POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Deposizione layer by layer su cotone di sistemi ibridi organico-inorganici fotopolimerizzabili

Relatore

Prof. Giulio Malucelli

Candidato

Andrea Martinetto

Luglio 2020

Indice

1. Premessa e scopo del lavoro ... 1
2. I polielettroliti ... 3
2.1. I complessi polielettrolitici ... 4
3. Il processo Layer by Layer ... 9
3.1. Materiali depositabili ... 10
3.2. I metodi di dipping, spray e spin-coating ... 12
3.3. Sovracompensazione di carica ... 14
3.4. Struttura del multilayer ... 15
3.4.1. Parametri di deposizione ... 17
Natura del substrato ... 17
Natura e concentrazione dell'elettrolita ... 17
pH delle soluzioni di dipping ... 17
3.4.2. Rigonfiamento e rugosità superficiale del multilayer ... 18
3.5. Architetture LbL ... 19
3.5.1. Multilayers organici ... 20
3.5.2. Multilayers ibridi organico-inorganici ... 21
3.6. Proprietà dei multilayers: comportamento al fuoco ... 23
3.6.1. Ritardanti di fiamma e proprietà barriera ... 26
4. Materiali e metodi ... 33
4.1. Materiali ... 33
4.2. Deposizione LbL robotizzata ... 34
4.3. Metodi di caratterizzazione ... 35
4.3.1. Spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR) ... 36
4.3.2. Analisi termogravimetrica (TGA) ... 39
4.3.3. Microscopio elettronico a scansione (SEM) ... 42
4.3.4. Cono calorimetro a consumo di ossigeno [44] ... 45
4.3.5. Prove di infiammabilità UL-94: horizontal burning ... 48
5. Risultati e discussione ... 51
5.1. Analisi morfologiche ... 51
5.1.1. Analisi FT-IR-ATR ... 51
5.1.2. Analisi SEM ... 54
5.1.3. Stabilità termica: analisi termogravimetriche ... 56
5.2. Comportamento al fuoco ... 60

5.2.1. Test alla fiamma UL-94 60
5.2.2. Prove di combustione forzata (Calorimetro a cono) 62
6. Conclusioni 71
Bibliografia 73

1. Premessa e scopo del lavoro

La ricerca di tessuti resistenti alla fiamma è, da alcuni anni, un settore in forte crescita. In questo contesto sono stati sviluppati specifici prodotti, detti ritardanti di fiamma, in grado di rallentare la propagazione di una fiamma o persino interrompere il processo di combustione di un substrato tessile. A fronte di risultati accettabili per alcune fibre, sono emerse molte limitazioni per effetti insufficienti, la mano ottenuta e per la generazione di fumi, in molti casi pericolosi quanto il fuoco stesso. La legislazione sta ponendo limiti all'utilizzo di alcuni ritardanti di fiamma finora ampiamente utilizzati per la loro intrinseca pericolosità sull'ambiente e per gli utilizzatori. Considerando l'elevato numero di incidenti causati dal fuoco e le numerose vittime, lo sviluppo di tessuti sempre più performanti nella resistenza alla fiamma rappresenta un traguardo molto importante sia per la sicurezza dei cittadini, sia per quella di molte aziende e operai.

Il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di riportare, analizzare e discutere i risultati del lavoro sperimentale svolto presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

L'obiettivo principale è di valutare gli effetti di ritardo alla fiamma dovuti alla deposizione, mediante tecnica layer by layer, di diversi coatings su tessuti di cotone. Queste diverse tipologie di coatings sono state ottenute a partire dagli stessi materiali di partenze, ma con composizioni diverse. In particolare sono stati impiegati, per la realizzazione dei layers, una polietilenimmina ramificata (BPEI, branched polyethylene imine), una resina acrilica (un acrilato uretano alifatico) e montmorillonite (MMT), nella sequenza BPEI/resina acrilica/BPEI/MMT, fino a raggiungere 5 quadlayers. Sfruttando la reattività della resina acrilica in processi di reticolazione fotoinidotta si è studiato l'effetto dell'irraggiamento UV sulla morfologia del coating depositato. Inoltre è stata valutata la durabilità dei coatings mediante lavaggio in acqua demineralizzata a 50°C.

Sono state utilizzate diverse tecniche analitiche per la caratterizzazione dei substrati cellulosici trattati. In particolare, misure spettroscopiche FTIR-ATR hanno permesso di verificare la presenza dei coatings sul cotone; la loro morfologia è stata studiata mediante analisi SEM. La stabilità termica e termo-ossidativa degli stessi è stata studiata mediante analisi termogravimetriche in azoto e aria, rispettivamente. Infine, il ritardo alla fiamma è stato valutato mediante test di infiammabilità (secondo standard UL94, configurazione orizzontale) e prove di combustione forzata al conocalorimetro a consumo di ossigeno.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che i coatings depositati, sulla base della loro composizione e dei trattamenti subiti, sono in grado di conferire al cotone buone proprietà di resistenza alla fiamma, che si mantengono in parte anche dopo lavaggio.

2. I polielettroliti

Qualsiasi specie macromolecolare che, a contatto con qualsiasi solvente ionizzante (es. H_2O), si dissocia per dare molecole polimeriche aventi gruppi carichi sulla catena è detto polielettrolita o poliione. Generalmente questa dissociazione è associata all'adsorbimento di piccoli controioni di carica opposta, che tendono a neutralizzare la carica presente sulla catena polielettrolitica. I polielettroliti sono classificati, in base alla loro natura, in naturali e sintetici. Le proteine e il DNA sono esempi di polielettroliti naturali, mentre il poli(diallil dimetil ammono cloruro) (PDADMA) e il poly(styrene sulfonic acid) (PSS) sono esempi di polimeri sintetici.
In generale, è possibile suddividere i polielettroliti in due grandi categorie:

- **Polielettroliti cationici**: sono macromolecole che idrolizzano liberando ioni ossidrile OH^- e assumendo di conseguenza una carica netta positiva sulla catena. Esempi sono le poliammidi, che idrolizzano secondo la reazione:
$$R - NH - R + H_2O \rightleftarrows R - NH_2^+ - R + OH^-$$
- **Polielettroliti anionici**: macromolecole che idrolizzano liberando ioni H^+ e assumendo di conseguenza una carica netta negativa sulla catena. Esempi sono gli acidi carbossilici, che idrolizzano secondo la reazione:
$$R - COOH + H_2O \rightleftarrows R - COO^- + H^+$$
- **Polianfoliti**: macromolecole caratterizzati dalla presenza sulla catena di gruppi sia cationici, sia anionici.

I polielettroliti, inoltre, come gli acidi e le basi si possono suddividere in polielettroliti deboli e polielettroliti forti. Un polielettrolita forte è un polimero che si dissocia completamente in soluzione. Un polielettrolita debole, invece, ha una sua costante di dissociazione (pKa o pKb) e di conseguenza a valori di pH intermedi si dissocia solo parzialmente: non dissociandosi completamente, quindi, ha una densità di carica sulla catena che può variare in funzione di alcuni parametri come il pH della soluzione, la concentrazione di controioni presenti in soluzione o la forza ionica di quest'ultima.
Molti dei parametri citati, inoltre, influiscono sulla conformazione spaziale assunta dalle macromolecole in una soluzione polielettrolitica; in una soluzione a bassa forza ionica, per esempio, il polielettrolita tende ad avere una conformazione più lineare ed estesa, dovuta alla repulsione intramolecolare delle cariche non schermate su ogni unità monomerica della macromolecola. Se la forza ionica della soluzione è elevata, invece, un polielettrolita tende ad essere più "spesso" e raggomitolato a causa dell'effetto di schermatura che i piccoli controioni del sale presenti nella soluzione hanno sulle cariche monometriche della macromolecola (Figura 2.1).

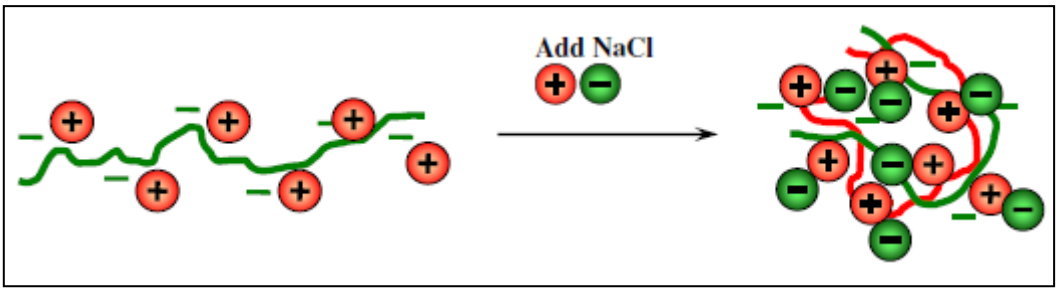


Figura 2.1: effetto della forza ionica della soluzione sulla conformazione che le molecole polielettrolitiche assumono nella stessa. I segni + e – corrispondono rispettivamente a ioni di sodio (Na) e cloro (Cl).

I polielettroliti hanno trovato considerevole impiego nella maggior parte delle discipline scientifiche, (chimica, biochimica, fisica, biologia). Le loro applicazioni nel campo della chimica sono legate soprattutto alla chimica delle interfacce, ai colloidi e alla chimica delle superfici. Recentemente i polielettroliti sono stati impiegati sia nel mondo accademico, sia in quello industriale nella cura della persona, come modificanti reologici (per aumentare la viscosità di shampoo, balsami, deodoranti e lozioni per il corpo). Sono anche utilizzati nel campo del trattamento delle acque, del trattamento dei rifiuti, nell'industria della cellulosa e come agenti flocculanti e coagulanti per la separazione solido-liquido. Recentemente Shiratori e Sato hanno progettato un film sottile di polielettroliti a partire da chitosano e da un polielettrolita contenente enzimi estratti dal bamboo [1]. Questo film può essere utilizzato nell'imballaggio di frutta fresca, in quanto efficace nel preservarne la freschezza, per esempio evitando l'emissione di vapori di etilene da parte dei meloni (Figura 2.2).

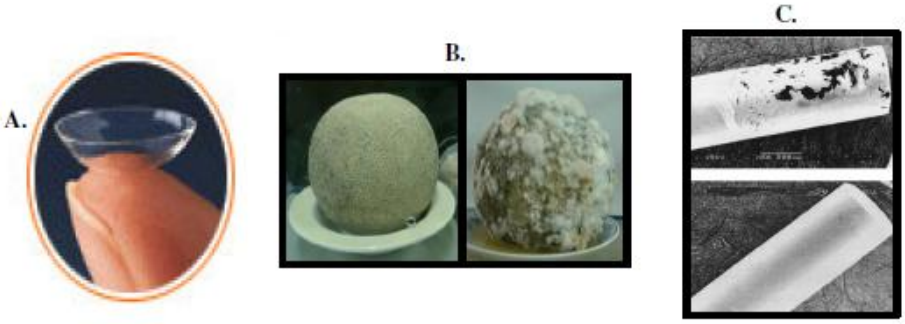


Figura 2.2: alcune applicazione dei PEMUs. A) PEMUs hanno trovato applicazione nelle lenti a contatto [2]. *B) PEMUs utilizzati come involucri: confronto tra un melone rivestito (a sinistra) e uno non rivestito (a destra).* [1] *C) PEMUs utilizzati per studi di corrosione. In figura due tubi di acciaio, uno rivestito con il multilayer, l'altro tal quale* [3].

2.1. I complessi polielettrolitici

Quando due soluzioni di polielettroliti di carica opposta sono mescolate, i polimeri tendono a formare una fase densa e a separarsi dal solvente. La fase densa è detta complesso polielettrolitico (polyelectrolyte complex, PEC) (Figura 2.3). Questo complesso è termicamente stabile e le interazioni elettrostatiche costituiscono le forze attrattive predominanti.

I complessi polielettrolitici (PECs) sono stati al centro di studi fin dal 1930 circa da parte di Bungenberg e dei suoi collaboratori, che hanno scoperto come alcuni polielettroliti naturali possano interagire in mezzi acquosi per formare complessi colloidali, che chiamarono coacervati [4]. Molte proprietà di questi complessi polielettrolitici sono poi state accuratamente descritte nei primi anni '60 da Michaels e dal suo gruppo [5] [6]. Tuttavia, solo nel XXI secolo questi materiali hanno iniziato a destare un interesse applicativo.

L'interazione tra i polielettroliti di carica positiva e quelli di carica negativa sembra essere un fenomeno atermico [7] [8]. Di conseguenza, l'aggregazione è favorita dall'entropia del sistema piuttosto che dalla sua entalpia. Un guadagno netto in termini di entropia è raggiunto principalmente in quanto questa interazione determina la liberazione di piccoli controioni del sale (Figura 2.3).

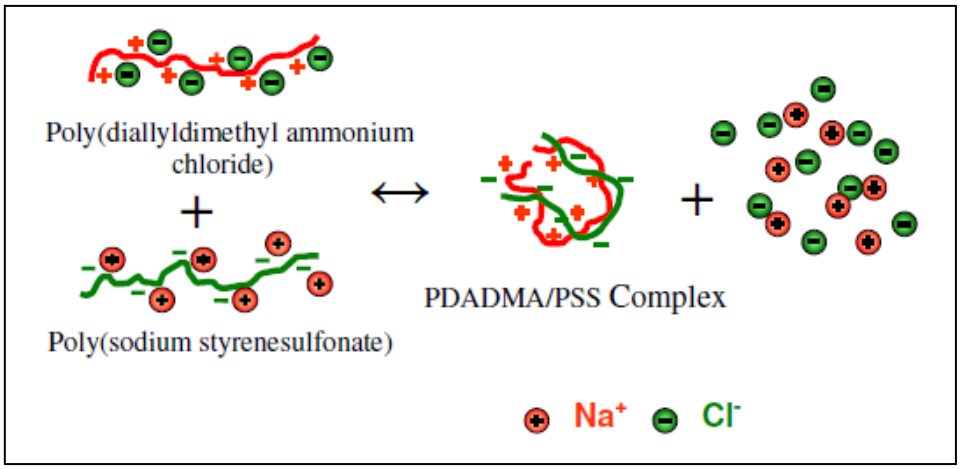


Figura 2.3: meccanismo di formazione di un complesso polielettrolitico (PEC) a partire da due polielettroliti di carica opposta (PDADMA e PSS), associato da un rilascio di controioni.

La struttura di un PEC non è a scala (ladder-like structure) oppure a elica come quella del DNA (DNA-like structure), nelle quali cui un polimero è legato solamente ad un'altra molecola complementare; un PEC è simile ad un sale amorfo, le cui catene sono fortemente interpenetrate [9] [10]; ogni catena forma, quindi, dei legami elettrostatici con numerose altre catene del PEC.

I PECs hanno trovato nel tempo numerosi impieghi come membrane per dialisi [11] [12], ultrafiltrazione [13] [14], membrane per celle a combustibile [7] [10], lenti a contatto [2] e molti altri. L'importanza dei PECs è data dal fatto che una corretta e approfondita conoscenza dei meccanismi che li governano sta alla base della costruzione dei multilayers polielettrolitici (polyelectrolyte multilayers, PEMUs) (Figura 2.4).

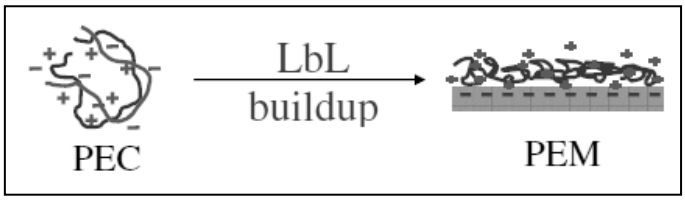


Figura 2.4: in figura a sinistra un generico complesso polielettrolitico in soluzione (PEC), a destra un multilayers polielettrolitico (PEM o PEMU) ottenuto via layer-by-layer (LbL).

Se si ha un'affinità sufficiente tra una molecola di polielettrolita e una superficie, la molecola può adsorbirsi sul substrato. L'affinità deve essere abbastanza elevata da compensare la perdita in entropia dovuta all'adsorbimento, dato che una molecola adsorbita ha meno gradi di libertà rispetto ad una molecola libera in soluzione. L'adsorbimento superficiale è in genere un fenomeno reversibile. Per quanto riguarda le macromolecole, però, l'affinità di queste con una determinata superficie, a differenza delle piccole molecole, porta all'interazione di molti segmenti della catena con diversi punti della superficie. La probabilità che il desorbimento coinvolga contemporaneamente tutti i siti di interazione tra catena polimerica e superficie è altamente remota. Per questo motivo, l'adsorbimento di un polielettrolita su di una superficie può essere considerato come un processo irreversibile. La configurazione di una catena polimerica adsorbita è molto diversa da quella che assume libera in soluzione. Un modello largamente utilizzato è quello mostrato in Figura 2.5.

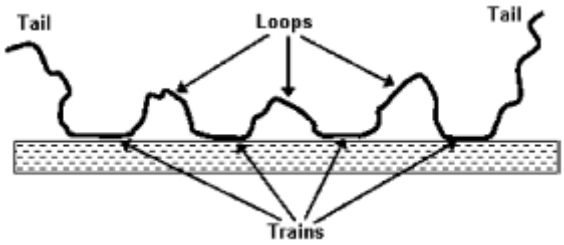


Figura 2.5: modello di una molecola polimerica adsorbita su una superficie.

In questo modello sono visibili tre diverse tipologie di segmenti polimerici:

- segmenti adsorbiti sulla superficie (trains);
- segmenti agli estremi della molecola, proiettati nella soluzione;
- segmenti compresi tra i siti di adsorbimento (loops).

Il raggiungimento della configurazione mostrata in figura è un processo di equilibrio, che in seguito al primo adsorbimento del polimero necessita di tempo per essere raggiunto.
L'estensione delle estremità delle molecole libere in soluzione e di conseguenza lo spessore effettivo del layer adsorbito dipende fortemente dall'interazione tra i segmenti del polimero con il solvente e con la superficie. In generale, se l'interazione con la superficie è debole, i siti di adsorbimento tra polimero e superficie sono pochi, le parti di catena polimerica che si estendono nella soluzione sono più lunghi e lo spessore del layer sarà maggiore.

Esistono diversi tipi di adsorbimento possibili, che si differenziano tra loro per il tipo di interazione tra polimero e superficie:

- **interazioni elettrostatiche**: polielettroliti con carica opposta alla carica superficiale (es. polielettroliti cationici su superfici con densità di carica superficiali negative δ^- o funzionalizzate per creare cariche nette negative superficiali) adsorbono generalmente attraverso legami relativamente forti;

- **legami a idrogeno**: alcuni polimeri possono adsorbire su diverse superfici creando legami a idrogeno;

- **legami ionici**: in alcuni casi, polielettroliti anionici possono adsorbire su superfici cariche negativamente, nonostante la repulsione elettrostatica. Questo tipo di interazione può avvenire solamente in presenza di ioni metallici bivalenti. Ioni come

Ca^{2+}, per esempio, possono comportarsi da "ponti" tra i gruppi anionici del polimero e della superficie.

Nonostante l'adsorbimento, come detto, sia essenzialmente irreversibile, ci sono evidenze sperimentali in cui si è osservato un desorbimento delle catene polimeriche. Dato che l'adsorbimento è invece considerato reversibile nel caso di piccole molecole, l'assunzione di irreversibilità dell'adsorbimento sarà tanto più accettabile quanto più elevato è il peso molecolare del polimero: un peso molecolare elevato corrisponde, infatti, a molecole più lunghe e molecole più lunghe implicano un numero di siti di adsorbimento più elevato, fattore che rende il desorbimento sempre più difficoltoso.

Le molecole polimeriche adsorbite secondo il modello indicato sopra (Figura 2.5) hanno, come detto, segmenti di catena non adsorbiti che si estendono all'interno della soluzione e che rendono possibile il loro adsorbimento sulla superficie di altre particelle. Questi segmenti di catena fanno quindi da ponte tra le superfici di più particelle. I polielettroliti, proprio per questa loro caratteristica, sono, infatti, usati spesso come agenti flocculanti, in quanto sono in grado di indurre l'aggregazione tra più particelle in sospensione e causarne la precipitazione (Figura 2.6).

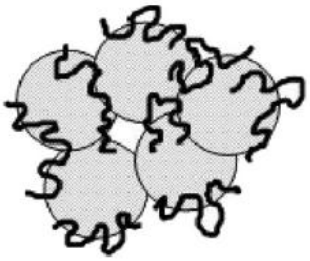


Figura 2.6: meccanismo di adsorbimento dei polielettroliti sulla superficie di più particelle, usata spesso come agente flocculante.

L'utilizzo di polielettroliti come agenti flocculanti, inoltre, origina aggregati (flocculi) con legami molto più forti rispetto a quelli formati con altre modalità (come per esempio con sali metallici).

Nonostante non esistano ancora descrizioni che simulino perfettamente il meccanismo di adsorbimento dei polielettroliti, sono stati raggiunti ottimi risultati usando la teoria del campo-medio e altre approssimazioni, che hanno trovato un buon riscontro nei dati sperimentali. Un importante fenomeno circa l'adsorbimento polielettrolitico è la possibilità di un'inversione della carica superficiale; un polimero carico positivamente o negativamente, in seguito all'adsorbimento su un substrato di carica opposta, può, infatti, sovracompensare la carica superficiale di partenza.

Considerando una soluzione acquosa polielettrolitica a bassa concentrazione, le catene delle macromolecole interagiscono tra loro debolmente; di conseguenza, queste interazioni possono essere trascurate e i polielettroliti possono essere considerati come catene singole all'interno della soluzione. Per analizzare la disposizione nello spazio delle catene polimeriche, è possibile considerare la distanza media tra la testa e la coda di una catena polimerica. Questa distanza, nel caso di una catena neutra di N monomeri, è $R_0^2 = 2Nal_0$, dove a è la dimensione del monomero e l_0 è la persistence length, ossia un parametro che stima la flessibilità di catena, funzione del tipo di polimero e di altri parametri esterni. In altre parole, quando la lunghezza della catena è inferiore alla persistence length, il polimero deve essere considerato come una catena rigida nello spazio; quando, invece, la sua lunghezza è superiore alla persistence length, il polimero è flessibile e deve essere trattato statisticamente. Nel caso di catene cariche, invece, la conformazione nello spazio è molto più allungata rispetto a quanto detto per catene neutre: ciò è dovuto essenzialmente alle repulsioni tra i gruppi carichi

presenti sulla catena, che rendono la configurazione a gomitolo statistico energeticamente sfavorita. Quando alla soluzione è aggiunto un sale, le cariche elettriche mobili prodotte dalla dissociazione del sale stesso schermano, entro una certa distanza (lunghezza di Debye), le repulsioni elettrostatiche tra i gruppi carichi e il polielettrolita tenderà ad assumere un comportamento simile a quello di un polimero neutro.

