ♦ 1° lavaggio con sapone di marsiglia, temperatura 60°C, programma normale, doppio risciacquo;
- ♦ 2° lavaggio con naftalensolfonato, temperatura 60°C, programma normale, doppio risciacquo
- ♦ 3° lavaggio (finale) senza detergente, temperatura 60°C, programma normale, doppio risciacquo.

I tessuti greggi così lavati sono stati stoccati in armadio condizionato a temperatura ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidità controllata ($65 \pm 4\%$) per 24 ore prima di procedere all'applicazione dei sol.

Per individuare il metodo migliore di deposizione del sol, sono stati confrontati i sistemi elencati, di cui sono riportati anche i principali vantaggi e svantaggi:

- ♦ **Dip coating** - Vantaggi: prolungato tempo di contatto fra substrato e soluzione, ottima distribuzione del prodotto se il materiale è ben preparato. Svantaggi: grandi quantità di prodotto richieste e dimensioni degli impianti molto grandi. Sistema poco diffuso nell'ambito industriale tessile per i due motivi precedentemente esposti;
- ♦ **Spray** - Vantaggi: ridotti volumi di prodotto applicato. Svantaggi: materiale da trattare deve essere ben preparato (in termini di omogeneità ed idrofilia). Processo molto delicato che necessita di uno specifico know-how al fine di garantire la corretta distribuzione del prodotto sulla superficie del materiale;
- ♦ **Impregnazione** - Vantaggi: distribuzione omogenea dei prodotti sui tessuti, ripetibilità, velocità, processo largamente consolidato in ambito tessile, ridotti volumi di prodotto applicato, eliminazione eccesso bagno.

A valle dell'impregnazione, il trattamento termico è stato condotto impiegando un forno ventilato convenzionale. Il tessuto è stato ancorato ad un supporto metallico per mantenerlo in tensione ed asciugato per 20 minuti a 80°C o per 10 minuti a 90°C. Successivamente, si è proceduto con la polimerizzazione per 4 minuti a 170°C o per 2 minuti a 180°C.

Al termine del processo di applicazione, il tessuto finito è stato condizionato per 48 ore prima di essere testato con i test selezionati per ogni tipo di funzionalizzazione.

Sistema di applicazione.

Dopo una prima fase di valutazione che ha previsto l'applicazione dei formulati con tutte e tre le tecniche proposte, per verificarne l'idoneità, si è deciso di impiegare in maniera principale il sistema ad impregnazione per i vantaggi esposti.

I metodi "dip-coating" e "spray", infatti, non si sono dimostrate ideali per l'applicazione dei sol sui tessuti in esame. Nel caso del rivestimento ottenuto tramite dip-coating, il materiale tessile è risultato profondamente alterato in termini di mano, risultata molto rigida rispetto alle caratteristiche iniziali. Tale considerazione, unita al fatto che l'esecuzione pratica è svantaggiosa a livello industriale (il tempo di asciugatura è infatti significativamente più lungo), ha suggerito di escludere il dip-coating dalle tecniche di applicazione. Per quanto riguarda l'applicazione spray, nonostante la possibilità di poter dosare meglio la quantità di materiale depositato, questa ha mostrato una insufficiente uniformità nelle condizioni sperimentali, che avrebbe influenzato negativamente la successiva fase di caratterizzazione.

Per queste ragioni, i sol per la fase di caratterizzazione sono stati applicati solo tramite impregnazione al fine di garantire la distribuzione omogenea del prodotto su tutta la larghezza del provino. L'operazione di impregnazione e spremitura del bagno è stata eseguita tre volte prima di procedere al successivo trattamento termico.

Pressione di spremitura.

Nella deposizione per impregnazione, la pressione esercitata dai cilindri di spremitura induce una variazione importante in termini di prodotto depositato sui materiali. Per aderire alle procedure normalmente attuate a livello di produzione industriale, la pressione di spremitura è stata impostata in maniera da ottenere un valore di assorbimento del bagno (wet-pick-up) compresi fra il 65%-85%.

Tempo e temperatura di polimerizzazione

Le condizioni del trattamento termico come la temperatura, il tempo, il gradiente di riscaldamento risultano critiche allo scopo di completare la reticolazione della struttura del film depositato. Per tale ragione, a seguito dell'applicazione delle soluzioni sui tessuti oggetto della sperimentazione, il trattamento termico è stato condotto utilizzando un forno ventilato alle condizioni indicate nella parte di materiali.

Tali combinazioni di valori sono state scelte sulla base dei cicli termici normalmente impiegati nella produzione industriale, verificando una opzione più breve a temperatura più alta ed una leggermente più lunga a temperatura più bassa.

Nel caso del trattamento più breve a più alta temperatura, sfortunatamente, al termine del processo tutti i campioni testati sono risultati ingialliti e con un aspetto più rigido rispetto a quanto ottenuto a temperatura più bassa, per la quale l'applicazione dei sol non ha mostrato una variazione significativa del colore dei materiali tessili.



PROGETTO FUNK-ITALY

Progettazione di prodotti 'Made in Italy' funzionalizzati, innovativi e sostenibili

CTN02_00053_10024434

D.4.3 – Metodi per riconoscere i markers selettivi.

Caratterizzazione e valutazione delle performance dei tessuti (trattati e non trattati in scala di laboratorio); Caratterizzazione e valutazione delle performance dei tessuti (trattati e non trattati in scala di pilota / semi-industriale)

Versione deliverable:	1.0
Data	31/12/2019
Tipo di documento	Report
Stato del documento	Evaso
Autore/i	Lorenza Draghi, Giuseppe Rosace, Claudio Colleoni
Livello di confidenzialità	Riservato

Sommario

<u>Partner</u>	2
1 METODI PER RICONOSCERE I MARKERS SELETTIVI	3
2 CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DEI TESSUTI	5
3 CONCLUSIONI	13
4 RIFERIMENTI NORMATIVI	14

Partner

Ragione sociale	Abbreviazione
Lanificio Faliero Sarti	Sarti
G&P Next S.r.l. (Peuterey)	G&P Next
Morfeus S.p.A.	Morfeus
OTIR2020, Tuscany Fashion Cluster - NextTechnology Tecnotessile S.r.l.	OTIR2020-TFC
COSMOB S.p.A.	COSMOB
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali	INSTM

1 METODI PER RICONOSCERE I MARKERS SELETTIVI

1.1 Introduzione

Come tecnica di rilevazione della marcatura chimica anticontraffazione, si è scelto di valutare in modo particolare la spettrofotometria infrarossa spettroscopia (FT-IR).

In tal senso, l'FT-IR si rivela una tecnica adatta alla rilevazione di gruppi funzionali presenti su un substrato anche a basse concentrazioni che possa anche rispondere alle esigenze industriali quali:

- ♦ velocità nell'esecuzione del test;
- ♦ ripetibilità della misura;
- ♦ affidabilità del sistema di rilevazione;
- ♦ non distruttività;
- ♦ facilità di interpretazione dei risultati;
- ♦ costo ridotto.

Confrontando i punti di forza e di debolezza della tecnica FT-IR con altre tecniche di analisi presenti sul mercato si è deciso per la spettrofotometria infrarossa in quanto un eccellente compromesso tra le diverse esigenze.

I sol a base di silicio messi a punto nelle fasi precedenti del lavoro, utilizzano differenti precursori proprio al fine di effettuare una marcatura chimica dei substrati tessili e verificare la possibilità di sviluppare un finissaggio anticontraffazione rilevabile mediante tale tecnica.

Gli spettri ATR FT-IR dei tessuti di cotone prima e dopo la deposizione di sol ottenuti da precursori inorganici, ibrido con gruppo reattivo e con gruppo funzionale non reattivo a catena alifatica sono riportati nella Figura 1.

Confrontando gli spettri dei tessuti trattati con quello del tessuto di cotone tal quale è possibile individuare i picchi caratteristici del sol depositato.

Le bande osservabili negli intervalli $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, $2980\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, $1435\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$, sono infatti riconducibili rispettivamente: allo stretching del legame ad idrogeno O-H, allo stretching del legame C-H e al wagging del C-H e caratteristici della cellulosa, sono rimaste sostanzialmente invariate tranne che per gli spettri dei tessuti trattati con GPTES e OTES.

Per i tessuti trattati con i sol preparati a partire da questi ultimi due precursori, si osserva un aumento di intensità della banda a circa 2850 cm^{-1} dovuta alla presenza di legame $\text{C(CH}_2\text{)}$ riscontrabile all'interno della molecola dei precursori. Tale variazione è maggiormente riscontrabile per i tessuti trattati con OTES grazie alla catena alifatica con lunghezza C8. Inoltre, la deposizione di un sottile film di silicio sulla superficie delle fibre di cotone è fortemente evidenziato da un significativo incremento di intensità nella regione spettrale a circa 1300 cm^{-1} . Le bande caratteristiche, riconducibili alla formazione del rivestimento ceramico, sono confermate dalla presenza a circa 1200 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e 800 cm^{-1} rispettivamente allo stretching Si-O, allo stretching Si-OH e allo stretching simmetrico Si-O-Si. In particolare, è interessante notare come nella regione intorno a 800 cm^{-1} compaiano nuove bande non presenti nello spettro del substrato non trattato. In aggiunta si nota che, pur essendo riconducibile alla formazione del network inorganico di ossido di silicio, la forma e l'intensità delle bande presenti in questa regione sono differenti da precursore a precursore. Questa informazione permette di ipotizzare la possibilità di marcare il tessuto riconoscendo la soluzione sol-gel di origine non solo dalla banda caratteristica del gruppo

funzionale del precursore ma anche dal segnale della banda della matrice Si-O-Si. L'evidenza della deposizione di un rivestimento ceramico, preparato da un precursore caratterizzato dalla presenza di un gruppo amminico (APTES), è mostrato dalla presenza di un nuovo picco a 1560 cm^{-1} che non è presente né nel substrato non trattato né in nessun altro rivestimento depositato.

La letteratura scientifica, riporta anche la caratteristica banda di un rivestimento ceramico, a circa 1020 cm^{-1} , tuttavia, pur osservando un incremento dell'intensità del segnale essa appare sovrapposta alla banda larga compresa tra 1050 e 980 cm^{-1} tipica della cellulosa.