La conformazione di un polimero in soluzione dipende anche dalla flessibilità intrinseca della catena polimerica: se questa è semi-rigida (o allo stesso modo se il polimero se ha un'elevata densità di carica) si verifica un aumento della persistence length, rispetto a polimeri flessibili e neutri, e il cui valore è $l_\tau = l_0 + (\tau^2 l_B)/(4k^2)$, dove $\tau = f/a$ è la densità di carica per unità di lunghezza, $0 \leq f \leq 1$ è la frazione di monomeri carichi sulla catena polimerica e l_B è la lunghezza di Bjerrum, ossia la distanza alla quale l'energia di interazione elettrostatica tra due cariche è confrontabile con l'energia termica (per distanza inferiori a l_B prevale l'energia elettrostatica, per distanza superiori quella termica). Quando la forza ionica della soluzione è bassa, il polimero assume una conformazione in cui la catena è molto allungata e distesa nello spazio e si comporta come un'asta rigida (la distanza testa-coda della catena diventa $R = Na$.

Polimeri flessibili o debolmente carichi devono invece essere trattati statisticamente su piccola scala e la loro conformazione sarà gaussiana. Considerando invece l'intera macromolecola, ossia analizzando la conformazione spaziale su larga scala, il polimero può essere considerato allungato e disteso. Un modo semplice per descrivere la conformazione della catena è mostrato in Figura 2.7 e usa un modello detto "electrostatic blob".

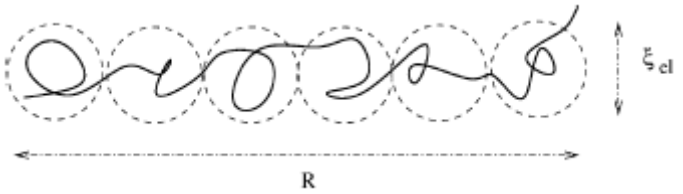


Figura 2.7: un polielettrolita può essere rappresentato come una catena rigida (rod-like) formata da tanti electrostatic blobs. All'interno di ogni blob la conformazione della catena può essere descritta solo attraverso una statistica gaussiana.

La catena può essere vista come una serie ben distesa nello spazio di tante unità gaussiane (electrostatic blobs). Ogni blob ha una dimensione ξ_{el} caratteristica dipendente dalla frazione di monomeri carichi sulla catena polimerica e dalla lunghezza di Bjerrum. Se ogni catena è formata da g blobs, la lunghezza dell'intera catena è data da $R \approx Na^{2/3}(f^2 l_B)^{1/3}$. La transizione tra comportamento rigido e comportamento flessibile si ha quando $a^2 > f^2 l_B l_0$. Da questa relazione si vede come all'aumentare della densità di carica sulla catena (quindi all'aumentare del parametro *f*) il polimero per avere comportamento flessibile debba essere formato monomeri di dimensioni maggiori (parametro *a*), a parità di temperatura (che influenza l_B) e di persistence length l_0.

3. Il processo Layer by Layer

Il processo Layer by Layer (LbL) è una tecnica di deposizione che permette di ottenere films sottili stratificati (multilayers).

Per almeno un decennio dalle prime pubblicazioni di Decher, quasi tutti i films prodotti con la tecnica LbL sono stati depositati usando la tecnica del *dipping* (figura 3.1), ossia immersioni alternate del substrato da rivestire in soluzioni o sospensioni contenenti le specie interagenti, per esempio polielettroliti con carica opposta (un polianione e un policatione). I due stadi di adsorbimento sono generalmente intervallati da uno stadio di lavaggio realizzato tramite un solvente (molto spesso acqua o una soluzione acquosa), non solo per rimuovere l'eccesso di polielettrolita debolmente adsorbito, ma anche per evitare la contaminazione delle diverse soluzioni o sospensioni nelle quali il substrato sarà ripetutamente immerso.

Il risultato sarà un film costituito da layers caricati positivamente alternati a layers caricati negativamente (bilayers), impilati sulla superficie del substrato e legati da interazioni elettrostatiche su scala nanometrica. Questa tecnica può anche essere usata sostituendo o accoppiando ai polielettroliti delle nanoparticelle aventi diverso rapporto di forma [15].

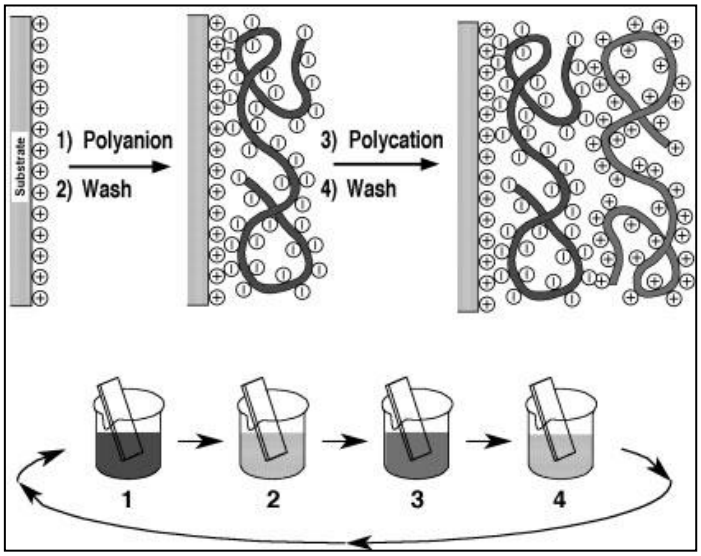


Figura 3.1: modello semplificato degli stadi della tecnica LbL di un film depositato su un substrato carico positivamente. Eventuali controioni presenti e l'interpenetrazione tra i layers del film non sono rappresentati in figura per maggior chiarezza. Gli stadi 1 e 3 rappresentano l'adsorbimento rispettivamente del polianione e del policatione e gli stadi 2 e 4 rappresentano i lavaggi intermedi. Questi 4 stadi costituiscono la sequenza per ottenere l'architettura LbL più semplice possibile $(A/B)_n$, dove n rappresenta il numero di cicli di deposizione. La costruzione di architetture più complesse richiede l'utilizzo di becher addizionali.

L'adsorbimento di polielettroliti su un substrato è un fenomeno di superficie in cui lunghe catene polimeriche dotate di carica (polielettroliti) si legano ad una superficie caricata di segno opposto. Su scala molecolare, i polimeri non creano un vero e proprio legame con la superficie, ma tendono a rimanere su di essa per azione di forze intermolecolari. Dato che le catene polimeriche sono molecole molto grandi, hanno una vasta area superficiale, con la

quale possono arrivare a contatto con la superficie e quindi non sono soggette a desorbimento come invece lo sono le piccole molecole. Ciò significa che i layers di polielettroliti adsorbiti formano un rivestimento molto resistente e adeso.

Oltre alla tecnica del dipping, sono state sviluppate anche altre tecniche LbL per cercare di aumentare la velocità di deposizione del film. Le tecniche studiate mirano a evitare gli stadi intermedi di lavaggio [16], oppure a diminuire drasticamente il tempo di ogni step di deposizione (spray-coating e spin-coating).

3.1. Materiali depositabili

Nella maggior parte dei casi, un film LbL ha un'unica sequenza di layers che dipende strettamente dalla sequenza degli stadi durante la deposizione. Ciò è dovuto al fatto che la deposizione LbL può essere paragonata a una sequenza di reazioni chimiche (figura 3.2). Mentre una reazione chimica avviene tra diversi reagenti e porta tipicamente ad un'unica molecola in seguito ad una serie di stadi di reazione, la tecnica layer-by-layer coinvolge l'adsorbimento di una singola specie in ogni stadio di deposizione e porta ad un film multilayer con una sequenza ben definita dei vari layers costituenti il film stesso. Quindi, mentre le molecole sono sintetizzate con una serie di stadi di reazione consecutivi, un film multilayer è ottenuto con una serie di stadi di adsorbimento.

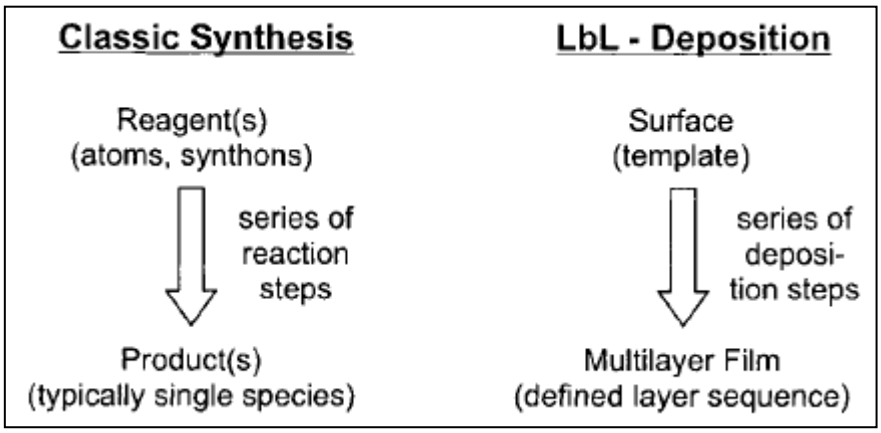


Figura 3.2: analogia tra una reazione chimica a più stadi e la deposizione LbL che porta alla formazione di un film multilayer: entrambe portano ad una ben definita molecola (sintesi classica) o ad una ben definita sequenza dei layer (deposizione LbL).

I reagenti di una reazione chimica sono tipicamente atomi e molecole. Nella deposizione LbL possono invece essere scelti diversi materiali, rappresentati schematicamente in figura 3.3. Nonostante ad oggi la maggior parte dei film multilayer siano ottenuti usando principalmente l'attrazione elettrostatica come driving force, questo non è affatto un prerequisito: ci sono molti altri tipi di interazioni che possono essere sfruttate e di conseguenza una vasta gamma di materiali. Tra queste interazioni si possono citare [17] [18]:

- interazioni tra siti con opposta chiralità in polimeri stereo regolari [19]
- interazioni donatore-accettore di legami a idrogeno [20] [21] [22]
- legami covalenti [23]

- interazioni host-guest [24]
- interazioni con trasferimento di carica [25]
- interazioni π-π tra molecole con gruppi aromatici e nanutubi di carbonio [26]

La deposizione LbL, inoltre, può essere condotta non solo con polimeri, ma anche con combinazioni di polimeri e nanoparticelle tra loro interagenti.

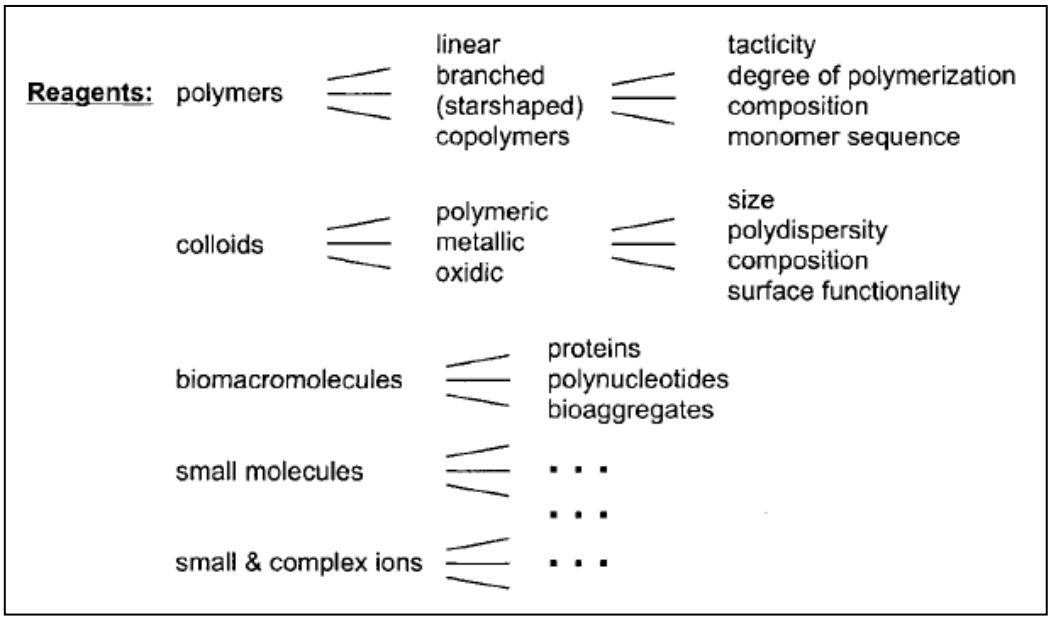


Figura 3.3: reagenti per la deposizione layer-by-layer. Sono indicati, per i polimeri e i colloidi, dettagli su composizione e proprietà influenti sul risultato della deposizione. Spesso è più difficoltoso incorporare nel film piccole molecole e ioni in modo regolare rispetto, ad esempio, alle macromolecole con densità di carica.

In generale, il requisito per incorporare una specie all'interno del film multilayer è che questa presenti almeno una qualsiasi interazione con l'altra specie presente nel film. La presenza di interazione tra due specie può facilmente essere testata prima della deposizione se queste sono solubili nello stesso solvente. Quando le due soluzioni sono miscelate tra loro, un indice della possibile deposizione LbL è l'eventuale flocculazione tra le due specie in soluzione. In caso contrario non è però esclusa una possibile deposizione, in quanto questa può avvenire anche in assenza di flocculazione.

Grazie alla vasta gamma di materiali utilizzabili nella deposizione layer-by-layer, questa tecnica è utilizzabile per la costruzione di rivestimenti con architetture anche piuttosto complesse. Come mostrato in figura 3.4, questa tecnica presenta numerosi vantaggi: è possibile rivestire quasi qualsiasi tipo di oggetto (con dimensioni che vanno dal sub micrometrico ad alcuni metri quadri di superficie) e, con un attento controllo sui parametri di deposizione, si può avere una buona riproducibilità.

Advantages:	deposition on surfaces of almost any kind and any shape	
	broad processing window	
	many control parameters:	concentration adsorption time ionic strength solvent composition temperature

Figura 3.4: riassunto di alcuni dei vantaggi della deposizione layer-by-layer. Se i parametri di deposizione sono mantenuti costanti, nel limite dell'errore sperimentale, la struttura e le proprietà del film ottenuto sono riproducibili, a partire per esempio dallo spessore del film. In figura sono mostrati solo i parametri di deposizione più influenti.

3.2. I metodi di dipping, spray e spin-coating

Il metodo di dipping (dip coating) è semplice da realizzare e può essere facilmente robotizzato. Tuttavia questa tecnica è dispendiosa in termini di tempo dal momento che ogni stadio di adsorbimento e di lavaggio in genere richiede diversi minuti. Infatti, le molecole da depositare devono avere il tempo di diffondere all'interfaccia, di adsorbirsi e di assumere una conformazione di equilibrio, un processo che può essere anche molto lento.

Per velocizzare il processo di deposizione sono stati messi a punto i sistemi di spray-coating e di spin-coating, tecniche che permettono di depositare un singolo "layer" in un tempo dell'ordine dei secondi.

La tecnica di *spray-coating* (figura 3.5), introdotta da L. Winterton [27] e J. Schlenoff [28] consiste nella spruzzatura diretta dei polielettroliti, tipicamente per una durata di 3÷10 secondi, su un substrato stazionario. Successivamente, dopo alcuni secondi di pausa per permettere lo sgocciolamento della soluzione in eccesso, si spruzza il solvente di lavaggio (solitamente acqua) per eliminare le molecole legate troppo debolmente al substrato, ma non rimovibili per semplice sgocciolamento. Solitamente la formazione di un bilayer con la tecnica di spray-coating richiede 30÷60 secondi, ossia un tempo di un ordine di grandezza inferiore rispetto al tempo impiegato dalla tecnica di dip-coating.

Un altro vantaggio della tecnica dello spray-coating rispetto a quella di dipping è il minor "spreco" di materiale. Per depositare un film multilayer via dip-coating sono necessari bagni sufficientemente grandi da permettere l'immersione del substrato da rivestire al loro interno; di conseguenza, al crescere della dimensione dei substrati, la quantità di soluzione necessaria sarà sempre più elevata.

Inoltre, nel caso del dip-coating, un certo grado di contaminazione delle soluzioni da parte delle specie con carica opposta è inevitabile, rendendo impossibile il l'utilizzo delle soluzioni per tempi prolungati. Lo spray-coating, al contrario, utilizza solamente la quantità di soluzione necessaria alla spruzzatura di ogni singolo layer, senza contaminare il resto della soluzione non utilizzata durante lo stadio di deposizione in atto.

Tuttavia, lo spray-coating è una tecnica ancora relativamente nuova e lo studio dell'effetto che i parametri di deposizione hanno sulle proprietà finali dei film depositati non è ancora così avanzato.

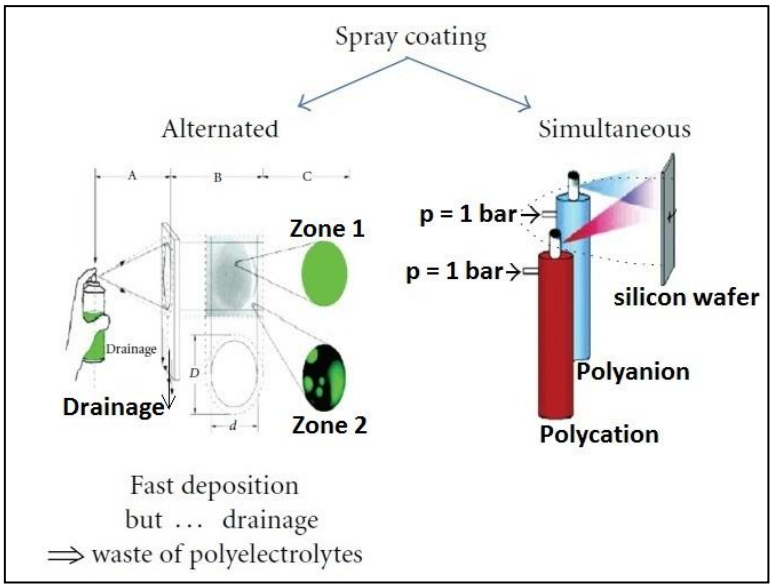


Figura 3.5: rappresentazione schematica del processo di spray-coating come alternativa al dip-coating. A sinistra il metodo di deposizione classico, che permette di ottenere architetture multistrato; a destra il metodo di deposizione simultaneo, o continuo, che permette di ottenere film più omogenei.

Nella tecnica *spin-coating* (figura 3.6), introdotta da J.-D. Hong [29] e da H.-L. Wang [30], il substrato è fatto ruotare velocemente mentre i materiali da depositare e i solventi di lavaggio sono iniettati nella giusta sequenza sulla superficie del substrato da rivestire. L'iniezione avviene tipicamente con ugelli indirizzati verso il centro del substrato. L'elevata velocità di rotazione del campione produce layers molto sottili sull'intera superficie del substrato. Grazie all'elevata forza centrifuga che agisce sul volume di liquido iniettato al centro del substrato, la velocità di adsorbimento delle molecole sull'intera superficie è elevata, dell'ordine dei secondi, come per la tecnica di spray-coating.

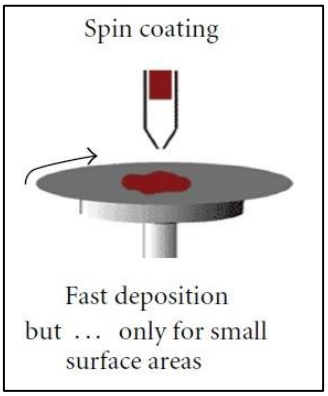


Figura 3.6: rappresentazione schematica del processo di spin-coating come alternativa al dip-coating.

Come per lo spray-coating, però, lo spin-coating è una tecnica innovativa e non si ha ancora una conoscenza dettagliata sul controllo dei parametri di deposizione.

I multilayers prodotti via spray e spin-coating portano ad una struttura interna più ordinata rispetto a quelli prodotti via dip-coating [31] e non portano ad una perdita della

nanostratificazione. Inoltre, alcuni studi hanno dimostrato che i film prodotti con queste tecniche innovative sono più sottili e presentano una minore rugosità superficiale [32].

Una variante dello spray-coating classico è lo spray-coating simultaneo: in questa tecnica, le due specie interagenti sono spruzzate contemporaneamente contro la superficie da rivestire [33]. Il risultato è una reazione immediata tra le due specie complementari che porta all'ottenimento di un film continuo, il cui spessore è controllato in base al tempo di spruzzatura e può variare in un range che va da pochi nanometri a pochi micrometri. Questa tecnica a stadio singolo è semplice da utilizzare e permette la preparazione di films molto omogenei. In questo caso, però, perdendo la stratificazione all'interno del film, non si può più davvero parlare di deposizione layer-by-layer.

3.3. Sovracompensazione di carica

Recenti esperimenti su multilayers formati per adsorbimento alternato di polielettroliti con carica negativa e polielettroliti con carica positiva hanno mostrato come, nella deposizione di ogni nuovo layer, la quantità di carica apportata dal polielettrolita depositato sia abbastanza grande da neutralizzare la carica del layer precedente e anche invertire il segno del potenziale zeta (ossia la carica totale del layer). Recentemente è stato anche evidenziato come, durante la deposizione, si abbia interpenetrazione di ogni layer con quelli precedentemente depositati; tuttavia, non si ha un completo mescolamento tra i layers in questione e ogni layer mantiene la sua identità [34].

Il primo layer depositato deve sovracompensare la carica superficiale e deve essere fortemente ancorato al substrato; per questo motivo, come primo layer, in molti casi si utilizza un polielettrolita diverso da quelli usati nei layers successivi, per esempio la polietilenimmina.

A partire dal secondo layer, l'adsorbimento avverrà per interazione della nuova catena polielettrolitica con quella del layer precedente. Quando queste due specie sono miscelate in soluzione acquosa formano un complesso polielettrolitico ed in molti casi portano a precipitazione. Proprio la complessazione polielettrolitica è la driving force per la formazione del multilayer.

Uno step di assoluta importanza nella formazione dei multilayers è il lavaggio tra due adsorbimenti consecutivi; questo step mira all'eliminazione del polielettrolita non adsorbito o debolmente adsorbito. Molto spesso è stato evidenziato come la qualità e le proprietà finali dei multilayers siano legate anche dalla durata di questo step di lavaggio.

Le proprietà finali dei multilayers polimerici sono funzione anche di molti parametri come la forza ionica dei materiali utilizzati, la temperatura, il pH, la rigidità dei polimeri e molte altre. Ad ogni step di deposizione, parametri come la forza ionica possono essere modificati in modo da permettere un ottimo controllo delle proprietà finali del multilayer. Le proprietà finali dipendono anche dal metodo sperimentale utilizzato per la deposizione. In molti casi, ad ogni step, il nuovo layer depositato è essiccato e la sua conformazione è come "congelata", in modo che non possa essere modificata dalla deposizione del layer successivo.