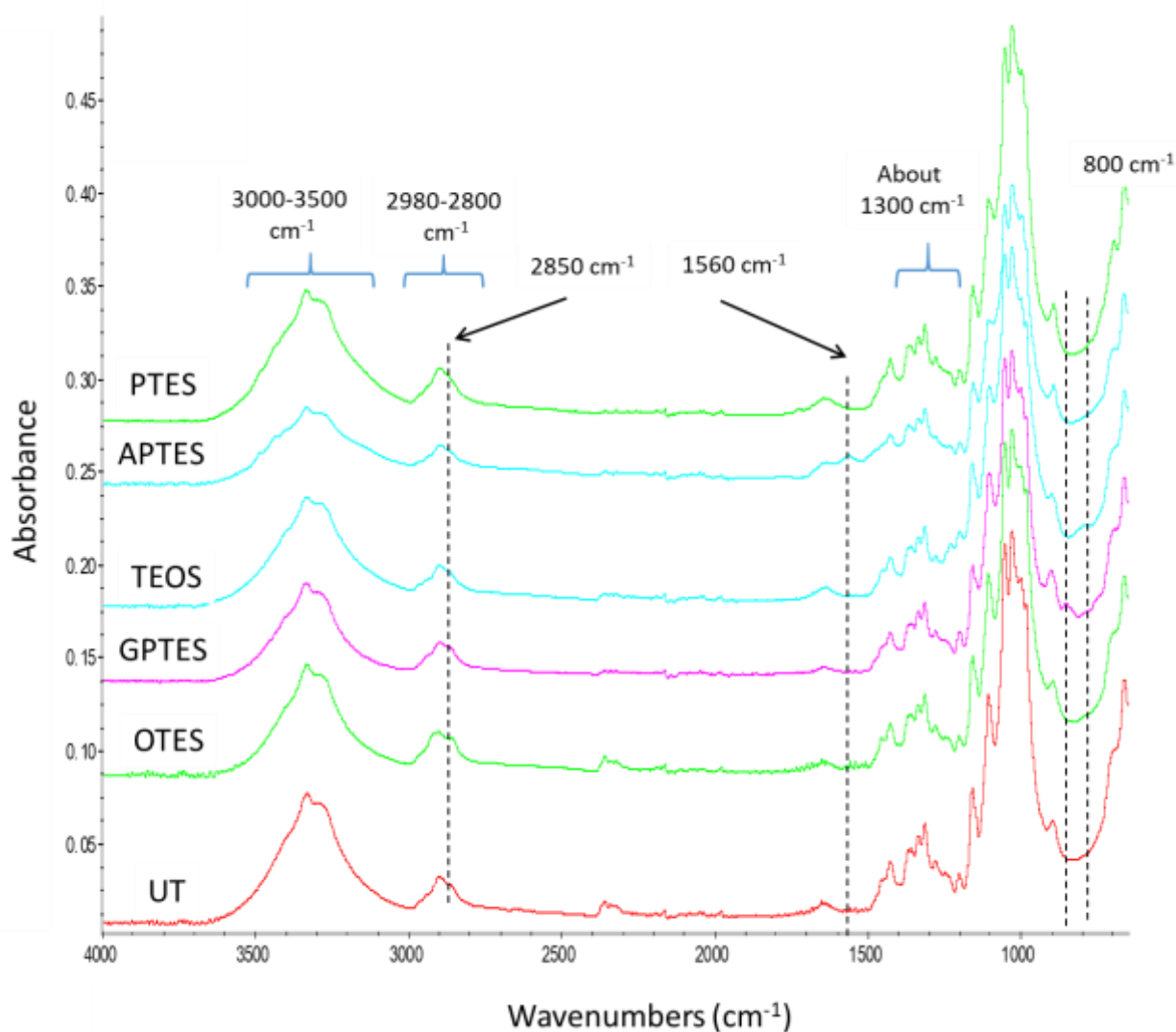


Figura 1. Spetti ATR-IR del tessuto non trattato (UT) e dei tessuti trattati con soluzioni sol-gel a base di APTES, GPTES, OTES, TEOS, e PTES.

2 CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DEI TESSUTI

2.1.1.1 Test antifiama

La letteratura riporta che la tecnica sol-gel può essere potenzialmente interessante per conferire resistenza alla fiamma nell'ambito tessile, in particolare, su substrati di cotone. L'interesse verso questi trattamenti risiede nella caratteristica intrinseca dei film ceramici di formare una struttura inerte sulla superficie del polimero. In questo modo il rivestimento ceramico agisce sulla soppressione del processo di combustione con un triplice effetto agendo sia in fase condensata che gassosa. Tale funzionalizzazione è in grado di:

- ♦ formare una barriera termica che limita la propagazione del calore sfavorendo le condizioni ideali per l'innesco della fiamma;
- ♦ favorire la formazione di uno strato denso poco poroso e con basso indice di diffusione dell'ossigeno in grado di limitare il contatto tra combustibile e comburente infine;
- ♦ portare alla formazione di acqua a seguito dell'eventuale condensazione di gruppi silanolo non ancora reagiti con vantaggi sia in fase condensata che gassosa.

Nelle prove realizzate, al fine di migliorare l'efficacia di questi rivestimenti, sono stati additivati composti a base azotata e a base fosforo per favorire la disidratazione della cellulosa e la formazione di char. Lo studio ha previsto la valutazione del comportamento al fuoco di un sistema sol-gel formato dalla miscela di TEOS e GPTES (rapporto 50%:50%, concentrazione di silicio totale pari a 0,15M) in soluzione acquosa, seguito dalla valutazione di un sistema ibrido più complesso formato dalla combinazione del precedente sol-gel con un additivo a base di fosforo (in concentrazione 300g/L). Il comportamento alla fiamma dei campioni trattati è stato valutato impiegando un test alla fiamma di tipo verticale che prevede di posizionare la fiamma all'estremità inferiore del provino (in posizione verticale) per dieci secondi.

Come mostrato in Figura 2, il tessuto di cotone non trattato brucia completamente fino al completo esaurimento del materiale stesso. Confrontando il campione di tessuto non trattato con i campioni trattati con sol di singoli precursori si osserva una sostanziale differenza soprattutto per quanto riguarda le immagini a combustione esaurita. Le soluzioni applicate forniscono un effetto classificabile come ritardante di fiamma senza però dare luogo all'autoestinguenza del materiale. Al termine del test appare evidente la presenza di una struttura carboniosa/ceramica per i campioni trattati con la miscela di TEOS/GPTES.