3.4. Struttura del multilayer

A livello strutturale, il multilayer può essere suddiviso in tre diverse zone (Figura 3.7) [35]. La zona I è formata da uno o pochi layers di polielettrolita vicini al substrato; in questa zona, le proprietà del multilayer sono influenzate quasi esclusivamente dalla natura del substrato. La zona III è formata da uno o pochi layers di polielettrolita vicini alla superficie del film; in questa zona le proprietà del multilayer sono influenzate dall'interfaccia con l'ambiente. La zona II è il "bulk" del film; in questa regione le proprietà del multilayer non sono influenzate da nessuna delle due interfacce (film/soluzione e film/ambiente).

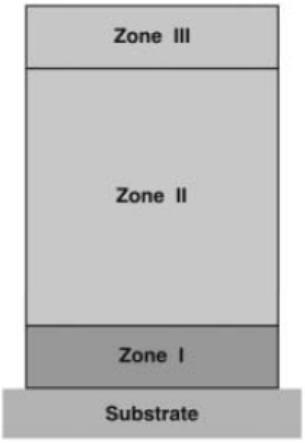


Figura 3.7: schema delle zone di un multilayers polimerico. La zona I è adiacente al substrato; la zona II forma il "bulk" del multilayer e la zona III è adiacente all'interfaccia film/soluzione o film/aria.

Le zone I, II e III in genere differiscono sia per ~~la~~ composizione chimica, sia per ~~la~~ struttura. Semplificando molto, si può affermare che la zona II sia neutrale mentre le zone I e III posseggano una carica. In funzione della densità di carica del substrato di partenza e della sua rugosità superficiale, un numero variabile di piccoli controioni può essere presente nella zona I. Questi controioni possono anche essere presenti nel caso di polielettroliti che formano un complesso stechiometrico 1:1 nella zona II [36], in quanto potrebbero non adsorbire in una conformazione che permette una compensazione di carica 1:1 tra il substrato e il layer successivo. La presenza di piccoli controioni nella zona I è solamente opzionale, mentre è certa nella zona III: senza la loro presenza, infatti, dato che l'adsorbimento di ogni layer porta ad una sovracompensazione della carica superficiale, il film avrebbe una carica netta. Ciò non sta a significare che l'eccesso di carica è esclusivamente associato all'ultimo layer di polielettrolita depositato: è stato dimostrato che ogni singolo layer è spesso interconnesso con quello adiacente; per questo motivo, l'eccesso di carica superficiale è funzione anche dei layers più distanti dalla superficie stessa.

Per i motivi sopra descritti la zona II è di natura zwitterionica: in genere rigonfia quando viene esposta a soluzioni saline poiché il sale rompe i ponti tra le cariche positive dei policationi e le cariche negative dei polianioni. Al contrario, come detto, dato che i layers nella zona III non presentano compensazione di carica, mostrano il comportano tipico dei poliioni. Di conseguenza rigonfiano in acqua (quindi al diminuire della forza ionica) e collassano in soluzioni saline, a causa della schermatura dovuta alla repulsione elettrostatica tra le cariche dello stesso segno.

Le zone I, II e III non sono delimitate da interfacce nette; la transizione da una zona all'altra avviene in modo graduale. Ad oggi non è ancora chiaro il numero di layers che contribuiscono alla formazione delle zone I e III, ma questo è sicuramente funzione del substrato, della struttura chimica dei polielettroliti utilizzati per la deposizione e delle condizioni di deposizione.

Questo modello a tre zone è valido solamente quando un numero sufficiente di layers sono stati depositati sul substrato. Inizialmente, per pochi layer depositati, probabilmente le zone I e III non hanno ancora raggiunto il loro spessore finale e la transizione tra di esse avviene direttamente, senza la formazione di una zona II. I polielettroliti che formano un complesso stechiometrico 1:1 iniziano a formare una zona II solamente quando le zone I e III hanno raggiunto il loro spessore e la loro composizione chimica finale. A questo punto le zone I e III mantengono le loro proprietà e inizierà a formarsi una zona II che aumenterà di spessore man mano che nuovi layers vengono depositati.

Il processo di formazione delle zone appena descritto dovrebbe essere il seguente: un nuovo layer è adsorbito sulla superficie della zona III, ma questo non andrà ad incrementare il numero di layers di questa zona, in quanto il layer prossimo all'interfaccia tra le zone II e III ora sarà abbastanza distante dalla superficie da non esserne più influenzato e potrà essere considerato appartenente alla zona II. Quindi, quando le zone I e III hanno già raggiunto le loro proprietà finali, l'aggiunta di nuovi layers non aumenta lo spessore della zona III, ma provoca uno spostamento dell'interfaccia tra le zone II e III verso l'esterno e un aumento di spessore della zona II (Figura 3.8).

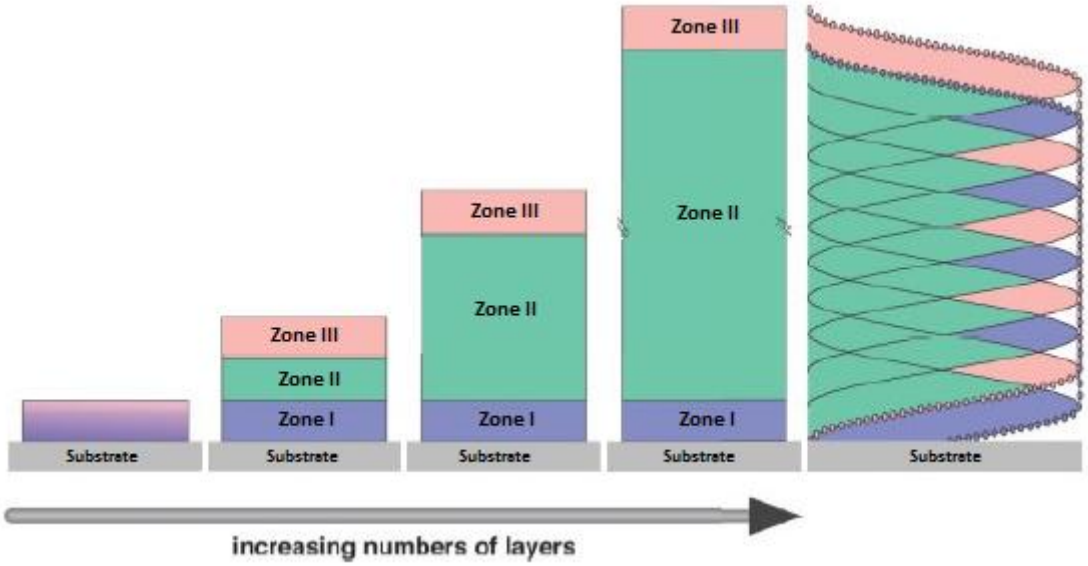


Figura 3.8: modello a zone per un film multilayers polielettrolitico. La figura al di sopra della freccia mostra la crescita delle tre zone durante la deposizione. A sinistra è mostrata la deposizione di una sola coppia polielettrolitica mentre a destra un film formato da un numero elevato di layers. Si noti come, una volta raggiunto lo spessore finale delle zone I e III, è la sola zona II a crescere di spessore. All'estrema destra è mostrato come le tre zone hanno una struttura interpenetrata

Interessanti sono anche le differenze nel comportamento chimico-fisico delle tre diverse zone. Assumendo una compensazione di carica 1:1 nella zona II (e quindi considerando questa zona come neutra) e un piccolo gradiente di carica nelle zone I e III (neutralizzato da piccoli controioni), si possono fare le considerazioni seguenti: il gradiente di carica nella zona III

inizia all'interfaccia zona II/zona III, rappresentata fisicamente dall'ultimo piano parallelo al substrato, nel quale vi è neutralità di carica, e termina sulla superficie, ossia all'interfaccia zona III/ambiente in cui vi è la carica in eccesso massima. In realtà le interfacce non sono costituite da piani di discontinuità ben definiti ma il passaggio da zona a zona avviene in modo graduale. Il gradiente di carica nella zona I, invece, inizia all'interfaccia zona I/zona II e termina sulla superficie del substrato, ossia all'interfaccia substrato/zona I; questo gradiente è inferiore a quello nella zona III e può anche essere nullo.

3.4.1. Parametri di deposizione

Natura del substrato

Nel caso di deposizione di materiali flessibili su due diversi substrati, uno con rugosità e carica superficiale maggiore dell'altro, il comportamento è simile: la differenza più significativa è lo spessore del primo layer depositato, maggiore nel caso del substrato con rugosità e carica più elevata. Nel caso di materiali rigidi, invece, il comportamento è diverso: nella deposizione su un substrato meno rugoso e carico, le particelle si respingono a vicenda portando ad un monolayer, il cui spettro in assorbanza indica che le particelle sono ben isolate. Nel caso di un substrato più rugoso e carico, lo spettro in assorbanza indica invece maggiore aggregazione; per esempio, se la superficie del substrato fosse stata funzionalizzata con un polimero ramificato polare, le ramificazioni del polimero potrebbero fare da ponte per le particelle cariche portandole a contatto.

Natura e concentrazione dell'elettrolita

Molti materiali di diverso tipo possono essere depositati tramite questa tecnica: i reagenti che andranno a formare il multiplayer possono essere polimeri, colloidi, biomacromolecole (proteine, polinucleotidi, …), piccole molecole, lamelle inorganiche e tanti altri.

A oggi, la maggior parte dei film multistrato sono fabbricati, come già detto in precedenza, utilizzando come driving force l'attrazione elettrostatica. Tuttavia, questo non è l'unico tipo d'interazione possibile: anche interazione donatore-accettore, legame idrogeno e legame covalente hanno dato buoni risultati. Di conseguenza, dalla natura e dalla concentrazione dell'elettrolita utilizzato dipenderanno molte delle proprietà finali del multiplayer ottenuto. L'interazione necessaria tra le varie specie può essere verificata a priori (prima di effettuare la deposizione), valutando se entrambi i costituenti sono solubili nello stesso solvente; se si ha flocculazione, la fabbricazione del multistrato è possibile.

pH delle soluzioni di dipping

Il pH della soluzione è un parametro importante nel controllare la morfologia, ossia l'organizzazione molecolare dei layers depositati, la composizione e le proprietà del film. Variando il pH della soluzione, infatti, varia anche la densità di carica presente sul polielettrolita. I valori di pH in genere utilizzati sono compresi tra 2 e 10. Variando la densità di carica presente sul polimero, la catena risulterà più o meno allungata (in corrispondenza rispettivamente di un aumento o di una diminuzione della carica) a causa delle interazioni repulsive tra i gruppi carichi presenti sulla catena. Questa diversa conformazione del polielettrolita in soluzione fa variare lo spessore del layer depositato: a catene più allungate nello spazio corrispondono layer più sottili e con rugosità superficiale minore; questa rugosità

influenzerà a sua volta anche lo spessore del layer successivo, poiché metterà a disposizione un'area superficiale più o meno estesa su cui il materiale successivo (un polimero di carica opposta, nanocariche, nanolamelle, …) potrà adsorbirsi.

3.4.2. Rigonfiamento e rugosità superficiale del multilayer

In una soluzione polielettrolitica a bassa concentrazione salina le catene polimeriche sono ben distese e rigide: per questo, quando l'adsorbimento dei polielettroliti su una superficie carica è condotto in condizioni simili, le catene sulla superficie assumeranno la stessa conformazione distesa che avevano in soluzione e il film sarà sottile. Al contrario, ad alte concentrazioni saline, a causa della schermatura della carica, le catene assumono una conformazione più raggomitolata tanto in soluzione quanto sulla superficie del substrato dopo il loro adsorbimento. In queste condizioni, la quantità di polielettrolita depositato in ogni layer sarà maggiore e i film saranno più spessi.

Inoltre, a basse concentrazioni saline, ogni layer depositato porterà ad una inversione di carica di bassa entità. In ogni caso, una sovra compensazione della carica superficiale, seppur piccola, è necessaria, in quanto costituisce la "driving force" del processo di deposizione.

Sono stati condotti numerosi studi per relazionare l'andamento dello spessore del film in funzione della concentrazione del sale in soluzione. Un'espressione ricavata sperimentalmente è la seguente [21]:

$$Q = aC_{NaCl}^{\alpha} + b$$

dove a, b e α sono parametri di fitting. Si può notare come lo spessore Q sia direttamente proporzionale alla concentrazione C del sale in soluzione.

In genere, tutte le deposizioni sono condotte con una concentrazione di sale costante durante tutto il processo. Tuttavia, quando il multilayer è immerso in acqua pura, gli ioni contenuti nel film possono diffondere verso l'esterno portando a cambiamenti strutturali del film stesso. Dopo il lavaggio con acqua pura è stato evidenziato come sia l'indice di rifrazione, sia lo spessore del film cambino in funzione del tempo di immersione per poi stabilizzarsi dopo un tempo caratteristico per ogni diverso multilayer. Questo tempo caratteristico dipende anche dalla concentrazione salina usata per la deposizione: in generale, questo tempo decresce all'aumentare della concentrazione del sale. Questo andamento dipende dal fatto che alte concentrazioni di sale corrispondono ad elevati gradienti: quindi, quando il film è messo a contatto con acqua pura, gli ioni presenti al suo interno diffondono verso l'esterno con un flusso direttamente proporzionale a questo gradiente e il tempo di stabilizzazione, di conseguenza, sarà inferiore.

Mettendo nuovamente a contatto il film con la soluzione salina, con concentrazione uguale a quella usata per la deposizione, il multilayer recupera quasi istantaneamente i parametri ottici che lo caratterizzavano prima del lavaggio in acqua pura. Questo dimostra come la diffusione di ioni all'interno e all'esterno del film sia un processo totalmente reversibile.

Di conseguenza, ad eccezione di concentrazioni molto basse di sale, alle quali gli effetti del lavaggio rimangono all'interno dell'errore sperimentale, lo spessore del film aumenta quando la soluzione salina è sostituita dall'acqua pura di lavaggio, fenomeno dovuto al rigonfiamento del multilayer. Interessante è il fatto che in un primo momento lo spessore aumenta all'aumentare della concentrazione del sale durante la deposizione e in seguito, una volta che

il film è stato depositato, il suo spessore aumenta quando la soluzione salina è sostituita da acqua pura.

In riferimento alla Figura 3.7, ci si aspetta una diminuzione dello spessore della zona II ed un aumento dello spessore della zona III quando il film è messo in contatto con acqua pura. I risultati sperimentali ottenuti [35] indicano che il lavaggio, per giustificare un aumento dello spessore, deve necessariamente avere una maggiore influenza sulla zona III rispetto alle zone I e II. Questi effetti possono essere spiegati nel modo seguente: da un lato i polielettroliti nella zona III si comportano come poliioni e di conseguenza questa zona rigonfia al diminuire della forza ionica della soluzione; dall'altro, la zona II si comporta come un polizwitterione e diminuisce di spessore al diminuire della forza ionica della soluzione. D'altra parte, i polielettroliti in questa zona sono fortemente interconnessi e risentono meno di questo effetto rispetto all'effetto di rigonfiamento della zona III. L'aumento di spessore del film, messo a contatto con acqua pura, è legato al maggior contributo della zona III rispetto alle altre due zone.

In realtà, l'effetto di rigonfiamento è anche proporzionale allo spessore delle varie zone. Esisterà quindi uno spessore della zona II (e quindi uno spessore totale del film) limite al di sopra del quale il contributo di questa zona sarà maggiore di quello della zona III; in questo caso il comportamento del film a contatto con soluzioni di forza ionica diverse sarà quindi opposto a quello descritto finora.

La capacità di questi film di aumentare o diminuire il rigonfiamento in soluzioni saline o in acqua pura può essere anche essere utilizzata come trattamento di *annealing*. Quando gli ioni del sale diffondono all'interno del film si rompono alcuni ponti ionici intercatena tra i policationi e i polianioni, per poi essere ripristinati quando gli ioni diffondono verso l'esterno del film (il processo come detto è totalmente reversibile). La chiusura di questi ponti, però, potrebbe avvenire tra parti cariche delle catene polielettrolitiche diverse, in modo che queste possano assumere posizioni di maggior equilibrio e ridurre le tensioni residue interne. In sostanza, in presenza di sale, la mobilità locale dei polielettroliti aumenta e, dopo lavaggio con acqua pura, il film avrà una struttura interna di maggior equilibrio. Si hanno solamente prove indirette su questo processo di annealing: è stato osservato, per esempio, che la rugosità superficiale di un multilayer di bassa qualità può essere notevolmente migliorata con immersioni cicliche in soluzioni saline e acqua pura, fino all'ottenimento di valori di rugosità superficiale caratteristici di films di alta qualità.

3.5. Architetture LbL

Lo sviluppo e l'utilizzo di materiali compositi permette una più ampia libertà nella scelta delle proprietà strutturali e funzionali (meccaniche, elettriche, termiche, ottiche, …) che si vogliono ottenere. A questo scopo, la tecnica layer by layer risulta molto versatile in quanto permette di depositare non solamente polimeri e materiali organici, ma anche materiali inorganici (nano particelle, nanolamelle, …), permettendo di ottenere una varietà molto ampia di multilayers con proprietà anche molto differenti gli uni dagli altri.

3.5.1. Multilayers organici

Come già detto, nella maggior parte dei films depositati con la tecnica LbL a partire solamente da due polielelettroliti organici non si evidenzia una vera stratificazione: si definisce "strato" una regione spaziale lamellare di composizione omogenea o quasi, parallela al substrato e confinante su ogni lato con strati di diversa composizione. Un multistrato è un insieme di strati impilati verticalmente, con limitata interpenetrazione tra gli stessi (lo spessore di uno strato deve essere molto più elevato dello spessore della zona di transizione tra uno strato e l'altro). I multilayers nanostrutturati sono formati da strati con spessore inferiore a 10 nm.

A causa dell'elevata interpenetrazione tra i layers A e B, la composizione del film lungo la propria direzione normale risulta omogenea (figura 3.9). Ciò è dimostrato dall'assenza di picchi di riflessione nella spettrofotometria a raggi X.

Come già detto, nei films LbL si ha una interpenetrazione tale da non avere fluttuazioni composizionali lungo la direzione normale del campione, indipendentemente dalla forza ionica della soluzione di deposizione. Nonostante lo spessore di ogni layer cresca con la forza ionica, infatti, la regione di interpenetrazione aumenta in proporzione, non portando effetti benefici per quanto riguarda la formazione di sistemi stratificati. Perciò, la struttura interna di films binari può essere considerata simile ad un complesso polielettrolitico disordinato.

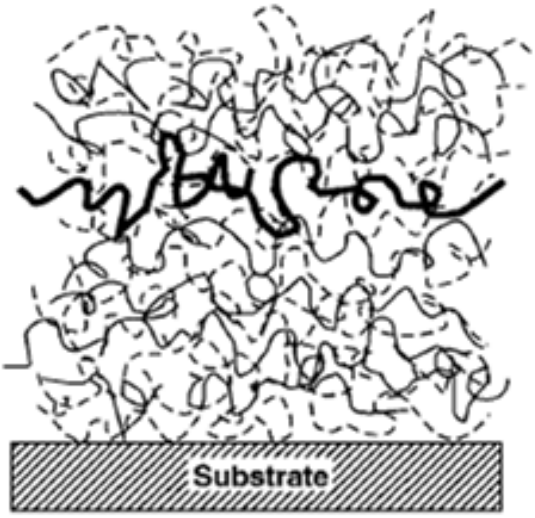


Figura 3.9: rappresentazione schematica della struttura di films LbL binari $(A/B)_n$ depositati a partire da due polielettroliti organici flessibili. A causa dell'elevata interpenetrazione tra i layers confinanti, la composizione chimica lungo una direzione normale al substrato è costante. Il layer in grassetto rappresenta una catena polielettrolitica depositata nel corso di un singolo step di adsorbimento durante il processo di fabbricazione del multilayer.

In alcuni casi, però, con la riflettometria a raggi X si sono trovati dei picchi di riflessione su sistemi di questo tipo. Infatti, alcuni policationi con gruppi amminici sono in grado, se combinati con l'opportuno polianione, di dare films almeno parzialmente ordinati. È stato anche notato che la presenza di stratificazione è visibile subito dopo la prima deposizione del policatione: l'ampiezza dei picchi di riflessione è, infatti, non trascurabile; in seguito all'assorbimento del polianione, invece, l'ampiezza diminuisce sensibilmente dimostrando

che questo penetra all'interno del layer precedentemente adsorbito, distruggendo l'ordinamento presente, anche se solo parzialmente.

Figura 3.10: rappresentazione schematica della struttura di films LbL binari $(A/B)_n$ depositati a partire da strutture che formano iononi. Questa rappresentazione mette in evidenza la struttura ordinata di questi multilayers, associata ad una minore interpenetrazione degli strati. La regione in grassetto rappresenta le catene polielettrolitiche depositate nel corso di un singolo step di deposizione: ad ogni step corrisponde più di uno strato.

Questo ordinamento, oltre a dipendere dal tempo di adsorbimento, dipende infatti dalla natura del polianione, dato che la sua penetrazione all'interno del layer già formato porta ad una riorganizzazione della struttura interna con una possibile distruzione dell'ordine iniziale. Inoltre anche le proprietà di superficie del substrato di partenza hanno una notevole influenza nell'indirizzare l'ordinamento dei layers.

3.5.2. Multilayers ibridi organico-inorganici

Se una delle macromolecole organiche flessibili è sostituita da una sottile lamella inorganica rigida e carica, si ottengono films $(A/B)_n$ ibridi organico/inorganici che evidenziano stratificazione. In ogni caso, questa stratificazione sussiste solamente in zone prossime al substrato, mentre è persa per distanze maggiori a pochi nanometri.

La classica incompatibilità tra i silicati e i polimeri è superata dalle forti interazioni elettrostatiche tra i due componenti. Nanolamelle particolarmente adatte alla deposizione LbL sono la hectorite (e la laponite, una hectorite sintetica), la montmorillonite e l'idrotalcite: le prime due cariche negativamente, l'ultima di carica positiva.

Su film di questo tipo sono stati osservati picchi di diffrazione che dimostrano un certo ordine. In alcuni sistemi (es. Polidimetil-diallil cloruro di ammonio (PDADMAC/laponite [37]) lo spazio tra un picco di diffrazione e l'altro (14 Å) è coerente con una struttura lamellare di periodo simile allo spazio basale della laponite. In questi sistemi, il polielettrolita organico è intercalato tra le lamelle inorganiche e il periodo di 14 Å è attribuito allo spazio tra

i layers del PDADMAC e della laponite. In questi sistemi vengono adsorbiti due layers di laponite per ogni ciclo di adsorbimento. In altri sistemi ordinati (es. PDADMAC/montmorillonite [38]), la microscopia a forza atomica ha evidenziato la presenza di lamelle di argilla non intercalate. I picchi di diffrazione riflettono il periodo basale di piccoli stacks di sola argilla, piuttosto che lo spazio tra i layers PDADMAC/montmorillonite. In altri sistemi ancora, sono stati osservati due diversi picchi di diffrazione, uno attribuito allo spazio tra i layers e l'altro allo spazio basale di piccoli stacks di sola argilla.

Il comportamento delle lamelle inorganiche sintetiche in genere è diverso da quello delle lamelle naturali. Nel caso della hectorite, ad esempio, si ottiene un'esfoliazione minore rispetto alla laponite e di conseguenza in ogni ciclo di deposizione si avrà un adsorbimento non di una singola lamella, ma di uno stack non esfoliato di lamelle. Nelle lamelle naturali, infatti, il grado di cristallinità più elevato e la dimensione maggiore di ogni lamella rende l'esfoliazione più difficile.

Esaminando la funzione di Patterson di questi multilayers, si può dire che in realtà sono ordinati solo parzialmente: nonostante nelle curve di queste funzioni siano presenti delle oscillazioni, queste diminuiscono fino a sparire a distanza di poche decine di nanometri. Nello spazio reciproco, questo fenomeno si osserva attraverso l'aumento in larghezza dei picchi di diffrazione. In sostanza si ha una prima zona vicina al substrato nella quale le lamelle sono lateralmente allineate e una seconda zona in cui gli strati scompaiono e questo allineamento viene perso. Per tutti i sistemi studiati, l'estensione massima della regione con un'effettiva stratificazione è limitata a 100 Å e la struttura chimica del polielettrolita flessibile influisce moderatamente su questa dimensione.

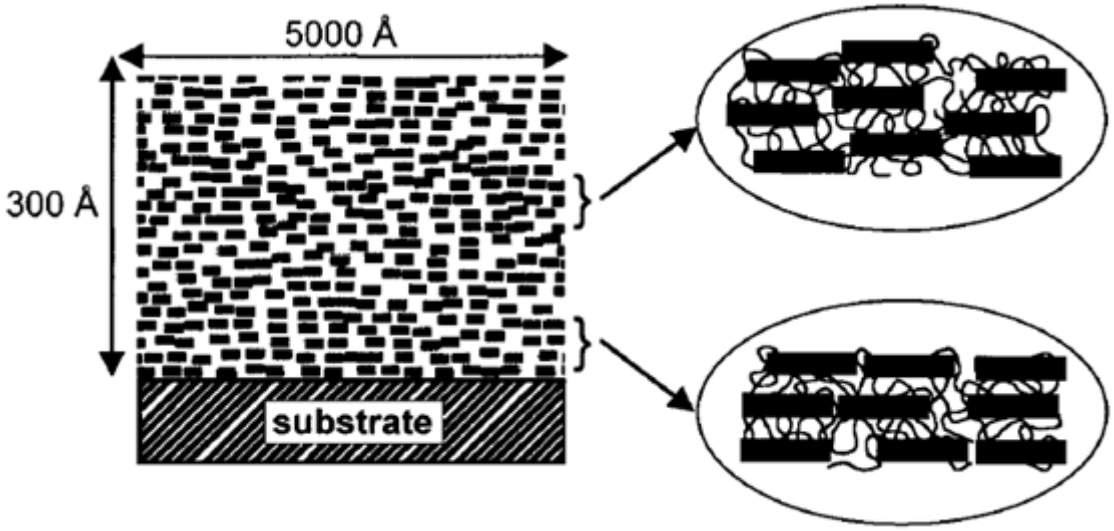


Figura 3.11: rappresentazione schematica della struttura interna di un multilayer binario (policatione organico/laponite)$_n$. A causa del disordine nell'impilamento verticale delle lamelle, la presenza di una vera stratificazione può essere riscontrata solamente vicino al substrato.

La presenza delle lamelle inorganiche all'interno del multilayer fa aumentare sensibilmente alcune proprietà, come le proprietà barriera all'ossigeno e la resistenza alla fiamma del materiale.

3.6. Proprietà dei multilayers: comportamento al fuoco

Per quanto riguarda le proprietà dei multilayers, strutturali e funzionali, andremo ad analizzare quelle che interessano più da vicino questo lavoro, ossia le proprietà che descrivono il comportamento al fuoco. Per comportamento al fuoco si intendono svariate caratteristiche del materiale: dal tempo di ignizione, alla velocità di propagazione, alla quantità di calore e di gas rilasciati durante la combustione e altre ancora.

Molti polimeri sono altamente infiammabili e durante il processo di combustione rilasciano fumi densi e opachi (causa di ridotta visibilità) e gas ad elevata tossicità come idracidi e monossido di carbonio. Lo studio della stabilità termica e dei processi di degradazione di questi materiali permette di determinarne le condizioni ottimali di utilizzo e permette di indirizzare la ricerca per un miglioramento delle loro prestazioni.

In questa sezione si desiderano pertanto introdurre i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

Qualsiasi sostanza organica, in particolari condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno, brucia. La presenza della fiamma dà luogo a una sequenza di trasformazioni chimico-fisiche che costituiscono il cosiddetto comportamento al fuoco. Esso dipende, oltre che dal tipo del materiale, anche da diversi altri fattori: i più importanti sono il tipo di innesco, la forma e la posizione dell'oggetto rispetto alla fiamma e l'umidità relativa. In particolare, il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

- la *reazione al fuoco*, ossia il grado di partecipazione di un materiale combustibile ad un incendio in atto;
- la *resistenza al fuoco*, ossia la capacità di un materiale strutturale di conservare stabilità, tenuta e isolamento richiesti per un determinato tempo prefissato.

Un altro aspetto di notevole importanza per la valutazione del comportamento al fuoco è l'infiammabilità dei gas prodotti durante la combustione.

La combustione è una reazione chimica di ossidazione che comporta lo sviluppo di luce e calore. Tre sono gli elementi necessari per la combustione:

- una sostanza combustibile;
- una sostanza comburente;
- una fonte di innesco, che permette alla reazione di iniziare, ossia di superare l'energia di attivazione della reazione.

L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto *triangolo del fuoco*. Se manca anche solo uno di questi tre elementi la combustione non può verificarsi. In certi casi può anche essere assente la fonte di innesco se si supera una certa temperatura, detta temperatura di autoaccensione, o autoignizione: in tal caso, però, è proprio il gradiente termico a fungere da innesco.

Durante la combustione, le molecole di ossigeno (o in generale del comburente) si combinano con gli atomi della sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno, sviluppando i cosiddetti *prodotti di combustione* quali gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide (fuliggine) e residui carboniosi (*char*).

Esistono due temperature significative ai fini della combustione: la prima prende il nome di *flash point* e corrisponde alla temperatura minima in cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela infiammabile con l'aria; in presenza di innesco tale miscela dà luogo alla combustione. La seconda si definisce *temperatura di autoaccensione* o *ignizione* o *autoignizione* ed è quella oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma di Figura 3.12; si osservi che al crescere della temperatura si allarga l'intervallo di infiammabilità.

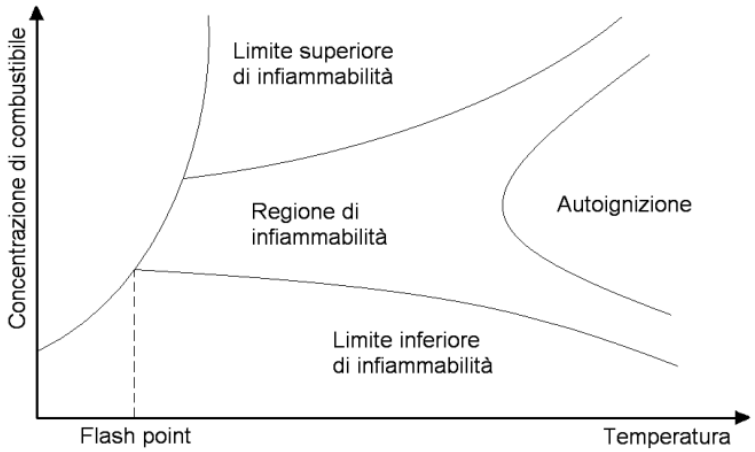


Figura 3.12: limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugge al controllo dell'uomo. Esso è un fenomeno complesso e quindi difficilmente schematizzabile. Tuttavia la dinamica dell'incendio si può descrivere in quattro fasi caratteristiche:

- ignizione;
- propagazione;
- incendio generalizzato;
- declino.

Nella prima fase, quella di *ignizione*, una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. La temperatura raggiunta in questa fase dal materiale, via via crescente, innesca la degradazione termica con conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (*pirolisi*). Come detto in precedenza, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco quando raggiunta la temperatura di ignizione) s'innesca la combustione. In breve tempo la fiamma prodotta rilascia calore favorendo ulteriormente questo fenomeno, quindi autoalimentandosi. Questa fase è quella di *propagazione*, nella quale la temperatura aumenta molto velocemente, come mostrato in Figura 3.13.

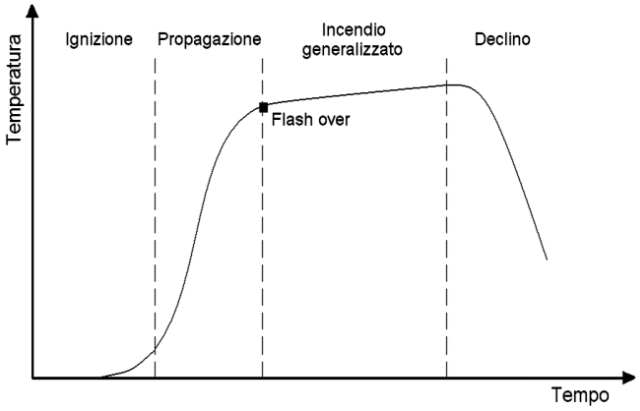


Figura 3.13: Curva ideale di progressione di un incendio

Nelle due fasi iniziali dell'incendio le fiamme sono localizzate e le temperature sono contenute; risulta quindi possibile un intervento per limitare i danni senza rischi eccessivi e con buone probabilità di successo. La terza fase, detta *incendio generalizzato* o *flash over*, corrisponde allo stadio di massimo rilascio del calore. La miscela di gas infiammabili causa la rapida propagazione delle fiamme che a loro volta portano alla decomposizione del materiale solido e quindi alimentano ulteriormente l'incendio. In questa fase si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. Con l'esaurirsi del combustibile o del comburente la temperatura inizia a scendere, fino a che l'incendio si estingue (indicativamente sotto i 200°C): è la fase conclusiva, quella di *declino* o *estinzione*.

Quando si ha a che fare con un materiale solido, come nel caso dei polimeri, il processo di combustione è molto più complesso di quanto non lo sia per combustibili gassosi. Per questi ultimi, infatti, velocità e composizione dei gas possono essere regolati in maniera arbitraria; nel caso di matrici polimeriche, invece, il combustibile è fornito dal materiale solido in maniera progressiva, man mano che esso si degrada. La velocità e la composizione dei gas sono quindi variabili, in quanto dipendono da diversi fattori, come intensità del riscaldamento esterno, temperatura di inizio decomposizione, cinetica di decomposizione.

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 3.14.

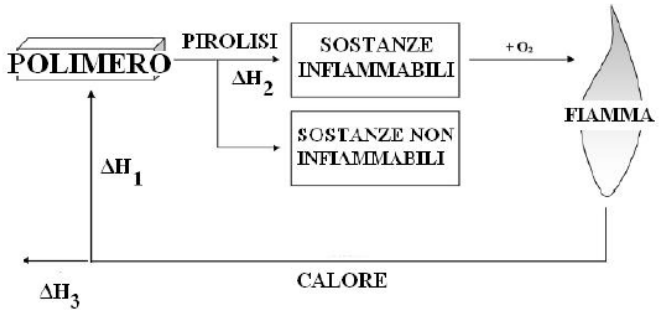


Figura 3.14: generico meccanismo di combustione dei polimeri

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile ed energia termica (ΔH_2); il combustibile sviluppato si combina con l'ossigeno ed è bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato e continuare la pirolisi (ΔH_1) oppure essere disperso nell'ambiente esterno (ΔH_3). In ogni caso affinché la combustione abbia luogo deve sussistere equilibrio tra i vari processi coinvolti.

Durante la combustione di un polimero, nello specifico un poliuretano, si possono distinguere quattro fasi. Si desidera descriverle brevemente.

3.6.1. Ritardanti di fiamma e proprietà barriera

Il compito dei ritardanti di fiamma è quello di interrompere il ciclo autoalimentato di combustione, riducendo la velocità dei processi chimici e/o fisici che hanno luogo in uno o più degli stadi che lo costituiscono. L'effetto ultimo di un ritardante di fiamma, qualunque sia il suo meccanismo di azione, è di ridurre la velocità di trasferimento del calore al polimero al di sotto del valore minimo richiesto per l'auto alimentazione della combustione. I ritardanti di fiamma possono svolgere il loro ruolo solo quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato, come nelle fasi iniziali di un incendio. Quando l'incendio raggiunge il "flashover", come già detto, la combustione non può più essere fermata, ma solo confinata.

Le strutture chimiche con proprietà ritardanti di fiamma possono essere introdotte nei materiali polimerici sia in modo permanente mediante modificazione chimica o copolimerizzazione, sia per mezzo di additivi. Il primo approccio presenta alcuni vantaggi quali: la distribuzione uniforme del ritardante nel materiale e la permanenza delle caratteristiche di ritardo alla fiamma per l'eliminazione dei fenomeni di migrazione o estrazione, per esempio nei processi di lavaggio nel caso dei tessuti.

L'uso di additivi è un approccio più generale e più facilmente utilizzabile in quanto permette di attribuire livelli diversi di ritardo alla fiamma senza modificare il processo di sintesi dei polimeri, cosa che risulterebbe economicamente troppo gravosa. I ritardanti di fiamma, oltre ad essere efficienti nel diminuire l'infiammabilità del polimero, devono anche essere termicamente stabili alla temperatura di trasformazione del materiale, non interferire negativamente con gli altri additivi del polimero quali per esempio gli antiossidanti, non essere tossici e non dare fumi corrosivi, tossici o oscuranti nel caso di esposizione all'incendio. In genere l'obiettivo deve essere quello di trovare il miglior compromesso possibile rispetto a tutte queste caratteristiche richieste ai ritardanti di fiamma, compromesso che dipende soprattutto dall'utilizzo che il materiale dovrà avere e di conseguenza dalle proprietà richieste.

Le percentuali di additivo necessarie per i polimeri sono molto variabili a seconda della natura del polimero e della sua applicazione e vanno da poche parti per milione fino ad arrivare anche al 60% (idrossidi nelle guaine in elastomero di cavi elettrici), con valori medi di 10-30%.

Rispetto al loro meccanismo di azione, i ritardanti di fiamma possono essere classificati a seconda che agiscano nella fase condensata in cui avviene la degradazione termica del polimero o nella fase gas in cui avviene la combustione dei prodotti volatili. Per quanto riguarda invece il tipo di meccanismo, in entrambe le fasi, esso può essere chimico o fisico. Gli studi effettuati sui meccanismi hanno indicato che molto spesso i ritardanti di fiamma agiscono con una combinazione di diversi meccanismi che dipende dal tipo di polimero in cui sono utilizzati.

Gli agenti antifiamma che agiscono per via fisica, sviluppano la loro azione secondo i seguenti meccanismi:

- <u>Per raffreddamento</u>: il ritardante si decompone secondo una reazione endotermica che porta il substrato ad una temperatura inferiore a quella richiesta per alimentare il processo di combustione.

- Per diluizione: l'aggiunta di sostanze inerti e di additivi, che sviluppano gas inerti per decomposizione, diluisce il combustibile nella fase sia solida che gassosa, facendo in modo che non sia superato il limite di accensione della miscela gassosa.
- Per rivestimento (coating): l'additivo porta alla formazione sulla superficie del materiale di uno strato protettivo solido che si comporta da barriera verso l'ossigeno. Ciò comporta un minore apporto di calore al polimero, con conseguente rallentamento del fenomeno di pirolisi e una diminuzione di apporto di ossigeno al processo di combustione.

I ritardanti che agiscono per via chimica sviluppano la loro azione secondo i seguenti meccanismi:

- Reazione nella fase gassosa: il ritardante di fiamma e i suoi prodotti di decomposizione ostacolano il meccanismo radicalico del processo di combustione che avviene in fase gassosa, formando radicali meno reattivi di quelli normalmente presenti nel processo di ignizione. I processi esotermici che ne derivano, sono così interrotti e il sistema si raffredda, riducendo o sopprimendo la quantità di gas infiammabili prodotti.
- Reazione nella fase solida: può svolgersi in due diversi modi. Il primo coinvolge un processo di disidratazione che porta alla formazione di uno strato carbonioso protettivo (char) sulla superficie del materiale, il quale agisce da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (ossigeno) e combustibile. Il secondo (intumescenza) fa si che questo strato incombusto, rigonfiandosi, peggiori ulteriormente le sue caratteristiche di scambio termico (l'aria è un buon isolante termico), impedendo l'avanzamento ulteriore della combustione ed evitando l'emissione di fumi e gas tossici.

La reazione di combustione dei materiali organici è di natura radicalica, cioè avviene attraverso gli stadi di iniziazione, propagazione e terminazione radicalica. I radicali sono specie chimiche altamente reattive a causa della loro configurazione elettronica, caratterizzate dalla presenza di almeno un'orbitale non totalmente occupato. La sua elevata reattività è dovuta alla tendenza ad acquisire l'elettrone mancante, con conseguente diminuzione della propria energia. Questa reazione spesso avviene a spese delle molecole dell'ambiente circostante, ossia con generazione altri radicali che, tramite una propagazione a catena, ne generano altri ancora fino a che le condizioni di temperatura, pressione e presenza di reagenti lo consentono.

Il processo di combustione può essere schematizzato in tre fasi:

1) Iniziazione (innesco) con scissione delle molecole iniziali e formazione dei primi radicali, $O\bullet$ (radicale dell'ossidante), $R\bullet$ (radicale del riducente)
   $O_2 \rightarrow 2O\bullet$
   $R-R \rightarrow 2R\bullet$
2) Propagazione dei radicali (reazione a catena)
   $O\bullet + O_2 \rightarrow O_2 + O\bullet$
   $O\bullet + R-R \rightarrow RO + R\bullet$
3) Terminazione (reazione di due radicali tra loro)
   $O\bullet + O\bullet \rightarrow O_2$
   $O\bullet + R\bullet \rightarrow RO$
   $R\bullet + R\bullet \rightarrow R-R$

I primi due processi tendono a fare proseguire la combustione, mentre il terzo tende ad estinguerla, in quanto porta ad una diminuzione della concentrazione delle specie radicali che presenti. L'azione dei ritardanti di fiamma consiste nell'inibire il processo di combustione.

I criteri di scelta del ritardante di fiamma da utilizzare sono molteplici e coinvolgono aspetti legati all'efficacia dell'azione, all'eventuale modifica di altre proprietà del materiale, agli effetti sulla salute umana e all'impatto ambientale.

La classificazione dei più comuni ritardanti di fiamma è visualizzata in figura 3.15, dalla quale si evince che gli additivi più noti ed utilizzati comprendono:

- idrossidi inorganici
- composti alogenati
- sistemi sinergici alogeno metallo
- composti fosforati
- sistemi a comportamento intumescente
- fillosilicati nanodispersi

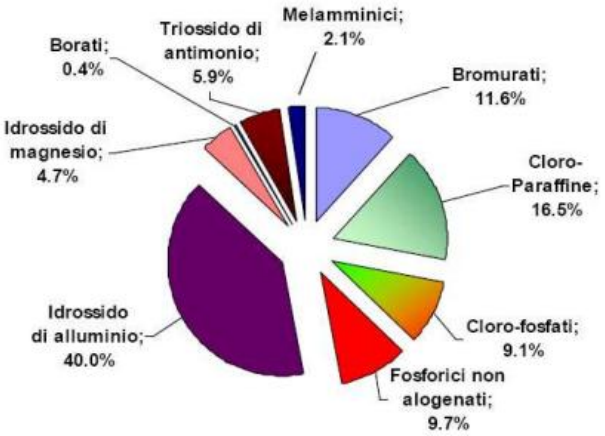


Figura 3.15: Classificazione e andamento del mercato dei ritardanti di fiamma

<u>Gli idrossidi inorganici</u>

Gli idrossidi di alluminio e di magnesio sono i ritardanti di fiamma inorganici più utilizzati. La loro azione è legata alla disidratazione che avviene per effetto della temperatura:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$$

Quest due idrossidi hanno un comportamento simile: l'unica differenza sta nella temperatura alla quale si verifica la reazione di disidratazione: quella dell'idrossido di alluminio si verifica a partire da 180-220°C, quella dell'idrossido di magnesio a partire da 325-350°C.

Il meccanismo di azione generalmente accettato per questi idrossidi è basato sulla loro azione di tipo fisico in fase sia condensata che gassosa. Nella fase condensata la temperatura del polimero e abbassata per l'effetto endotermico della reazione di disidratazione, per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta, che alle temperature alle quali avviene la disidratazione passa in fase gas, e per l'aumento della capacità termica del substrato a causa dell'accumulo di ossido di alluminio o di magnesio sulla superficie in fase di combustione. L'abbassamento di temperatura del polimero porta ad una diminuzione della velocità di degradazione e quindi ad una diminuzione della velocità di alimentazione della fiamma. Se questa velocità scende al di sotto del valore di auto-alimentazione della combustione, la

fiamma si estingue. Nella fase gas, inoltre, l'acqua vaporizzata diluisce i prodotti combustibili e può portarne la concentrazione al di sotto del limite inferiore di infiammabilità. Inoltre, la diluizione porta alla diminuzione della temperatura dei gas che può risultare inferiore alla temperatura di accensione. Entrambe queste azioni fisiche nella fase gas possono portare allo spegnimento della fiamma. Gli idrossidi inorganici sono considerati gli additivi ritardanti di fiamma a più basso impatto ambientale perché la loro azione è associata solamente alla formazione di acqua e di solito essi diminuiscono la densità ottica dei fumi generati dalla combustione. Purtroppo, l'efficienza degli idrossidi inorganici è molto bassa e in genere è necessario utilizzarli a concentrazioni elevate (50-60%) perché sia possibile raggiungere i livelli di ritardo alla fiamma richiesti. Il loro impiego è quindi limitato alle sole applicazioni in cui i polimeri sono in grado di sopportare una tale concentrazione di carica senza un crollo delle altre proprietà, come nel caso degli elastomeri.

Sistemi basati sui composti alogenati

I ritardanti di fiamma più efficienti e versatili finora commercializzati sono composti alogenati (clorurati alifatici o bromurati aromatici), generalmente utilizzati in combinazione con composti metallici. Il meccanismo di azione di solito attribuito a questi ritardanti di fiamma è basato su una azione chimica in fase gas.