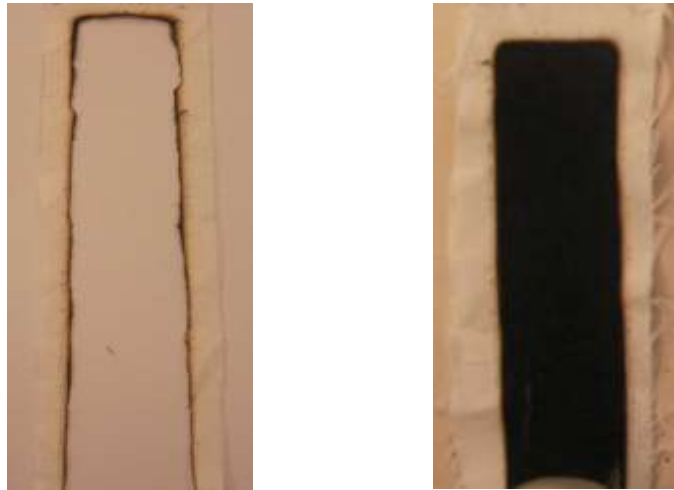


Figura 2. Test antifiamma. Tessuto non trattato (a sinistra) e trattato con sol antifiamma

L'aggiunta di un additivo a base di fosforo permette di ottenere un tessuto autoestinguente in grado di spegnersi non appena viene rimossa la fonte di calore. Il tessuto si dimostra efficace alla fiamma superando con un ottimo risultato il test realizzato (Figura 3). Tuttavia, il rivestimento ottenuto non si è solido ai lavaggi. Già dopo un solo ciclo di lavaggio il tessuto perde la sua capacità autoestinguente pur manifestando un certo residuo carbonioso.

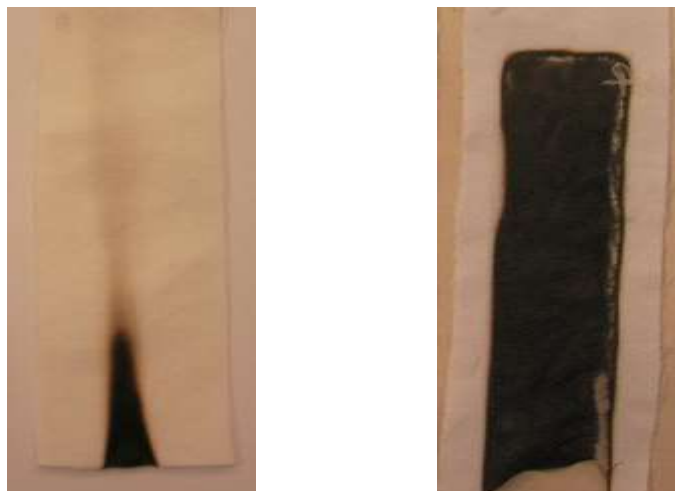


Figura 3. Test antifiamma. Tessuto trattato con soluzione sol-gel additivate con prodotto a base di fosforo non lavato (a sinistra) e dopo lavaggio

2.1.1.2 Test idro/oleo repellenza

Finissaggi in grado di conferire al tessuto la capacità di respingere acqua, olio e sporco secco sono importanti in qualsiasi tipo di applicazione tessile, sia nell'abbigliamento che nei tessuti tecnici. Il finissaggio idrorepellente repellente viene impiegato per respingere esclusivamente l'acqua: le gocce non devono diffondersi all'interno della superficie del tessuto e quindi non devono bagnarlo, esse devono rimanere in superficie e scivolare via facilmente. Mentre un finissaggio oleo-repellente deve anche prevenire il bagnarsi del tessuto da parte di fluidi a bassa tensione superficiale come i composti oleosi. Come noto, l'applicazione di prodotti fluorurati è necessaria qualora si voglia realizzare un materiale tessile con idro/oleo repellenti mentre è possibile realizzare finissaggi solo idrorepellenti impiegando principi attivi a catena alchilica. L'utilizzo di sistemi sol-gel si dimostra interessante anche per la realizzazione di tessuti con spiccate proprietà di idrorepellenza, ma anche di oleorepellenza. Le fibre e i tessuti possono essere resi repellenti all'acqua, agli oli e, in generale, allo sporco rivestendo i materiali con nanosol di silice additivati con composti fluorurati o contenenti catene alchiliche. Lo svantaggio nell'utilizzo della tecnica sol-gel per la realizzazione di questa tipologia di finissaggi risiede nell'alto costo di alcune materie prima a base fluoro che, pur essendo impiegate in concentrazioni relativamente basse, è compreso tra i 500 e 1000 €/kg anche per sostanze di grado industriale. Per la realizzazione di finissaggi idrorepellenti è possibile impiegare precursori caratterizzati dalla presenza di una catena alifatica con costi competitivi dal punto di vista industriale. Al fine di venir incontro alle esigenze industriali si è deciso di valutare prodotti sol-gel sia idrorepellenti (senza fluoro) che oleorepellenti a base fluorurata.

L'idrorepellenza dei materiali è stata valutata tramite tempo di assorbimento goccia (codice: **TAG**) e test con miscele idroalcoliche a diversa tensione superficiale (water test, Schotchgard 3M, codice: **TIW**);

L'oleorepellenza dei materiali è stata valutata test con miscele di idrocarburi a diversa tensione superficiale (oil test, Schotchgard 3M; codice: **TO**);

Per l'idrorepellenza, la prima valutazione consiste nel depositare delicatamente sulla superficie del materiale una goccia di acqua distillata misurando il tempo richiesto per il suo assorbimento. Qualora la goccia non venga assorbita entro 5 minuti, la prova è considerata conclusa. Maggiore è il tempo di assorbimento, maggiore è la repellenza del materiale e migliore è la performance del rivestimento. Il secondo test, consiste nell'impiegare 8 diverse miscele idroalcoliche con diversi rapporti acqua alcol isopropilico (secondo quanto riportato nella Tabella 1).