L'effetto di questi composti è detto di "avvelenamento della fiamma" e porta ad uno spegnimento della stessa. I composti alogenati introdotti nella matrice polimerica eliminano per degradazione termica acido alogenidrico (HX), che agisce da inibitore del processo radicalico che avviene nella fiamma. Il meccanismo inibitore consiste nella cattura da parte dell'acido alogenidrico di radicali H• e OH•, che sono i più attivi nel propagare il processo di combustione.

Nelle fiamme alimentate da idrocarburi, infatti, l'ossigeno è consumato per reazione con radicali H• attraverso la reazione:

$$H\bullet + O_2 \rightarrow OH\bullet + O$$

La reazione di ossidazione del CO a CO_2, fortemente esotermica, fornisce un contributo fondamentale al calore totale svolto dalla combustione e quindi trasmesso al polimero; questa reazione è dovuta alla reazione del CO con i radicali OH•:

$$CO + OH\bullet \rightarrow CO_2 + H\bullet$$

L'acido alogenidrico reagisce con i radicali H• e OH• nella fiamma sostituendoli con atomi di alogeno (X•) che sono meno reattivi.

$$H\bullet + HX \rightarrow H_2 + X\bullet$$

$$OH\bullet + HX \rightarrow H_2O + X\bullet$$

Come conseguenza di queste reazioni, la velocità complessiva del rilascio di calore della combustione diminuisce provocando la diminuzione della velocità di trasferimento del calore dalla fiamma al polimero. Nel caso si raggiunga il limite minimo per l'autoalimentazione, la fiamma si spegne.

E' stato osservato che l'efficienza degli acidi alogenidrici diminuisce nella sequenza:

$$HI > HBr > HCl > HF$$

Di solito si usano composti clorurati o bromurati perché gli ioduri sono termicamente instabili e non resistono alle condizioni di trasformazione dei polimeri e i composti fluorurati sono troppo poco efficienti. La scelta del composto alogenato dipende dal tipo di polimero al quale esso deve essere addizionato. In particolare, si cerca di utilizzare un composto che liberi l'acido alogenidrico nel medesimo intervallo di temperatura nel quale il polimero si decompone alimentando la fiamma con i prodotti di degradazione volatili. In questo modo il combustibile e l'inibitore raggiungono contemporaneamente la fase gas, ottimizzando l'effetto di avvelenamento della fiamma cercato.

Composti a base fosforo

Generalmente agiscono in fase solida, favorendo la carbonizzazione del substrato in cui vengono dispersi, con formazione di uno strato vetroso che inibisce il processo di pirolisi, non più alimentato da combustibile gassoso. Inoltre, lo strato formato ha proprietà intumescenti e protegge il polimero sottostante dal calore della fiamma. I ritardanti di fiamma a base di fosforo sono sia organici che inorganici.

Osservando l'azione di questi composti più nel dettaglio, si può notare che in fase condensata, ad alta temperatura e in presenza di ossigeno, i composti fosforici si decompongono dando vapore acqueo e ossidi di fosforo. Questi a loro volta reagiscono con la matrice polimerica disidratandola, con una reazione endotermica, e formando acido fosforico. Il ciclo può così riprendere: man mano che la combustione del polimero procede, però, l'acqua prodotta diminuisce, facendo si che gli ossidi di fosforo possano reagire con i prodotti idrocarburici di combustione. Ciò porta alla formazione di uno strato solido (char), con caratteristiche di isolante termico, che si interpone tra la fase gassosa e il polimero. Il meccanismo antifiamma in questo caso è estremamente efficace ma i composti del fosforo, al pari di quelli alogenati, generano sostanze estremamente tossiche in fase di combustione e per questo motivo rendono il loro utilizzo difficoltoso.

Composti a base azoto

I ritardanti di fiamma più utilizzati a base di azoto sono i composti melamminici. Tale categoria rappresenta un piccolo segmento, seppure in rapida crescita, del mercato degli antifiamma. In questa famiglia di ritardanti è possibile distinguere tre classi:

- Melammina pura;
- Derivati della melammina;
- Omologhi della melammina.

I ritardanti di fiamma a base di melammina presentano proprietà ignifughe eccellenti, grazie alla loro capacità di interferire in modo differente con il processo di combustione. Questi composti possono:

- Produrre un raffreddamento del substrato in seguito ad un processo di decomposizione endotermico.
- Liberare gas non-combustibili, come azoto gassoso, che ostacolano la propagazione della combustione.
- Formare uno strato protettivo che agisce da barriera al calore.
- Indurre reazioni chimiche che contribuiscono al comportamento intumescente.

- Agire in sinergia con altri tipi di ritardanti di fiamma, tipicamente a base di fosforo, con potenziamento della loro azione.

Il crescente interesse verso i composti melamminici è dovuto ai numerosi vantaggi che essi offrono, quali:

- basso costo;
- bassa tossicità;
- riduzione della densità dei fumi;
- produzione ridotta di fumi;
- basso impatto ambientale;
- facilità di manipolazione.

I composti melamminici sono utilizzati nei poliuretani e nelle poliammidi ma recentemente si sta sperimentando il loro impiego con le poliolefine e i poliesteri. Tali composti quando degradano formando acido fosforico e acqua. L'acqua ha un effetto dissipativo nei confronti del calore e abbassa la temperatura del substrato, l'acido fosforico inoltre reagisce con il polimero e induce la formazione di esteri fosforici, che a causa di un ulteriore decomposizione, formano uno strato protettivo.

Ritardanti di fiamma a base silicio

Negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse verso i ritardanti a base di silicio come sostituti dei composti alogenati e a base di fosforo. I più utilizzati sono i POSS, un tipo di silsesquiossani ibridi organico-inorganici nei quali ogni atomo di silicio è legato mediamente ad un atomo e mezzo di ossigeno (sesqui) e ad un gruppo idrocarburico R (-ano). I silsesquiossani possono avere struttura random, a scalini, a gabbia chiusa o a gabbia semiaperta. I POSS sono silsesquiossani a gabbia chiusa e hanno dimensioni nanometriche, comprese tra 1 e 3 nm. L'aggiunta di POSS alle matrici polimeriche svolge una importante azione di ritardo alla fiamma. Quando il composito brucia, la parte organica dei filler si allontana, mentre quella inorganica forma uno strato di silice sulla superficie del materiale, proteggendo la parte sottostante.

I composti a base di zinco

I composti a base di zinco sono efficaci nella fase condensata ed in alcuni casi anche nella fase gassosa. Agiscono rilasciando acqua con reazione endotermica e generando uno strato vetroso protettivo sulla superficie del materiale; inoltre, in presenza di boro, possono rilasciare acido borico, che provoca la carbonizzazione del materiale, riducendo l'emissione di gas infiammabili. Il meccanismo è analogo a quello dei ritardanti di fiamma a base di fosforo: si assiste, a seguito di un processo di disidratazione, alla formazione di uno strato carbonioso protettivo (char) sulla superficie del materiale che funge da barriera protettiva e riduce gli scambi di calore e massa tra comburente (ossigeno) e combustibile. Lo zinco borato ($4ZnO \cdot 6B_2O_3 \cdot 7H_2O$) è un ritardante di fiamma multifunzione, che può potenziare l'azione degli alogeni agendo in sinergia con l'ossido di antimonio; nei sistemi antifiamma privi di alogeni, invece, promuove la formazione di uno strato superficiale ceramico e, la sua forte azione di soppressione dei fumi, aiuta ad aumentare il tempo utile alla fuga in caso d'incendio.

Fillosilicati nanodispersi

Aggiungendo al polimero una fase inorganica si ottiene un materiale definito in gergo polimero caricato. In questo modo si possono incrementare la resistenza meccanica o la resistenza all'impatto, oppure ridurre altre proprietà quali la conducibilità elettrica o la permeabilità ai gas come ossigeno e vapor d'acqua. Fattori importanti per ottenere questi risultati sono il rapporto lunghezza/diametro (fattore di forma) e la dispersione della fase inorganica: al loro aumentare corrisponde un miglioramento delle proprietà del materiale. Nei polimeri caricati di tipo convenzionale, a livello macroscopico vi è una separazione abbastanza netta tra la fase organica e la fase inorganica, che rappresenta un limite alla possibilità di miglioramento delle proprietà dei materiali polimerici. Questo limite può essere superato in una nuova classe di materiali polimerici, definiti nanocompositi polimero/fillosilicato (PLSN, dall'inglese polymer layered silicate nanocomposites). Essi costituiscono un ibrido tra una fase organica (il polimero) ed una fase inorganica, in cui le dimensioni della fase dispersa sono dell'ordine di pochi nanometri [39] [40].

Dati recenti, ottenuti dalla combustione di nanocompositi polimerici [41] [42], mostrano che i PLSN possono contribuire allo sviluppo di nuovi materiali ritardati alla fiamma.

Questa riduzione dell'infiammabilità è attribuita ad un'azione in fase condensata dovuta alla formazione di un residuo ad elevata stabilità termica in grado di operare come barriera di protezione, mediante riduzione dei trasferimenti di calore e massa tra fiamma e polimero. La stabilità termica del residuo è garantita dalla struttura nanocomposita del residuo stesso [41].

4. Materiali e metodi

4.1. Materiali

Per la deposizione del multilayer, il substrato di partenza utilizzato è stato cotone 100% di grammatura 200 g/m^2. Questo substrato, grazie alla sua idrofilicità e grazie alla sua rugosità e irregolarità delle sue fibre, rappresenta un substrato ideale per la deposizione LbL, che non necessita di lavorazioni particolari del substrato stesso prima della deposizione, se non un accurato lavaggio per la rimozione di eventuali impurezze presenti.

I materiali per la costruzione del multilayer sono stati depositati a partire da:

- una soluzione acquosa contenente una polietilenimmina ramificata (BPEI, branched polyethylenimine) all'1% in peso;
- una soluzione acquosa contenente un acrilato uretano alifatico (resina UCECOAT® 6558) all'1% in peso con un fotoiniziatore al 4% in peso (calcolato rispetto alla quantità di resina in soluzione); come fotoiniziatore è stato utilizzato ESACURE DP 250, fornito da Lamberti S.p.a.;
- sospensioni in acqua di montmorillonite in forma sodica (MMT), a diverse percentuali in peso (0.2 e 1% in peso)

La montmorillonite è un minerale, un fillosilicato di alluminio e magnesio appartenente alla famiglia delle smectiti. La montmorillonite è una smectite con rapporto 2:1 tra piani tetraedrici e piani ottaedrici (figura 4.1 a sinistra).

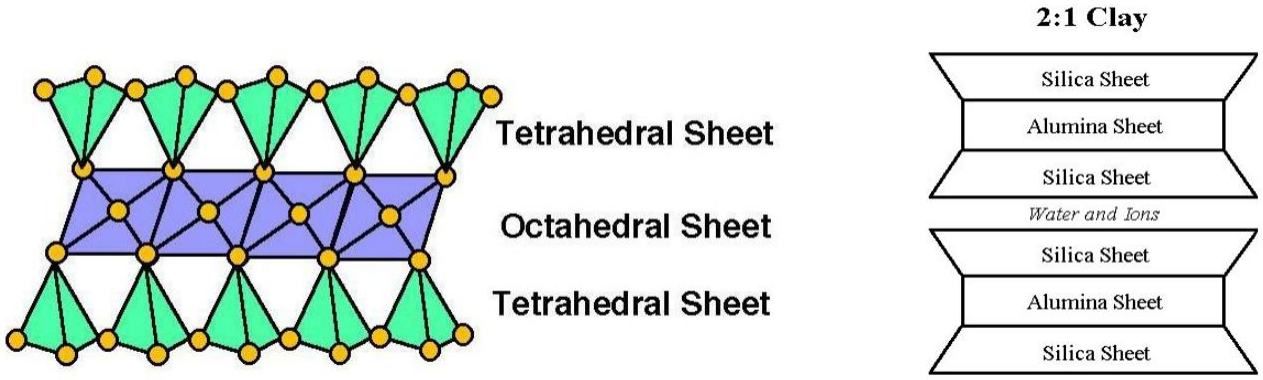


Figura 4.1: a sinistra, rappresentazione dell'alternanza di piani tetraedrici e di piani ottaedrici nella struttura della montmorillonite; a destra, alternanza di piani contenenti prevalentemente atomi di Si con piani contenenti atomi di Al.

Nelle smectiti, le sostituzioni isomorfe, che prevedono la sostituzione di Si^{4+} e Al^{3+} con altri cationi a valenza inferiore (ad es. Mg^{2+}), hanno luogo nello strato tetraedrico (Al^{3+} al posto di Si^{4+}) nonché in quello ottaedrico con Mg^{2+} e Fe^{2+} che sostituiscono l'Al^{3+}. Il bilancio di carica è ottenuto attraverso cationi in posizione interstrato (Figura 2).

Questa sostituzione isomorfa con cationi a valenza inferiore porta ad uno sbilanciamento di carica, con presenza di una carica netta negativa sulle facce del minerale.

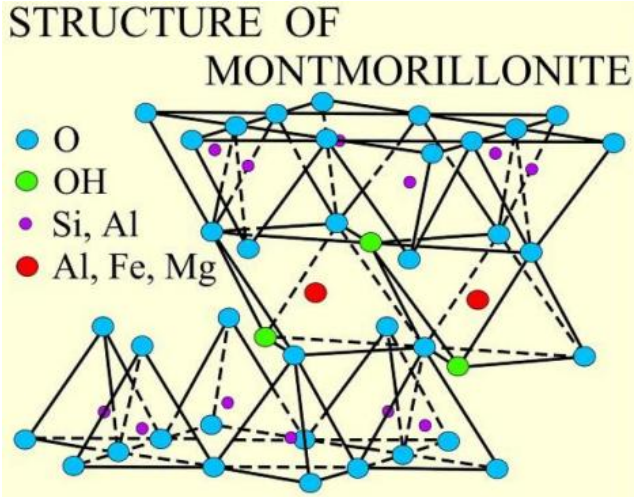


Figura 4.2: struttura della montmorillonite

Su ogni campione di cotone sono stati depositati, tramite processo LbL, 5 quadlayers (per un totale quindi di 20 layers) procedendo per dipping consecutivo del cotone all'interno delle seguenti soluzioni:

1) soluzione di BPEI carica positivamente
2) soluzione di resina UCECOAT® 6558 carica negativamente
3) soluzione di BPEI carica positivamente
4) sospensione di MMT carica negativamente

Per quanto riguarda la sospensione di MMT, sono stati ottenuti multilayers utilizzando due concentrazioni, pari allo 0,2 e 1% in peso.

Per il primo quadlayer, il tempo di dipping utilizzato è stato di 5 minuti, per un miglior ancoraggio al substrato dei primi layers depositati. Per i quadlayers successivi, il tempo di dipping è stato ridotto a 3 minuti. Tra ogni step di dipping, è stato effettuato un lavaggio in acqua deionizzata della durata di 1 minuto.

Dopo aver depositato i multilayer su ogni substrato, sono state ottenute quattro diverse tipologie di campioni (per entrambe le sospensioni di MMT) secondo le seguenti modalità:

- alcuni campioni sono stati tenuti tal quali
- alcuni campioni sono stati lavati per 1 ora in acqua a 50 °C con agitatore magnetico
- alcuni campioni sono stati fotoreticolati
- alcuni campioni sono stati prima fotoreticolati e poi lavati per 1 ora in acqua a 50 °C con agitatore magnetico

Queste diverse tipologie di campioni da analizzare sono state pensate per poter valutare, oltre all'effetto di ritardo alla fiamma apportato dal multilayer tal quale, anche gli effetti negativi che potrebbero avere su questo multilayer i lavaggi in acqua e i possibili effetti positivi della reticolazione del film depositato.

4.2. Deposizione LbL robotizzata

Per la deposizione di tutti i multilayers descritti nel paragrafo precedente, è stato utilizzato un macchinario costituito da un braccio meccanico fissato ad una traversa orizzontale;

all'estremità del braccio, dotata di appositi afferraggi, sono stati fissati i campioni da rivestire. Questo braccio meccanico possiede due gradi di libertà; ha la possibilità, infatti, di muoversi lungo una direzione x, costituita dalla traversa orizzontale, e verso il basso, lungo una direzione y, al fine di immergere i campioni da rivestire all'interno delle soluzioni di deposizione.

L'operatore posiziona consecutivamente, al di sotto della traversa orizzontale, i contenitori contenenti le soluzioni/sospensioni di deposizione e successivamente imposta i vari parametri necessari al funzionamento del braccio meccanico. I primi parametri da impostare, tramite un apposito programma (software DIP COATER) con cui è interfacciato, sono la coordinata x alla quale si trova ogni contenitore e il livello della soluzione/sospensione al suo interno, espresso come coordinata y a partire dalla base del contenitore; la correttezza di quest'ultimo parametro è di fondamentale importanza, in quanto da questo momento il sistema assegna la coordinata $y = 0$ proprio al livello del liquido nel contenitore. Successivamente, al fine della completa immersione dei campioni all'interno dei vari contenitori, è necessario impostare la loro altezza.

Al termine dell'impostazione dei parametri appena descritti, si passa al settaggio della sequenza dei movimenti che il braccio meccanico deve compiere per portare a termine l'intera deposizione. Inizialmente, per ogni step, si imposta la coordinata x alla quale il braccio deve fermarsi, spostandosi lungo la traversa orizzontale. Ogni step di deposizione prevede poi l'inserimento di due righe della sequenza, una per la discesa del braccio per immergere i campioni all'interno delle soluzioni e una per la sua risalita.

Ogni riga della sequenza contiene tre diversi parametri. In generale, la scritta è del tipo seguente:

{n -b c d} discesa del braccio, immersione dei campioni

{n e f g} risalita del braccio, emersione dei campioni

Il numero n iniziale indica lo step di deposizione. Il secondo numero (b ed e) rappresenta la coordinata y, espressa in cm, alla quale deve spostarsi il braccio; nella riga di discesa il valore avrà segno negativo in quanto, come detto, la coordinata $y = 0$ corrisponde al livello del liquido nei contenitori. Il terzo numero (c e f) indica rispettivamente la velocità di discesa e di risalita del braccio per l'immersione/emersione dei campioni; in genere, il valore di f è molto più basso del valore di c, in quanto la velocità di risalita del braccio è mantenuta volutamente bassa per permettere una prima rimozione, tramite sgocciolamento, della soluzione in eccesso, prima dello step di lavaggio. Questo accorgimento permette di evitare un eccessivo inquinamento delle varie soluzioni di deposizione. Infine, l'ultimo numero della sequenza (d e g) rappresenta il tempo, espresso in secondi, per cui il braccio rimane fermo una volta raggiunta la coordinata x e y dello step di deposizione corrente. In altre parole, d rappresenta il tempo in cui il campione rimane immerso nella soluzione e g rappresenta il tempo in cui il campione rimane a sgocciolare una volta raggiunta, al termine della risalita, la coordinata $y = f$.

4.3. Metodi di caratterizzazione

Per caratterizzare i multilayers ottenuti sono state eseguite le seguenti analisi:

- FTIR – ATR
- TGA

- SEM

Per la valutazione del ritardo alla fiamma e, in generale, del comportamento al fuoco, sono invece state eseguite le seguenti analisi:

- Prove di combustione forzata (cono calorimetro)
- Prove di infiammabilità UL-94 in configurazione orizzontale

4.3.1. Spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR)

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), ovvero con lunghezza d'onda compresa fra 0,78 e 100 μm, da parte di alcune molecole.

Questo fenomeno è dovuto alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, entrando in risonanza con essi e facendo vibrare gli atomi; ciò si verifica quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame.

Le vibrazioni dei legami, mostrate in Figura 4.3, si possono classificare nel modo seguente:

- *stretching*: variazione della lunghezza dei legami; può essere simmetrico (se i legami si accorciano o si allungano contemporaneamente) o asimmetrico (se un legame si allunga mentre l'altro si accorcia)
- *bending*: variazione degli angoli di legame; può essere nel piano o fuori dal piano, a seconda che le vibrazioni dei legami avvengano in uno stesso piano o no. Il *bending* nel piano può essere scissoring o rocking; quello fuori dal piano può essere *twisting* o *wagging*. Inoltre, perché una radiazione IR sia assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo, cioè della polarità della molecola.

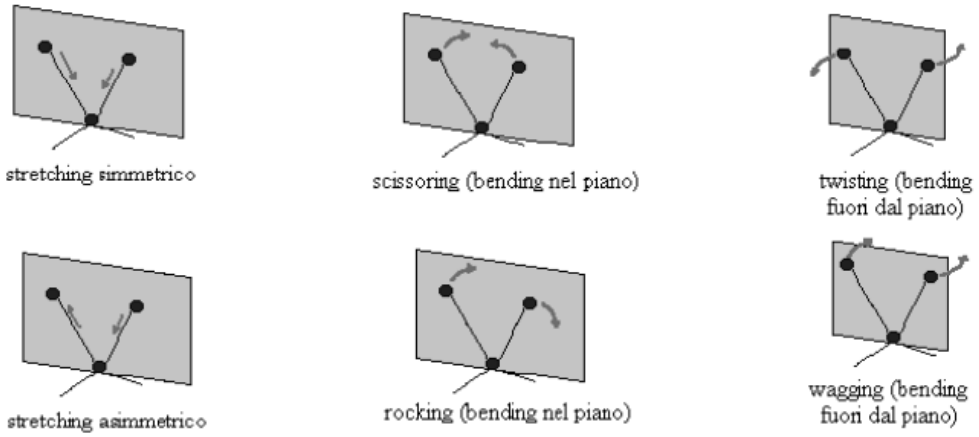


Figura 4.3: illustrazione schematica delle diverse tipologie di vibrazioni dei legami chimici

L'interazione con la radiazione elettromagnetica provoca transizioni vibrazionali: cambia l'energia della vibrazione di due o più atomi legati. Solo le vibrazioni che provocano una variazione di momento di dipolo del legame provocano assorbimento della radiazione infrarossa (IR attive).

La frequenza di stretching di un particolare gruppo funzionale può essere calcolata in modo approssimato usando la legge di Hooke dell'oscillatore armonico semplice:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

υ è la lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda [cm^{-1}]

c è la velocità della luce

k è la costante di forza del legame [$5 \cdot 10^5$ dine cm^{-1}]

m è la massa ridotta degli atomi coinvolti $\left[\frac{m_a m_b}{m_a + m_b}\right]$

Come è noto, infatti, vale la seguente relazione:

$E = h\upsilon$

dove E è l'energia associata alla radiazione, h è la costante di Planck ($h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s) e υ è frequenza della radiazione.

Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione è assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Poiché ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche (Tabella 4.1), è possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR), al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson. Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM), come mostrato in figura 4.4.

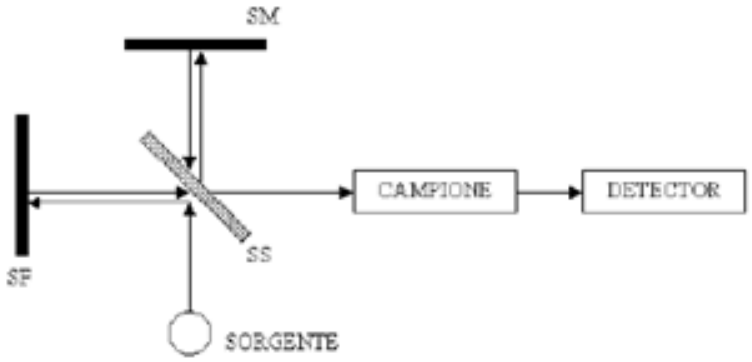


Figura 4.4: principio fisico di funzionamento dello spettrometro in trasformata di Fourier (FT-IR)

L'analisi è effettuata con uno strumento detto spettrofotometro e consiste nell'inviare verso la sostanza in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra 4000 e 400 cm^{-1}, e individuare quali di esse sono assorbite. Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semi-trasparente (*splitter*): i due raggi ottenuti sono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi sono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che è sottoposto a anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto *anodizzazione*. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione.

Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro, ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda (il reciproco della lunghezza d'onda).

Successivamente si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura.

Tabella 4.1: lunghezze d'onda di assorbimento dei principali legami chimici.

Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda λ (cm^{-1})	Intensità
C – H	Alcano	2965-2850 *(stretch)*	forte
	- CH_3	1450 *(bend)*	media
		1380 *(bend)*	media
	- CH_2 -	1465	media
	Alchene	3095-3010 *(stretch)*	media
		700-1000 *(bend)*	forte
	Alchino	3300 (circa)	forte
	Aldeide	2900-2820	debole
		2775-2700	debole
C – C	Alcano	700-1200	debole
	Alchene	1680-1620	variabile
	Alchino	2260-2100	variabile
C ≡ N	Nitrile	2260-2240	media
N – H	Ammina 1 e ammide	3500 (circa), *stretch*	media
	Ammina 2 e ammide	3500, *stretch*	media

Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda λ (cm^{-1})	Intensità
C = O	Chetone	1715	forte
	Aldeide	1725	forte
	Acido carbossilico	1710	forte
	Estere	1735	forte
	Ammide	1650	forte
	Anidride	1820-1760	forte
C – O	Alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000	forte
O – H	Alcol		
	monomero	3650-3590	variabile e netta
	legato con legame H	3400-3200	forte e allargata
	Acido carbossilico legato con legame H	3300-2500	variabile e allargata
C – X	Fluoruro	1400-100	forte
	Cloruro	800-600	forte
	Bromuro	600-500	forte
	Ioduro	500 (circa)	forte

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione. Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, detta riflettanza totale attenuata (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente (1-5 μm) sulla superficie del campione (figura 4.5). Durante la prova, quest'ultimo è posto a contatto con la superficie di un cristallo (di norma in ZnSe) attraverso cui è fatta passare la radiazione. Tale metodologia è raffigurata in figura.

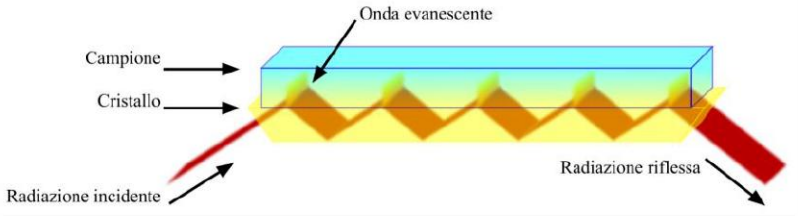


Figura 4.5: principio fisico della tecnica ATR-FTIR

Il campione, se è solido, è posto nello strumento sotto forma di pasticca con bromuro di potassio (KBr), che, come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti, è trasparente all'infrarosso. La pasticca è inserita nello strumento e, attraverso il computer collegato ad esso, si dà inizio all'analisi. Dopo pochi minuti, in base alle scansioni richieste, si ottiene lo spettro di assorbimento o di trasmittanza.

La banda di assorbimento, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di molecole presenti nella sostanza. Vale, infatti, la *legge di Lambert-Beer*:

$$\log \frac{I}{I_0} = A = \varepsilon \cdot c \cdot \lambda$$

dove A è l'assorbanza, I_0 è l'intensità della radiazione che incide il campione e I è l'intensità che esso emette, ε è il coefficiente di estinzione molare, c è la concentrazione e λ è la lunghezza del cammino ottico.

Il valore di ε per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza, la legge di Lambert-Beer può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse.

4.3.2. Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un metodo di analisi nel quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi è espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico è anche definito curva di decomposizione termica.

La strumentazione è concettualmente semplice, ma praticamente molto delicata e precisa e necessita di controllo e calibrazione periodici: in sostanza è una bilancia di estrema precisione in cui il campione è riscaldato progressivamente. La strumentazione (figura 4.6) può essere schematicamente divisa in quattro parti:

- una bilancia analitica sensibile (di portata compresa tra 5 e 20 mg)

- una fornace (temperatura dai 25 ai 1500 °C)
- un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte o reattiva (a seconda dell'ambiente di prova richiesto) e la diffusione del calore in ogni punto;
- un elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

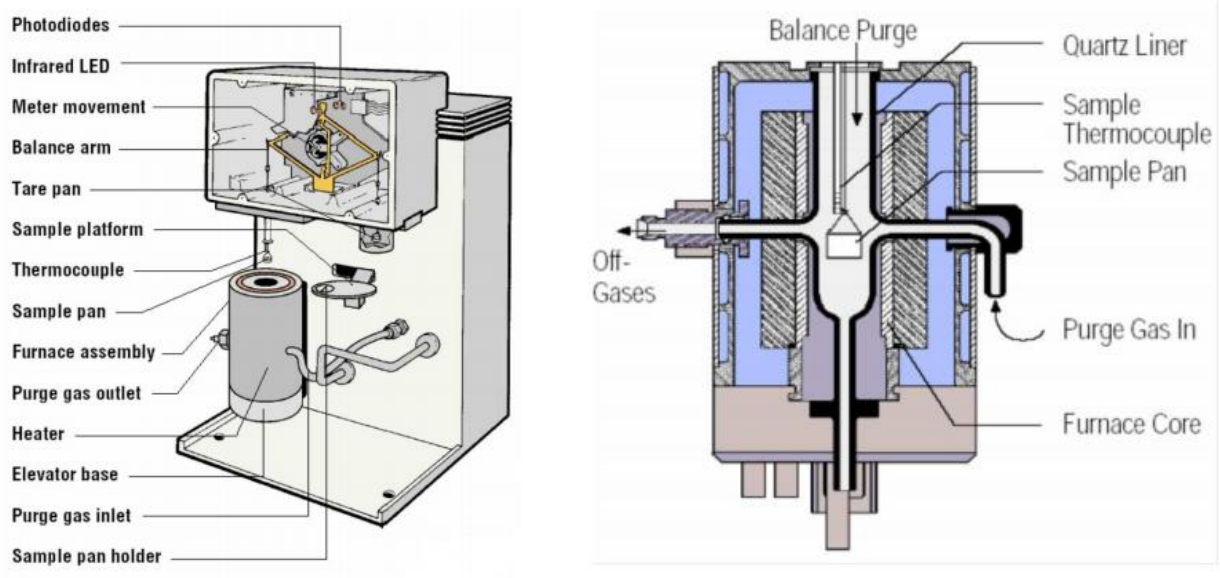


Figura 4.6: schema di una macchina per misure TGA (a sinistra); rappresentazione in sezione dello stesso macchinario (a destra).

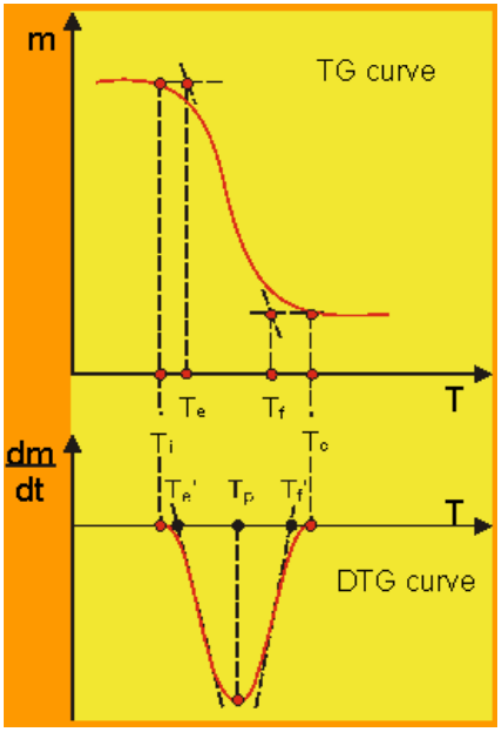
Le condizioni di impiego della termogravimetria dipendono dalle informazioni che si vogliono ottenere. Tuttavia il primo esperimento che è di solito effettuato per caratterizzare rapidamente la decomposizione di un materiale con formazione di prodotti volatili, consiste in un riscaldamento in corrente di gas inerte con innalzamento della temperatura di 10°C/min. I risultati dell'esperimento sono normalmente descritti e rappresentati in termini di percentuali di peso residuo del campione, in funzione della temperatura.

Uno degli usi più frequenti della TGA riguarda la valutazione della stabilità termica dei polimeri, in relazione alla possibilità di utilizzarli a temperature al di sopra della temperatura ambiente, cioè la massima temperatura alla quale si può riscaldare un polimero, prima che esso subisca modificazioni fisiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà.

L'isolamento ed il raffreddamento dell'esterno del forno sono necessari per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia. Per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione sono utilizzati gas inerti (solitamente azoto o argon); in caso si voglia invece studiare anche la degradazione del materiale dovuta all'ossidazione si utilizza ossigeno o aria. Nel primo caso la prova servirà alla valutazione delle sole reazioni chimiche di degradazioni dovute alla temperatura, nel secondo caso si valuteranno le degradazioni dovute a temperatura e ossidazione.

L'identificazione delle reazioni spesso complesse che avvengono per effetto del riscaldamento, generalmente non può essere effettuata solo sulla base delle variazioni di peso identificate con questa tecnica. Questo tipo di analisi è perciò limitato allo studio dei

fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente, di cristallizzazione di sostanze polimorfe o pseudopolimorfe, di sublimazione e di desorbimento.



Ti e Tc: temperature di inizio e fine perdita di peso, (difficili da determinare e poco utili)

Te e Tf: temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva integrale

T'e e T'f: temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva Derivata

Tp: temperatura del picco della DTG, corrisponde alla temperatura alla quale la degradazione ha velocità massima

Figura 4.7: temperature caratteristiche rilevabile con un'analisi termogravimetrica [43]

Oltre a quanto appena detto sull'influenza della velocità di riscaldamento sulle temperature caratteristiche ottenute da questa analisi, i principali errori che potrebbero verificarsi durante questa analisi nella determinazione del peso e della temperatura sono principalmente legata ai seguenti fattori:

- la formazione di correnti di gas e di turbolenze nell'atmosfera che circonda il campione può determinare variazioni di peso apparenti, non dovute però ad un effettivo processo di degradazione del campione in esame;
- la temperatura registrata in un termogramma è teoricamente la temperatura effettiva del campione, ma generalmente è registrata con una piccola termocoppia posizionata il più possibile vicino al contenitore del campione. Pertanto tali temperature sono di poco inferiori o superiori alla temperatura effettiva del campione.

Per ridurre al minimo qualsiasi fonte di errori, la TGA necessita quindi di opportuna taratura. L'analisi TGA, inoltre, essendo, come detto, una tecnica analitica quantitativa, fornisce informazioni su quanta massa del campione sta degradando e sulla velocità con cui questo processo avviene, ma non fornisce informazioni su cosa sta degradando e sui prodotti di degradazione (non è quindi una tecnica qualitativa): spesso questa analisi è quindi associata ad altre tecniche (es. DSC, FT-IR, ecc…).

4.3.3. Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), inventato nel 1931 dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll e perfezionato nel 1935 dai fratelli Hans e Zacharias Janssen, è un microscopio che, invece di sfruttare la luce come sorgente di radiazioni come avviene nei microscopi ottici, utilizza un fascio di elettroni. Dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, con l'uso di elettroni è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore rispetto a quella raggiungibile mediante l'uso di fotoni, poiché gli elettroni hanno una lunghezza d'onda molto più piccola.

Il SEM è dunque uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali permette di ottenere una vasta gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche strutturali e compositive relative alle varie parti di cui è costituito il campione. Per tali motivi il SEM, pur essendo nato allo scopo di ottenere una elevata risoluzione e tridimensionalità, ultimamente si è rivelato molto indicato anche nell'analisi della composizione chimica e dell'orientazione cristallografica di un campione, permettendo analisi di superficie e puntuali, sia qualitative, sia quantitative.

L'estrema versatilità di questo strumento è inoltre sostenuta dalla grande varietà dei campioni che possono essere analizzati, per quanto riguarda sia la loro natura (non sono analizzabili solo materiali contenenti fluidi), sia la loro dimensione e forma (fino a circa un decimetro cubo e di qualsiasi forma). Anche la preparazione dei campioni stessi è agevole perché, qualora essi non siano naturalmente conduttivi, è sufficiente sottoporre i campioni stessi ad un processo di metallizzazione, ossia ricoprire i campioni con un sottilissimo coating di un elemento conduttore, come la grafite o l'oro.

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (come mostrato in figura 4.8):

- una colonna elettronica, dove si crea il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

Il fascio elettronico è generato per effetto termoionico dalla sorgente elettronica posta in cima alla colonna costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che è portato ad elevata temperatura. Gli elettroni sono quindi accelerati ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio così generato è divergente, ma una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate all'interno della colonna lo riportano a convergenza e lo focalizzano. All'estremità inferiore della colonna, con una serie di bobine di scansione il fascio è deflesso in modo che, attraverso un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e colpisce il campione all'interno della camera da vuoto. Nel momento in cui gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi perdono energia, la quale è riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

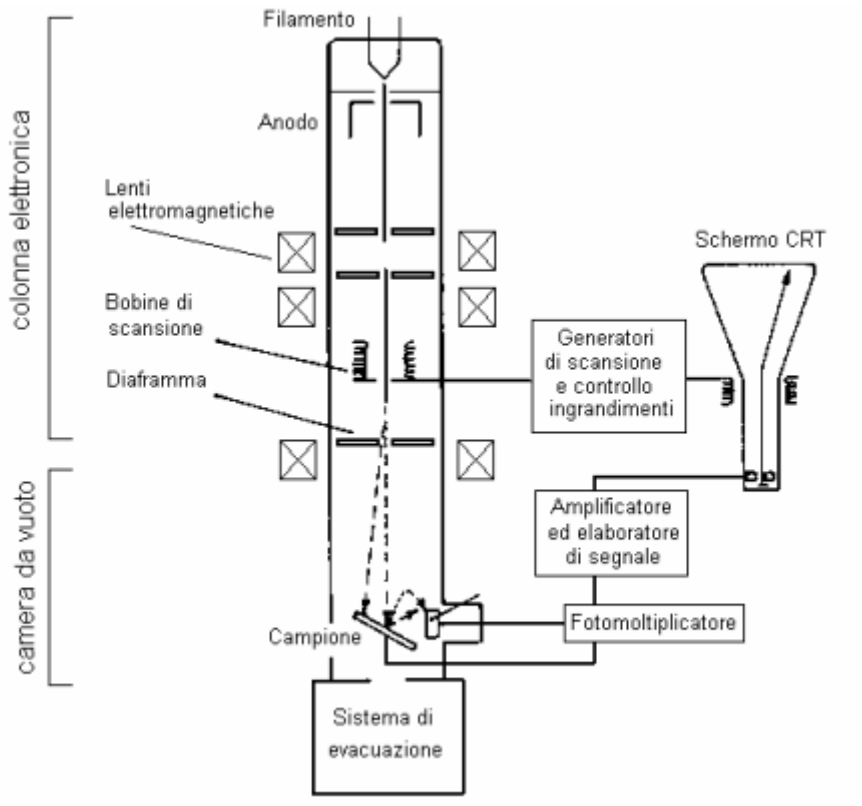


Figura 4.8: schema generale di un microscopio elettronico a scansione (SEM)

Dal momento in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione, gli elettroni del fascio iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali: diffusione elastica e diffusione anelastica.

Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali: elettroni retrodiffusi, elettroni secondari, elettroni Auger, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, coppie elettrone-lacuna, radiazione elettromagnetica (nello spettro UV-IR) e radiazione X.

La regione del campione denominata volume di interazione è la zona da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per essere rivelati (Figura 4.9).

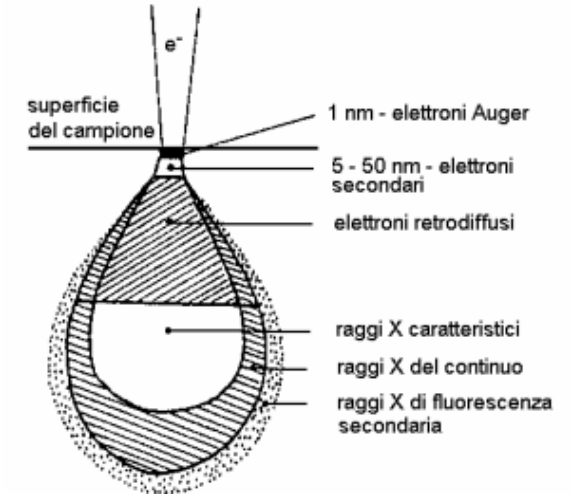


Figura 4.9: zone del campione in cui si originano determinati tipi di segnale, prodotti dall'interazione del fascio con il campione.

La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione; frequentemente risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione.

A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione grazie alla scansione del fascio elettronico. Quest'ultima, infatti, consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'area da esaminare, ed i segnali così generati variano di intensità punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, strutturali e chimiche del campione. Tali segnali sono raccolti da appositi rivelatori e da analogici e poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

I segnali più frequentemente analizzati sono:

- elettroni secondari (Secondary Electrons, SE);
- elettroni retrodiffusi (Backscattered Electrons, BSE);
- radiazione X.

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm). La proprietà principale di questo tipo di segnale è di essere fortemente controllato dalla morfologia del campione: ne risulta un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio evidenzia l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame. Questo tipo di segnale è quindi utilizzato per studiare le caratteristiche morfologiche di oggetti tridimensionali o dei loro rapporti strutturali.

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50 eV fino all'energia degli elettroni del fascio incidente) prodotti fino ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente dall'energia del fascio incidente e dalla composizione chimica (più precisamente dal peso atomico medio) del materiale di cui è costituito il campione. Ne risulta un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio evidenzia la diversità di composizione chimica delle varie parti che compongono il campione. Nello specifico risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Le eventuali parti vuote del campione risulteranno quindi nere, caso estremo che corrisponde a non emissione.

A differenza dei primi due tipi di segnale, la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è, infatti, di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio è interrotta e quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica.

La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni, con simultanea emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le ha prodotte e ne consentono il riconoscimento.

Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i

nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rivelazione (spettrometro EDS, in tal caso), che permettano di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

4.3.4. Cono calorimetro a consumo di ossigeno [44]

Il calorimetro a cono si è rivelato, negli ultimi anni, il miglior strumento per la misura della velocità di rilascio del calore durante la combustione di un materiale. Con questa prova (ASTM 1354 [45]), inoltre, è possibile ricavare informazioni riguardo all'opacità dei fumi e sul tipo di gas prodotti.

In questa prova il materiale è forzato a bruciare tramite irraggiamento omogeneo, a cui il provino, posto nell'apposito porta-campioni, è sottoposto per mezzo di un elemento riscaldante a forma di tronco di cono. È previsto inoltre tra il cono e il campione, a distanza di 1.5 cm dalla sua superficie, l'utilizzo di una scintilla (*spark ignition*), che innesca i fumi generati dalla degradazione termica del provino sottoposto al forte riscaldamento. Il cono è collegato ad una cappa di aspirazione, che raccoglie i fumi di combustione e calcola la percentuale di ossigeno in essi; un sensore laser calcola l'opacità dei fumi.

Una rappresentazione schematica dello strumento è mostrata in figura 4.10 Normalmente il calorimetro utilizza l'aria atmosferica del luogo in cui è collocato; d'altra parte, però, per studi particolari, sono impiegati calorimetri che lavorano con atmosfera controllata, cioè a pressione e/o a composizione diversa da quella atmosferica.

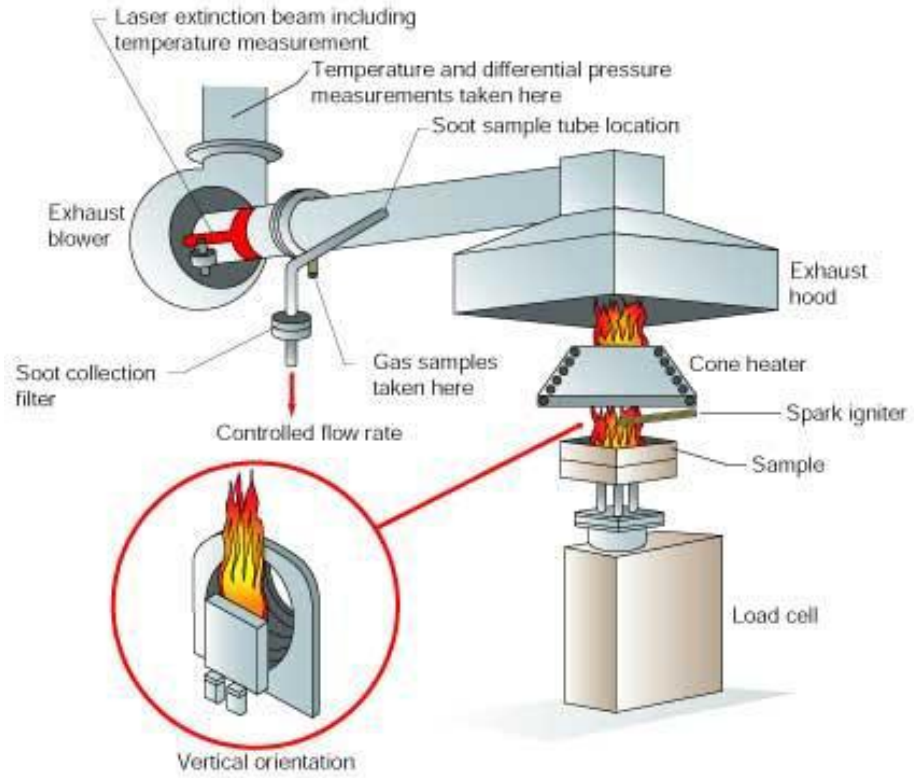


Figura 4.10: *Rappresentazione schematica del calorimetro a cono* [46]

I provini utilizzati per queste prove sono di dimensioni 10x10 cm e durante la prova sono impostati parametri ambientali di umidità e temperatura rilevati, per una maggiore accuratezza di analisi. Per la riproducibilità dei risultati ottenuti sono stati analizzati tre campioni per ogni tipo di materiale (figura 4.11) e i dati sono stati ricavati ed elaborati tramite l'apposito software collegato al macchinario.