All'aumentare della quantità di alcol isopropilico diminuisce la tensione superficiale della soluzione e quindi aumenta la capacità della stessa di bagnare la superficie. Maggiore è il valore associato alla prova migliori sono le performance del materiale.

Tabella 1. Composizione miscele idroalcoliche.

Valore	Miscela
1	Acqua 98%, Alcol 2%
2	Acqua 95%, Alcol 5%
3	Acqua 90%, Alcol 10%
4	Acqua 80%, Alcol 20%
5	Acqua 70%, Alcol 30%
6	Acqua 60%, Alcol 40%
7	Acqua 50%, Alcol 50%
8	Acqua 40%, Alcol 60%

Un test analogo a quello precedente ma realizzato impiegando sostanze diverse è stato eseguito per valutare la oleorepellenza dei substrati. In questo test, anziché impiegare miscele idroalcoliche sono stati utilizzati oli a differente capacità bagnante. Anche in questo caso la scala di valutazione va da 1 a 8, dove 1 è il risultato peggiore e 8 il risultato migliore. Dal punto di vista delle attività sperimentali, per quanto riguarda lo sviluppo di un finissaggio sol-gel idrorepellente, si è deciso di valutare l'impiego di diversi precursori, inorganici, ibridi e con catena alifatica lunga. A causa della bassa solubilità dei precursori di natura silicea è stato necessario impiegare nella formulazione dei finissaggi idrorepellenti una miscela di acqua:alcol etilico pari a 50%:50% in volume. I tessuti trattati con i formulati sol-gel idrorepellente, non modificano in maniera sensibile, la colorazione dei substrati grazie alla deposizione di rivestimenti sottili e trasparenti.

I risultati ottenuti in termini di idro e oleorepellenza sono riassunti nella Tabella 2.

Tabella 2. Bagnabilità dei materiali tessili. Test: tempo assorbimento, idrorepellenza e oleo repellenza per tessuto non trattato (NT) e tessuti trattati con sol da diversi precursori.

	Silicio [M]	Tempo assorbimento [s]	test TIW	test TO
NT	0	0	0	0
TEOS	0.15	>600	3	0
GPTES	0.15	10	0	0
OCTEO	0.15	250	2	0

Tabella 3. Finissaggio idro/oleo repellente. Test: tempo assorbimento, idrorepellenza e oleo repellenza secondo test Schotchgard 3M per tessuto non trattato e tessuti trattati

	Conc. silicio [M]	Tempo assorbimento [s]	test TIW	Test TO
NT	0	0	0	0
Si-F	0,15	>600	5	4

2.1.1.3 Valutazione delle proprietà antimicrobiche

La valutazione dell'attività antibatterica da parte del rivestimento sviluppato è stata misurata attraverso il metodo denominato "Lactate test" (Melliand International 3 (2007) 255).

Si tratta di un test qualitativo per una valutazione di tipo visivo (aree degradate per la presenza eventuale di muffe, lieviti, batteri) ed olfattivo (emanazione cattivi odori). La procedura per l'attuazione del test prevede che i campioni (trattati e non trattati) siano messi a contatto con un volume di latte (contenente 3.5% di grassi) proporzionale alla massa dello stesso substrato e, quindi sigillati in appositi contenitori trasparenti. In tale configurazione, i materiali sono lasciati in incubazione alla temperatura di 37°C e monitorati dopo 24, 48 e 72 ore.

Per il progetto si è programmato di far valutare i risultati ad un panel di 5 persone, avendo fissato le seguenti scale valutative:

a) Scala di valutazione dell'odore:

- 5: non percezione di odore
- 4: debole percezione di odore di latte
- 3: percezione di odore di latte
- 2: forte percezione di odore di latte
- 1: forte e sgradevole percezione di odore di latte

b) Scala di valutazione dell'aspetto visivo:

- I (Idoneo): assenza di macchie o alterazioni del colore;
- PI (Parzialmente idoneo): presenza sporadica di macchie, prevalentemente di colore bianco;
- NI (Non Idoneo): alterazione estesa del colore.

I prodotti commerciali impiegano speciali fibre che incorporano biocidi organici come il controverso triclosano, biguanidi oppure sono rivestiti con prodotti a base di argento colloidale o chitosano. Nonostante una tale ventaglia di possibilità, la ricerca è sempre attiva nello sviluppo di nuove soluzioni da applicare ai materiali con l'obiettivo di conferire le proprietà desiderate mantenendo inalterate le caratteristiche proprie del materiale. Per questo motivo, si è deciso di verificare l'efficacia di un sistema di ultima generazione riportato sulla letteratura scientifica e basato su un derivato dallo zinco.

L'applicazione di questo sistema può portare alla formazione di rivestimento bioattivo con un buon grado di immobilizzazione grazie alla formazione di un rivestimento ceramico ibrido. Tale condizione offre una protezione antimicrobica di lungo termine ed evita il trasferimento di sostanze biocide verso le cellule dell'utilizzatore con un meccanismo di azione che inibisce la crescita batterica per effetto oligodinamico già per concentrazioni estremamente basse.