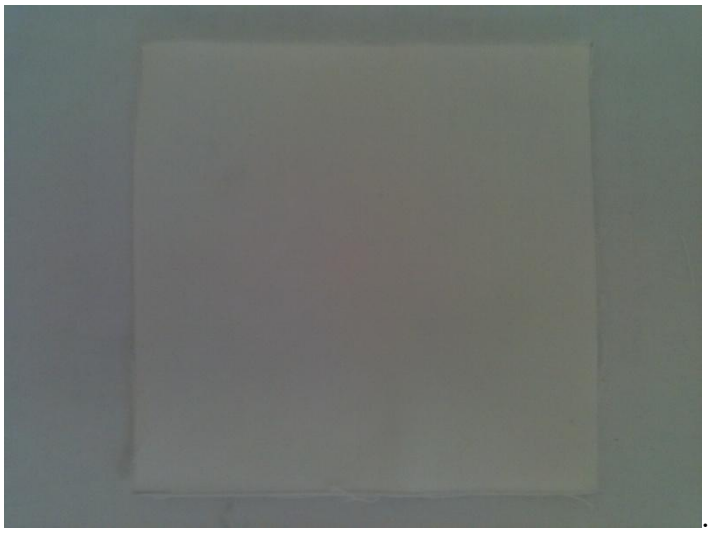


figura 4.11: *provino utilizzato per analisi al cono calorimetrico*

Di seguito sono analizzati nel dettaglio i componenti principali dello strumento.

Sorgente termica

La sorgente termica simula un incendio e serve per il riscaldamento del campione. Questa deve riscaldare il campione mediante irraggiamento uniforme dell'intera superficie esposta, essere insensibile all'irraggiamento del campione durante la sua combustione, avere spettro di emissione ed intensità simili a quelli che si hanno durante un incendio, avere flusso termico facilmente controllabile. Per poter soddisfare a tali requisiti, la sorgente è costituita da un elemento filiforme in materiale ceramico avvolto lungo un tronco di cono e riscaldato elettricamente. Il flusso termico generalmente utilizzato è variabile tra 35 e 50 kW/m^2.

Campione e portacampione

Le dimensioni del campione influenzano sia l'accensione del campione, sia la velocità di rilascio del calore durante la combustione. È quindi comprensibile come la scelta delle dimensioni dei campioni sia di fondamentale importanza per ottenimento di analisi attendibili. Dopo numerosi studi, le dimensioni più appropriate sono state fissate in 100x100 mm e spessore da 6 a 50 mm. Il campione è collocato, generalmente in posizione orizzontale, sul portacampione avente come fondo uno strato di materiale ceramico refrattario il quale, a sua volta, è collegato ad una bilancia.

Sistema di accensione

I gas sviluppati dalla pirolisi del campione possono infiammarsi per autoaccensione oppure essere innescati. In questo secondo caso è necessario il sistema di accensione. Si preferisce l'accensione mediante scintilla, anziché con fiamma pilota, in quanto presenta i vantaggi di non fornire quantità apprezzabili di calore al sistema, di permettere la determinazione precisa

del momento in cui avviene l'accensione, di non essere influenzata dalla presenza di ritardanti di fiamma.

Sistema di rimozione dei fumi

La portata dell'aria comburente non deve essere né troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi, né troppo bassa da lasciar sfuggire i fumi fuori dalla cappa. La portata normalmente impiegata è di 24 l/s ed è circa doppia di quella minima necessaria per evitare fuoriuscite dei fumi dalla cappa. La rimozione dei gas di combustione avviene mediante un ventilatore collegato ad un condotto orizzontale che termina nella cappa. Nel condotto sono presenti una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità dei fumi e per l'analisi dei gas.

Un esempio di curva di *Heat Release Rate* (*HRR*) è riportato in figura 4.12. In seguito sono elencati i diversi parametri che possono essere ricavati utilizzando il calorimetro [47]:

- Peso residuo del campione [%]: il peso del residuo di combustione pirolizzato durante la prova.
- HRR (heat release rate): velocità di rilascio del calore [kW/m^2], ossia la potenza termica sviluppata dal campione riferita all'unità di superficie irradiata.
- pHRR (peak of heat release rate): corrisponde al picco della funzione HRR, misurata in [kW/m^2].
- THR (total heat release): calore sviluppato per unità di superficie [MJ/m^2]. Rappresenta l'integrale, calcolato rispetto al tempo, della funzione HRR.
- TML (total mass loss): la massa totale persa per effetto della combustione [g].
- TSR (total smoke release): andamento temporale delle emissioni di fumo [m^2/m^2].
- resa di CO e CO_2: si intende la produzione di monossido di carbonio e anidride carbonica per unità di massa di campione pirolizzato [kg/kg].

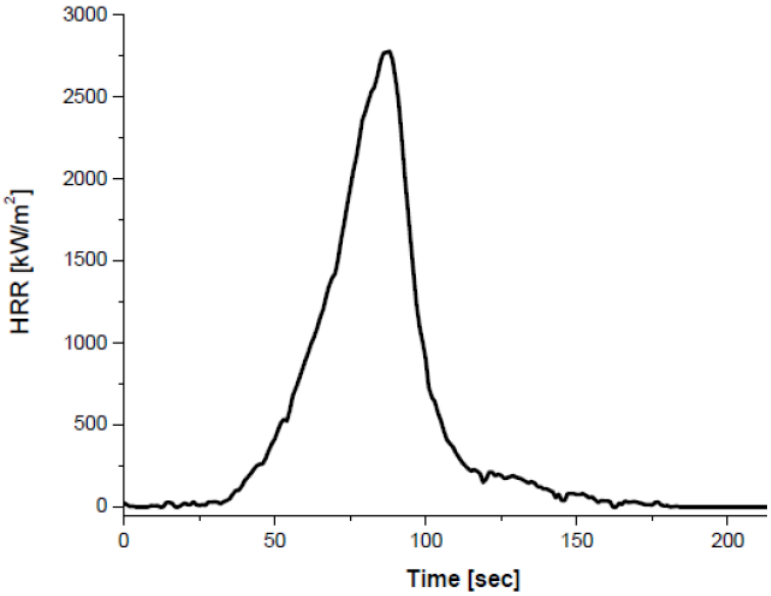


Figura 4.12: *Curva teorica tracciata dall'analisi al cono calorimetrico.* [48]

Occorre tuttavia precisare che le misure sopra citate si contraddistinguono da una modesta riproducibilità e ciò è dovuto alla complessità dello strumento, alle numerose variabili che intervengono nel processo di combustione ed alle elaborazioni che subiscono i dati; per tale ragione, di norma, le prove si eseguono su almeno 5 provini per ogni campione.

Occorre oltretutto fare alcune precisazioni sulla determinazione dei parametri appena citati, soprattutto per quanto riguarda il calcolo dell'HRR (*Heat Release Rate*) [49].

La velocità di rilascio del calore si valuta una volta nota la quantità di ossigeno consumato durante la combustione: tra le due grandezze, infatti, esiste proporzionalità e per i solidi organici la costante di proporzionalità è di 13.1 MJ/kg. Tale consumo di ossigeno si calcola da misure di portata, temperatura e concentrazione dell'ossigeno non reagito e dei prodotti di combustione (CO, CO_2 e H_2O) nel condotto di scarico: risulta necessario, quindi, che tutti i gas siano rimossi attraverso tale condotto. Con ciò si evidenzia come i risultati forniti dal cono calorimetrico non siano precisi, considerando anche l'introduzione di approssimazioni:

- la costante di proporzionalità cambia con il materiale e il valore 13.1 MJ/kg corrisponde ad un valore medio;
- si assume un comportamento ideale per tutti i gas;

l'aria comburente si considera come una miscela ideale di ossigeno, azoto e vapore d'acqua; si trascurano tutte le reazioni che non siano di ossidazione.

4.3.5. Prove di infiammabilità UL-94: horizontal burning

Passando ora ai test di caratterizzazione utilizzati per indagare il comportamento alla fiamma dei materiali, la prova effettuata è stata il test UL-94, svolto secondo la norma ASTM D 5132. Questa prova è meno severa della modalità vertical burning (VB), presenta due soli tipi di classificazione dei provini (del tipo passato/non passato), ed è utilizzata principalmente per calcolare la velocità di propagazione della fiamma. Essendo il provino tenuto fermo in posizione orizzontale, risulta più semplice e accurata la misurazione dei tempi e delle lunghezze di combustione.

La normativa prevede in questo caso una singola applicazione della fiamma di 30 secondi. Il provino inoltre va ruotato di 45° sul suo asse rispetto al piano orizzontale e su di esso va marcato un tratto utile di 75 mm: quando la fiamma raggiunge il primo tratto si inizia a misurare il tempo di combustione e a fine prova si valuta la velocità di combustione dividendo la lunghezza del tratto bruciato (75 mm secondo la normativa standard) per il tempo di propagazione della fiamma fino a spegnimento completo. In base a questa velocità si può verificare se il provino abbia superato la prova o meno, considerando i criteri raccolti in tabella 4.2.

Tabella 4.2: Criteri di superamento della prova UL-94 HB.

	Classificazione	
Criteri / Condizioni	**PASSATO**	**NON PASSATO**
Velocità di propagazione della fiamma	$\leq 100\ mm/min$	$> 100\ mm/min$
Velocità di propagazione laterale	$\leq 4\ in/min$	$> 4\ in/min$

In figura 4.13 e figura 4.14 è possibile osservare l'apparato sperimentale utilizzato all'interno dei laboratori del Politecnico ad Alessandria.

Figura 4.13: Apparato sperimentale per la prova UL-94 HB.

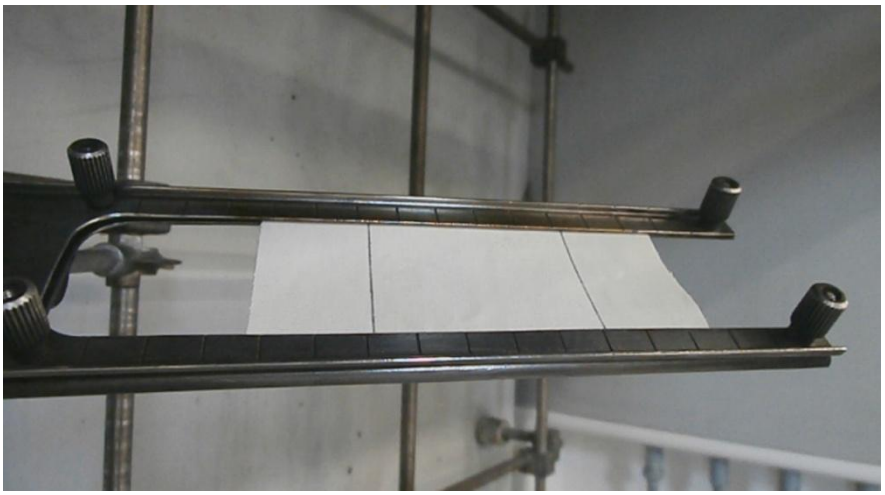


Figura 4.14: sistema di fissaggio del tessuto per il test UL94 in configurazione orizzontale.

5. Risultati e discussione

In questa sezione saranno analizzati i dati sperimentali ricavati dalle prove di tipo morfologico e dalle prove volte allo studio del comportamento al fuoco.

Come detto nella sezione precedente, le tipologie di campioni analizzati sono stati cotone tal quale, cotone LbL, cotone LbL sottoposto a lavaggio, cotone LbL fotoreticolato, cotone LbL fotoreticolato e sottoposto a lavaggio; ogni tipologia di campione è stata prodotta sia con lo 0,2%, sia con l'1% di MMT.

5.1. Analisi morfologiche

5.1.1. Analisi FT-IR-ATR

Partendo dalle analisi morfologiche, per analizzare l'effettiva presenza del coating e dei suoi componenti depositati sul substrato cellulosico, si sono eseguite analisi FT-IT-ATR, andando a valutare i vari picchi in assorbanza negli spettri dei vari campioni.

Come mostrato in figura 5.1, nello spettro del cotone LbL, la presenza del picco a $1720\ cm^{-1}$ può essere ricondotta alla presenza del carbonile $C = O$ e quindi alla presenza della resina acrilica (UCECOAT). La comparsa di una spalla a $1460\ cm^{-1}$ può essere ricondotta al bending asimmetrico del gruppo imminico, mentre la presenza di un picco a $1550\ cm^{-1}$ può essere ricondotto al bending simmetrico del gruppo imminico: la presenza di questi picchi indica che anche la resina imminica (BPEI) è presente all'interno del multilayer.

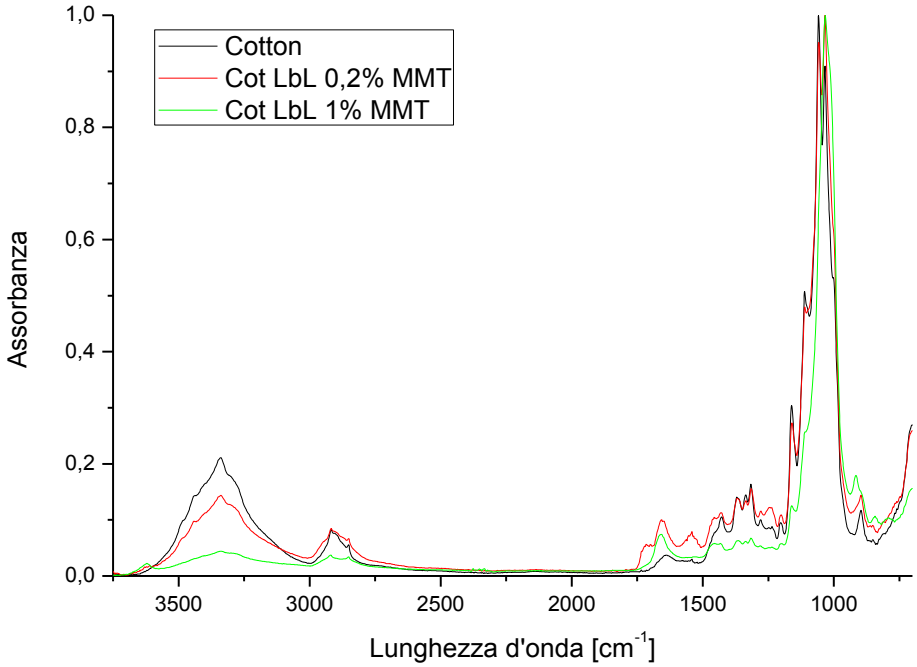


Figura 5.1: spettro FTIR-ATR di un campione di cotone e di un campione su cui è stata eseguita una deposizione LbL.

In figura 5.2 è riportato l'ingrandimento del grafico precedente nella zona compresa tra $900\ cm^{-1}$ e $1200\ cm^{-1}$. L'aumento in assorbanza del picco a $1000 - 1050\ cm^{-1}$ può essere ricondotto alla presenza all'interno del multilayer della montmorillonite (legame $Si - O - Si$). Questo picco non è molto visibile e non presenta un aumento così significativo; una spiegazione a questo fatto potrebbe essere che le bande di assorbimento caratteristiche della montmorillonite rimangano in parte coperte e mascherate da quelle delle altre sostanze presenti nel multilayer. Per esempio, il picco del legame $Si - O - Si$ potrebbe essere coperto dal picco del legame $C - O - C$ della resina, che assorbe a frequenze molto simili.

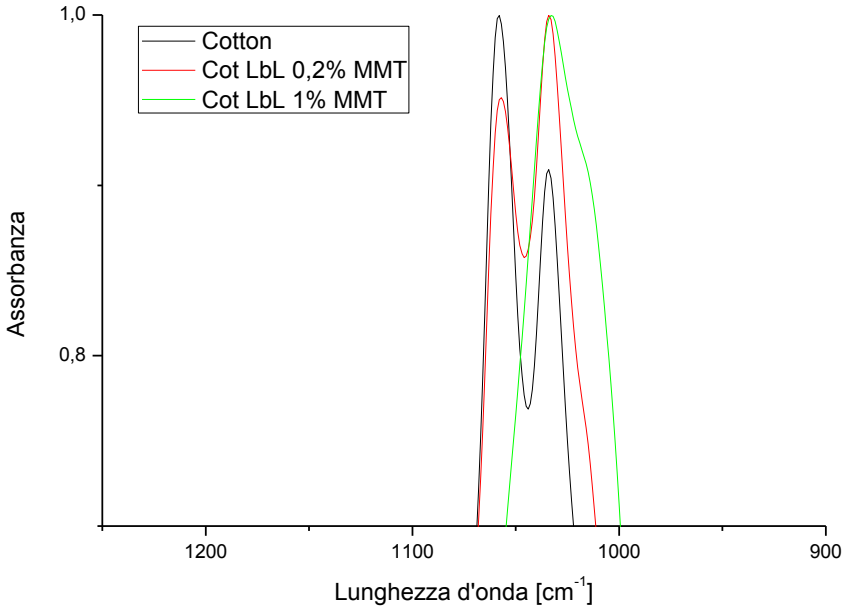


Figura 5.2: ingrandimento dello spettro FTIR-ATR di Fig. 5.1 nella regione $900\ cm^{-1} - 1200\ cm^{-1}$.

Tornando alla figura 5.1, è possibile notare anche una notevole variazione in assorbanza nel picco a circa $3400\ cm^{-1}$. Questo picco diminuisce all'aumentare della percentuale di MMT utilizzata durante la deposizione, il che sta a significare proprio la presenza di un coating sul cotone, il cui spessore aumenta all'aumentare della percentuale di MMT utilizzata. Il picco a $3300\ cm^{-1}$, infatti, può essere riconducibile alla vibrazione del legame $O - H$ e quindi al cotone, essendo formato prevalentemente da cellulosa.

Passando all'analisi degli effetti della reticolazione UV, osservando l'andamento (figura 5.3) del picco a $1650\ \mathrm{cm}^{-1}$, caratteristico dei legami acrilici, è possibile notare l'efficacia del processo di irraggiamento UV sui coatings. Questo picco, infatti, subisce una diminuzione per i coatings reticolati. Inoltre, la non completa scomparsa del picco suggerisce che solo una parte dei doppi legami acrilici è in grado di prendere parte alla reazione di reticolazione UV.

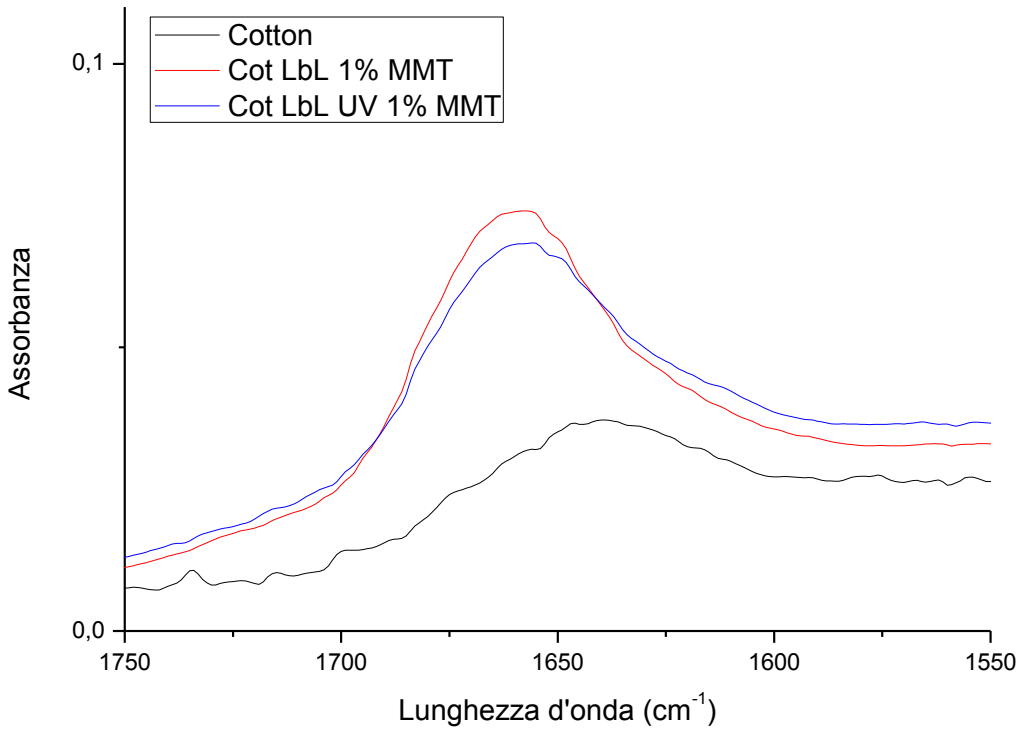


Fig. 5.3: ingrandimento dello spettro FTIR-ATR nella regione $1550 - 1750\ cm^{-1}$ *per campioni fotoreticolati e non fotoreticolati.*

I campioni sottoposti a lavaggio in acqua calda non presentano differenze sostanziali nello spettro di assorbimento rispetto ai campioni non lavati. Questa affermazione, inoltre, è valida sia per i campioni che, prima del lavaggio, non sono stati reticolati, sia per i campioni che invece sono stati reticolati. Come si può vedere dalle figure 5.4 e 5.5, infatti, gli spettri di assorbimento dei campioni lavati fittano molto bene gli spettri dei campioni non lavati. Questo sta a significare che i tessuti resistono sostanzialmente bene al processo di lavaggio, senza esserne danneggiati in modo rilevante. È possibile quindi affermare che i coatings, di per se e indipendentemente dalla loro composizione e/o eventuale esposizione alla radiazione UV, hanno una buona durabilità.