Il sol antibatterico è stato preparato a partire da due soluzioni distinte successivamente miscelate. La sintesi è stata realizzata preparando una soluzione sol-gel di GPTES:TEOS con rapporto molare 50%:50% e con una concentrazione totale di silicio pari a 0,2M. In un altro contenitore, è stata preparata una soluzione di zinco acetato (20 g/L) solubilizzando il principio attivo in una soluzione acquosa a pH 9. Le due soluzioni così preparate sono state

miscelate ottenendo le seguenti concentrazioni finali: GPTES:TEOS 0,1M e zinco acetato 40 g/L.

I risultati del *lactate test* sono mostrati nella Tabella 4.

Tabella 4. Finissaggio antibatterico. Test: valutazione visiva ed olfattiva per diversi tempi di incubazione.

	Conc. ZnAcetato	Concentrazione Sol-gel (SG)	Aspetto olfattivo			Aspetto visivo		
			24 ore	48 ore	72 ore	24 ore	48 ore	72 ore
NT			2	1	1	PI	PI	NI
Zn	2%	0.1M	5	5	4	I	I	I

2.1.1.4 Valutazione della capacità di assorbimento UV

Le soluzioni colloidali possono essere utilizzate anche per produrre rivestimenti protettivi nei confronti delle radiazioni ultraviolette. A tal fine, si è deciso di valutare il comportamento dei tessuti trattati con soluzioni sol-gel a base di fenil-trietossisilano (PTES) e di composti inorganici a base di ossido di zinco. In quest'ultimo caso, si vuole sfruttare la proprietà dell'ossido di zinco di comportarsi come un semiconduttore quando colpita da una radiazione energetica di opportuna energia.

Per queste valutazioni, i formulati base preparati ed applicati sono stati:

- ♦ sol PTES (0.15M);
- ♦ sol GPTES:TEOS rapporto 50%:50% concentrazione totale 0.15M in presenza di zinco acetato 10 g/L.

I campioni tessili sono stati trattati con le seguenti combinazioni:

- ♦ A: sol-gel PTES (0.15M)
- ♦ B: sol-gel PTES (0.15M) + GPTES (0.15M)
- ♦ C: sol-gel PTES (0.15M) + GPTES:TEOS (rapporto 50%:50% concentrazione totale 0.15M)
- ♦ D: sol-gel PTES (0.15M) + zinco acetato (10 g/L)
- ♦ E: sol-gel PTES (0.15M) + GPTES (0.15M) + zinco acetato (10 g/L)
- ♦ F: sol-gel PTES (0.15M) + GPTES:TEOS (rapporto 50%:50% concentrazione totale 0.15M) + zinco acetato (10 g/L)

I risultati ottenuti in termini di capacità di filtrare le radiazioni ultraviolette da parte dei campioni trattati, sono stati valutati acquisendo gli spettri di riflettanza tra 200 e 800 nm, attraverso uno spettrofotometro UV-Vis (Thermo- Nicolet Evolution 500, provvisto di sfera di integrazione), riportati in Figura 4.

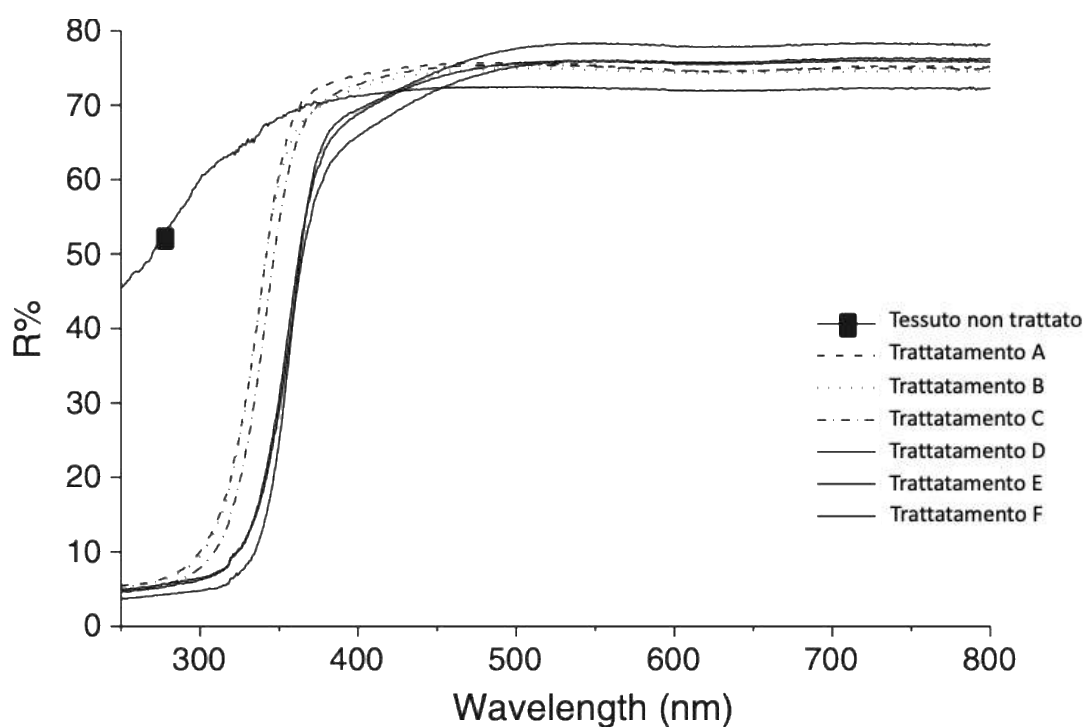


Figura 4. Spettri di riflettanza diffusa tessuti trattati.

Rispetto al cotone non trattato, tutti i trattamenti sono in grado di filtrare buona parte delle radiazioni ultraviolette a partire da 380 nm. I finissaggi contenenti Zinco acetato manifestano le proprietà migliori. Particolarmente interessante risulta quanto osservato al di sotto dei 330-350 nm. Come mostrato in Figura 4, in quella finestra spettrale, tutti i film depositati riescono a filtrare le radiazioni, proponendosi come efficace schermo rispetto alle radiazioni ultraviolette naturali, ma anche da fonti artificiali in campo industriale.

3 CONCLUSIONI

Valutando nel complesso i risultati ottenuti, si può affermare che l'utilizzo di un marcatore sol-gel applicato si dimostra adatto per riconoscere substrati morfologicamente identici grazie all'uso della spettroscopia FT-IR.

L'applicazione di tali finissaggi determina una modifica dello spettro caratteristico nella regione chiamata "finger print" con l'aumento o l'insorgenza di bande caratteristiche tipiche del rivestimento sol-gel, ma non del substrato non trattato. Di conseguenza, è possibile discriminare un materiale trattato da uno non trattato, grazie alla presenza delle bande caratteristiche della matrice inorganica, differenziata anche per singolo precursore, ma anche dalla presenza di gruppi funzionali, reattivi e non, presenti nei precursori selezionati. Con una scelta appropriata delle molecole da innestare, è possibile creare un sistema anticontraffazione modulabile in termini rilevabilità. Grazie alle attività di ricerca è stato possibile raggiungere un adeguato livello di riconoscibilità dei substrati trattati in taluni casi già a concentrazioni sol-gel intorno allo $0,1$ M dimostrando che una quantità limitata di precursore sol-gel può essere utilizzata solo per fornire un nuovo picco nello spettro FT-IR dopo l'innesto. A questo bisogna aggiungere che, grazie alla facilità con cui altre sostanze possono essere inserite nel rivestimento ancorché tramite interazioni deboli, la gamma di personalizzazioni dello spettro è virtualmente infinita.

Oltre all'efficacia per la marcatura, è anche importante sottolineare che, alle condizioni impiegate è stato possibile realizzare un finissaggio senza variazioni apprezzabili per quanto riguarda la mano del tessuto, stando alla valutazione effettuata di un panel di 5 persone.

Infine, ma non meno importante, i sol preparati hanno dimostrato una buona efficacia in termini di tutte le altre proprietà testate. I risultati ottenuti, dimostrano la grande versatilità dei trattamenti e la possibilità di preparare rivestimenti realmente multifunzionali con piccole modifiche della composizione, anche in questo caso virtualmente illimitate, ad ulteriore supporto della applicabilità industriale di questa strategia di finissaggio.

4 RIFERIMENTI NORMATIVI

Norma: UNI EN ISO 6940:2004

Titolo: Tessili - Comportamento al fuoco - Determinazione della facilità di accensione di provette orientate verticalmente.

La norma specifica un metodo per la misurazione del tempo di propagazione della fiamma di materiali tessili e prodotti industriali orientati verticalmente sotto forma di tessuti singoli o multicomponenti (spalmati, trapuntati, multistrato, costruzioni a "sandwich" e combinazioni simili) quando sottoposti ad una piccola, definita fiamma. Una fiamma definita di uno specificato bruciatore è applicata alla superficie o al bordo inferiore della provetta posta verticalmente. Il tempo medio di accensione è determinato come media ponderata dei tempi misurati di applicazione della fiamma per ottenere l'accensione della provetta. Il metodo valuta le proprietà dei materiali tessili sottoposti al contatto di una fiamma in condizioni controllate. I risultati non possono riferirsi a situazioni dove vi sia limitata disponibilità d'aria o esposizione a grandi sorgenti di calore elevato.

Norma: AATCC Method 118-2002

Titolo: Oil repellency: hydrocarbon resistance test

Questo metodo di prova rileva la presenza di una finitura fluorochimica, o altri composti in grado di impartire una superficie a bassa energia, su tutti i tipi di tessuto, valutando la resistenza del tessuto alla bagnatura da parte di una serie selezionata di idrocarburi liquidi di diverse tensioni superficiali. Principio: gocce di liquidi di prova standard, costituiti da una serie selezionata di idrocarburi con tensioni superficiali variabili, vengono posizionate sulla superficie del tessuto e osservate per bagnatura, assorbimento e angolo di contatto. Il grado di oleorepellenza è il liquido di prova con il numero più alto che non bagna la superficie del tessuto.

Norma: BS ISO 23232:2009

Titolo: Repellenza all'acqua - Test acqua / alcool

Il metodo di test ISO 23232: 2009 per la repellenza acquosa di un tessuto determina la resistenza di un tessuto alle macchie da liquidi a base di acqua / alcool utilizzando liquidi di prova standard. Liquidi quotidiani comparabili includono vino, caffè e succhi di frutta. Utilizzando il sistema di classificazione all'interno dello standard, la resistenza ai liquidi acquosi viene valutata utilizzando otto gradi di acqua e soluzioni di alcol isopropilico (con valori di tensione superficiale compresi tra 24,0-59,0 dyn/cm, a 25 °C).

Cluster Tecnologico Nazionale Design, Creatività e Made in Italy

DESIGN NEXT MADE IN ITALY

CTN02_00053



PROGETTO FUNK-ITALY

Progettazione di prodotti 'Made in Italy' funzionalizzati, innovativi e sostenibili

CTN02_00053_10024434

D.4.5 – Prototipo di un tessile anti-contraffazione

Versione deliverable:	1.0
Data	31/12/2020
Tipo di documento	Report
Stato del documento	Evaso
Autore/i	-
Livello di confidenzialità	Riservato

Sommario

1 Applicazione del sol-gel come metodo anticontraffazione sul prodotto materasso	3
2. Valutazione dell'efficacia del sol-gel	5

Partner

Ragione sociale	Abbreviazione
COSMOB S.p.A.	COSMOB
Lanificio Faliero Sarti	Sarti
G&P Next S.r.l. (Peuterey)	G&P Next
Morfeus S.p.A.	Morfeus
OTIR2020, Tuscany Fashion Cluster - NextTechnology Tecnotessile S.r.l.	OTIR2020-TFC
Marchi & Fildi S.p.a.	Marchi & Fildi
Città Studi S.p.A.	Città Studi

1 Applicazione del sol-gel come metodo anticontraffazione sul prodotto materasso

Come già accennato nei precedenti Deliverable, il sistema grazie al quale è possibile scongiurare la contraffazione di applicazioni tipicamente industriali fa leva sul post-trattamento del materiale tessile ed in particolar modo sull'impiego di soluzioni sol-gel colloidali, chimicamente stabili e atossiche per la salute umana, estremamente vantaggiose poiché non richiedono particolari sforzi sia dal punto di vista economico e tantomeno tecnico, dal momento che non occorrono particolari attrezzature per la realizzazione.

In termini puramente pratici la sperimentazione ha riguardato in primo luogo il prodotto materasso ed in particolar modo la sua componente tessile, coinvolgendo pertanto l'azienda Morfeus, al fine di ottenere un manufatto con elevate prestazioni in relazione a resistenza alla fiamma, antibattericità, idrorepellenza, oleorepellenza, assorbimento della radiazione UV.

In prima battuta sono stati quindi individuate tre tipologie di tessuto che garantiscono la più ampia rappresentatività delle collezioni dell'azienda stessa: per una maggior completezza di informazione, si riportano di seguito le informazioni tecniche di ciascun campione.

Tessuto 1

Composizione: 74% Poliestere, 24% Viscosa, 1% Cashemere/Viscosa, 1% Argento

Peso: 400 g/m²

Altezza totale del tessuto finito: 230 cm

Armatura: Superimbottito

Test eseguiti

Prova	Risultato	Metodo
Resistenza all'abrasione	10000	ISO 12947/2
Solidità dei colori alla luce artificiale	4	ISO 105B02
Solidità dei colori allo sfregamento a secco	4	ISO 105D01
Solidità dei colori allo sfregamento a umido	4	ISO 105C03
Solidità dei colori al sudore PHs	4	ISO 105E04
Stabilità dimensionale al lavaggio in acqua	-2%	UNI 26330 (SA)

Tessuto 2

Composizione: 17% Viscosa, 82% Poliestere, 1% Argento

Peso: 280 g/m²

Altezza totale del tessuto finito: 235 cm

Armatura: Imbottito

Test eseguiti

Prova	Risultato	Metodo
Resistenza all'abrasione	10000	ISO 12947/2
Solidità dei colori alla luce artificiale	4	ISO 105B02
Solidità dei colori allo sfregamento a secco	4	ISO 105D01
Solidità dei colori allo sfregamento a umido	4	ISO 105C03
Solidità dei colori al sudore PHs	4	ISO 105E04
Stabilità dimensionale al lavaggio in acqua	-2%	UNI 26330 (SA)

Tessuto 3

Composizione: 100% Poliestere

Peso: 470 g/m²

Altezza totale del tessuto finito: 230 cm

Armatura: Superimbottito

Test eseguiti

Prova	Risultato	Metodo
Resistenza all'abrasione	10000	ISO 12947/2
Solidità dei colori alla luce artificiale	4	ISO 105B02
Solidità dei colori allo sfregamento a secco	4	ISO 105D01
Solidità dei colori allo sfregamento a umido	4	ISO 105C03
Solidità dei colori al sudore PHs	4	ISO 105E04
Stabilità dimensionale al lavaggio in acqua	-2%	UNI 26330 (SA)

Su tutti i tre i tessuti sono state effettuate prove di deposizione per verificare la compatibilità con il trattamento finale: in questo scenario si è proceduto con la selezione del primo tessuto a cui ne è stato affiancato uno modello (panama in cotone 100%, di massa areica pari a 330 g/m²). Di seguito si riporta l'immagine del prodotto materasso che ad oggi impiega il tessuto 1.

Il passo successivo ha previsto l'applicazione diretta del tessuto selezionato e successivamente trattato, che in via del tutto sperimentale è stato inserito solo per una porzione di 40 cm², tuttavia sufficiente per le finalità prestabilite.

2. Valutazione dell'efficacia del sol-gel

In via preliminare, prima dell'applicazione diretta sul tessuto, sono state eseguite delle prove finalizzate a valutare l'effettiva impermeabilità della nuova soluzione rispetto a tessuti attualmente in commercio e applicati per il rivestimento di materassi.

Da un punto di vista tecnico, è stata versata una quantità di acqua di circa 200 ml direttamente sul tessuto; lasciata in posa per circa 30 secondi non si sono riscontrate infiltrazioni nella parte interna.

Successivamente, è stata esercitata una pressione manuale e si è notato che l'acqua è parzialmente filtrata sia attraverso il campione sperimentale che su quello tradizionale; la prova è stata quindi ripetuta dopo una prima asciugatura: sul modello sviluppato contestualmente al presente progetto, i risultati sono stati analoghi al test precedente, mentre si è avuto un riscontro peggiore sul campione tradizionale.

Il test è di fatto puramente empirico ma è risultato efficace nel valutare il comportamento del tessuto a seguito del trattamento con sol-gel. In parallelo è stata eseguita anche una valutazione al tatto comparando il tessuto pre-trattamento con quello post: ciò che si nota è ovviamente un irrigidimento, ma il risultato più interessante è che il prodotto rimane comunque assai più "morbido" rispetto a quelli già commercializzati come impermeabili.