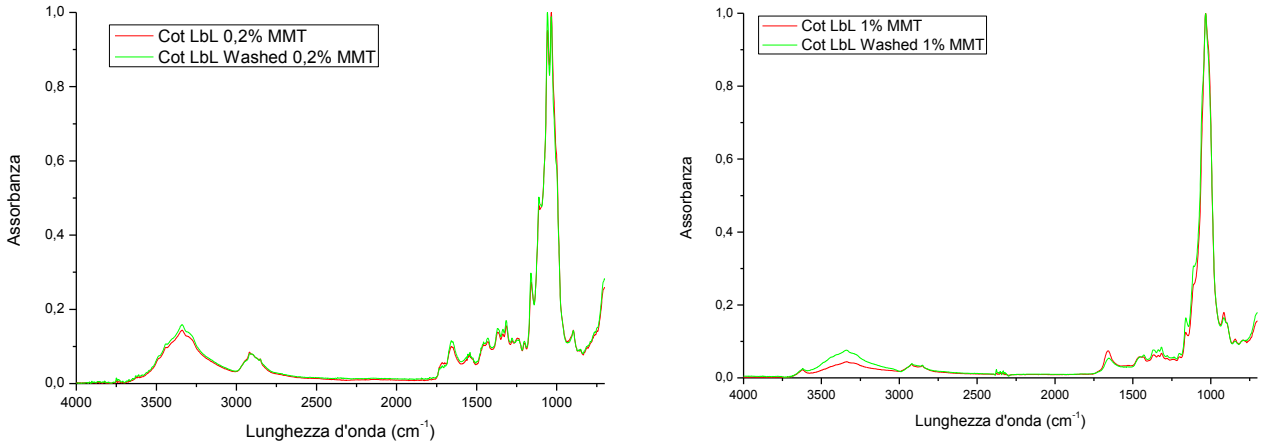


Figura 5.4: confronto tra gli spettri FTIR-ATR di campioni prima e dopo lavaggio. A sinistra campioni ottenuti con concentrazione 0,2% MMT, a destra con concentrazione 1% MMT.

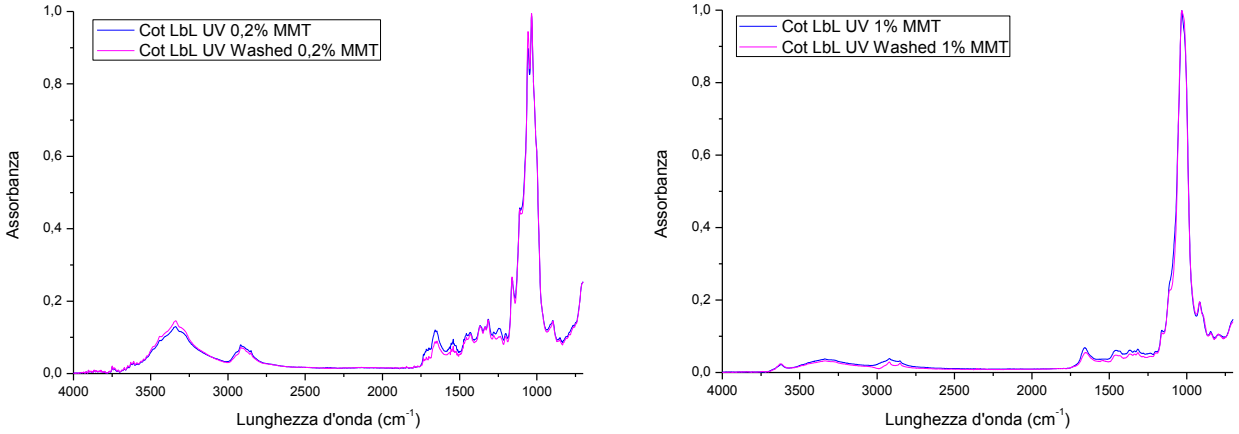


Figura 5.4: confronto tra gli spettri FTIR-ATR di campioni fotoreticolati prima e dopo lavaggio. A sinistra campioni ottenuti con concentrazione 0,2% MMT, a destra con concentrazione 1% MMT.

5.1.2. Analisi SEM

Continuando l'analisi morfologica dei campioni, si sono eseguite analisi al SEM esaminando le fibre del tessuto dopo i vari step di deposizione, lavaggio e fotoreticolazione.

Il cotone, essendo una fibra naturale, presenta già intrinsecamente un certo disordine interno nella disposizione delle fibre. Di seguito, in figura 5.5, sono riportate le tipiche immagini SEM di fibre di cotone ottenute a diversi ingrandimenti (100X, 500X e 5000X). Si può notare come la superficie del cotone tal quale (non trattato) sia molto liscia.

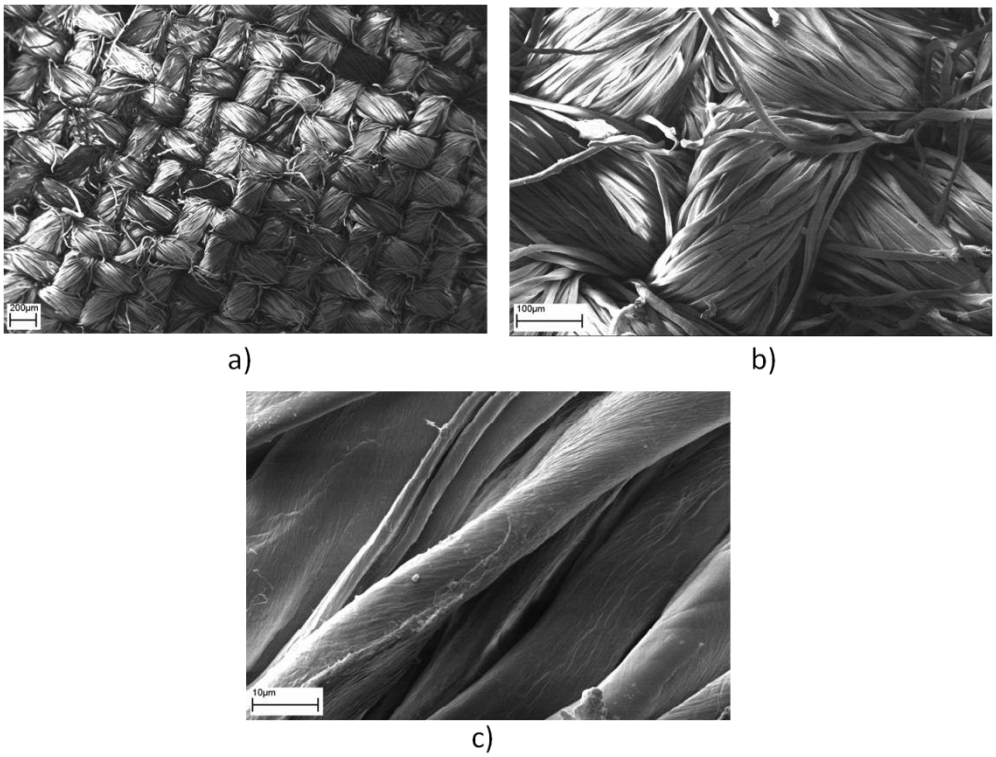


Figura 5.5: immagini SEM di fibre di cotone a diversi ingrandimenti: a) 100X; b) 500X; c) 5000X.

Dopo trattamento LbL, la superficie del cotone (non lavato) cambia totalmente morfologia: le fibre sono ricoperte dal coating LbL, diventando quindi rugose; inoltre il coating non solo avvolge le fibre, ma è anche presente negli interstizi tra le stesse (figura 5.6).

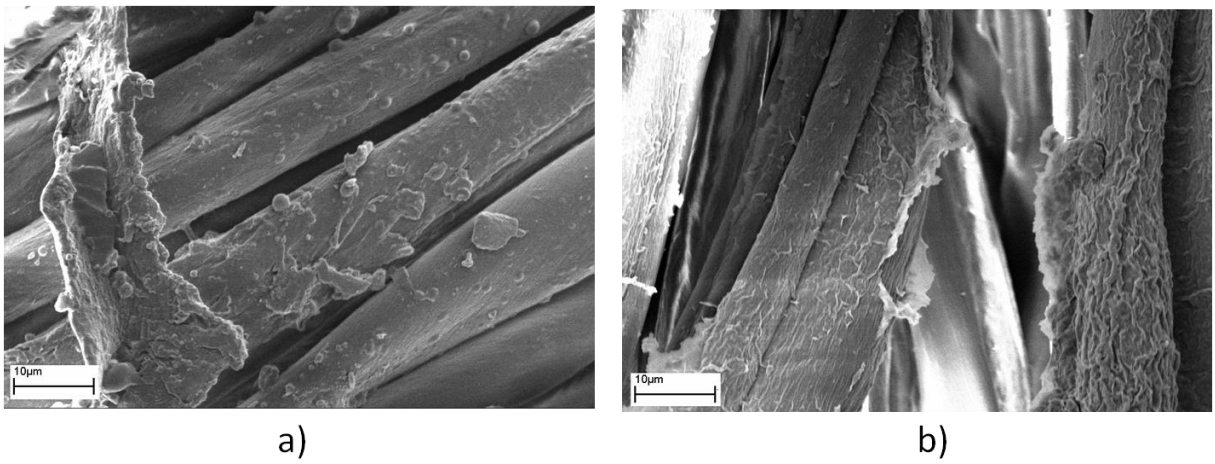


Figura 5.6: immagini SEM di campioni di cotoni LbL (non lavati) ottenute a 5000X. A sinistra, coating contenente lo 0,2% di MMT; a destra, coating contenente l'1% di MMT.

Analizzando i campioni di cotone trattato LbL, prima e dopo irraggiamento UV, si può notare (figura 5.7) come non ci siano sostanziali differenze nelle immagini SEM: l'esposizione alla radiazione UV non ha quindi portato a cambiamenti nei coatings dal punto di vista morfologico superficiale.

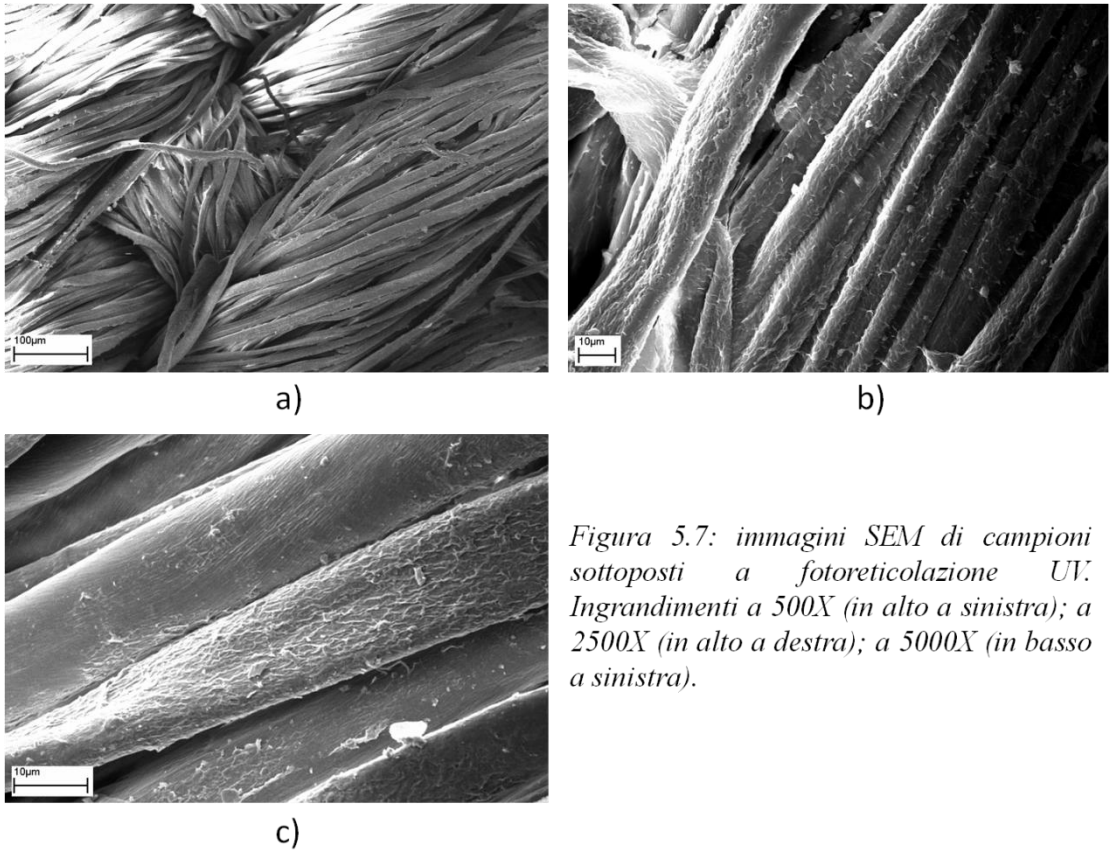


Figura 5.7: immagini SEM di campioni sottoposti a fotoreticolazione UV. Ingrandimenti a 500X (in alto a sinistra); a 2500X (in alto a destra); a 5000X (in basso a sinistra).

Passando ai campioni sottoposti a lavaggio, le analisi SEM hanno mostrato come alcune parti dei coatings depositati siano parzialmente distaccate o perfino rimosse a seguito del lavaggio, portando le fibre sottostanti ad essere esposte (figura 5.8). Questo danneggiamento superficiale, interrompendo la continuità del coating, potrebbe avere ripercussioni sull'efficacia del coating nella stabilità termica e termo-ossidativa e nel comportamento alla fiamma.

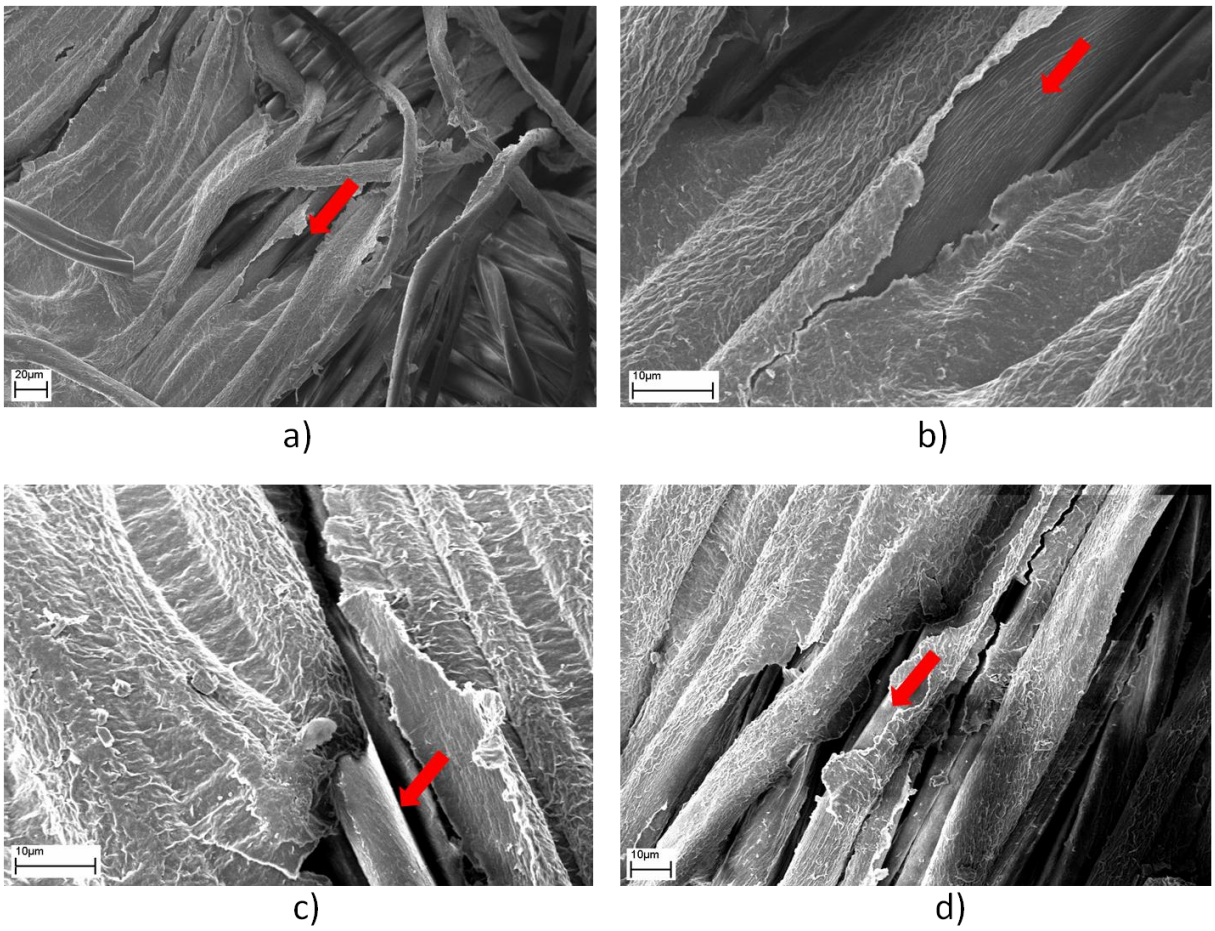


Figura 5.8: immagini SEM di campioni lavati. Come evidenziato dalle frecce, si evidenziano zone in cui il lavaggio ha danneggiato il coating lasciando alcune fibre esposte. a) coating 0,2% MMT UV lavato, ingrandimento 1000X; b) coating 0,2% MMT UV lavato, ingrandimento a 5000X; c) coating 1% MMT lavato, ingrandimento a 5000X; d) coating 1% MMT UV lavato, ingrandimento a 2500X.

5.1.3. Stabilità termica: analisi termogravimetriche

Le analisi termogravimetriche sono state condotte sia in atmosfera inerte (azoto) al fine valutare la degradazione termica dei materiali, sia in aria, ossia in presenza di ossigeno, al fine di valutare la degradazione termo-ossidativa.

Il cotone decompone di solito in aria in tre step [50]:

- il primo avviene tra 300 e 400 °C, con la formazione di un char alifatico e di prodotti volatili

- il secondo, tra 400 e 800 °C, porta alla formazione di strutture aromatiche come conseguenza della carbonizzazione e ossidazione del char e allo sviluppo di anidride carbonica e monossido di carbonio
- il terzo a 700°C circa, con un'ulteriore ossidazione delle specie idrocarburiche rimaste a CO e CO_2

La stabilità termica in ambiente inerte (N_2) del cotone, in presenza del coating LbL, non varia in modo sostanziale (figura 5.9); l'unica differenza rilevante è nel massimo nella curva derivata riscontrata per il campione LbL (non reticolato) dopo lavaggio, massimo che compare a temperature inferiori rispetto a quelle degli altri campioni. Questo comportamento potrebbe essere imputabile alla rimozione per lavaggio di parte del coating depositato. Questi risultati sono in linea con le analisi morfologiche SEM, in cui si era riscontrato come il lavaggio avesse in parte danneggiato il coating, fessurandolo e lasciando fibre di cotone esposte.

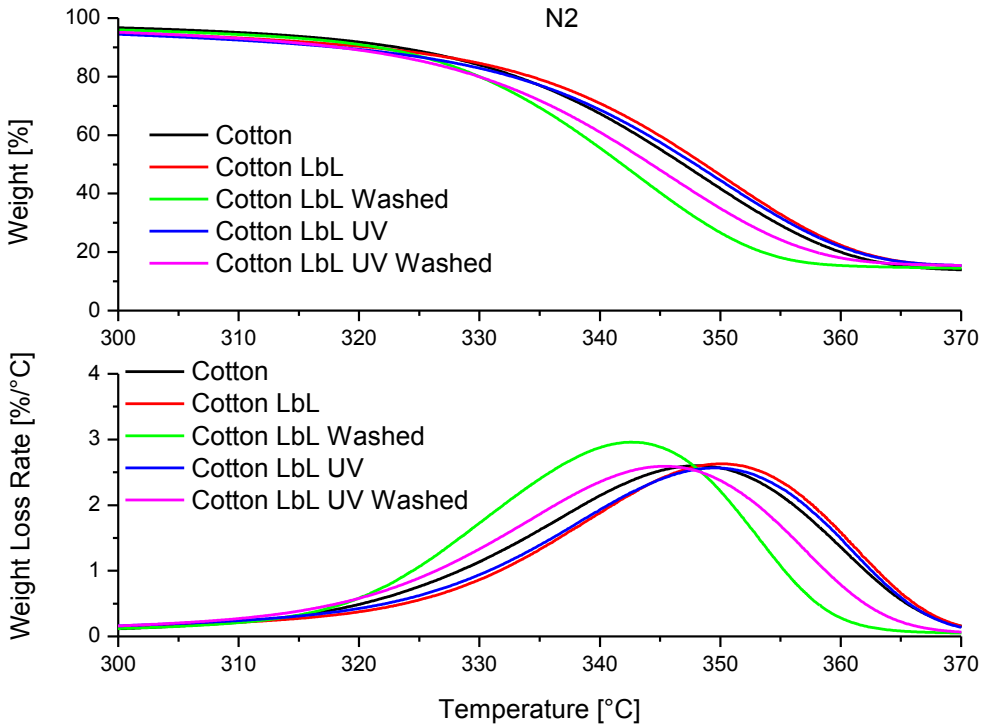


Figura 5.9: perdita in peso (in alto) e velocità di degradazione (in basso) in azoto dei coatings con lo 0,2% di MMT rispetto al substrato di cotone tal quale.

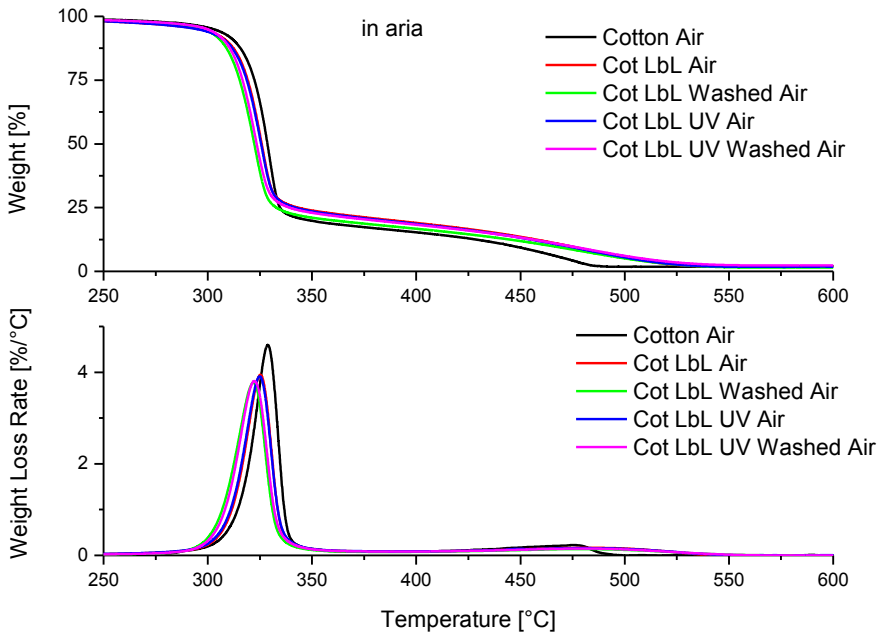


Figura 5.10: perdita in peso (in alto) e velocità di degradazione (in basso) in aria dei tessuti trattati LbL contenenti lo 0,2% di MMT rispetto al substrato tal quale.

Per quanto riguarda i campioni con l'1% di MMT, in azoto (figura 5.11) si nota un miglioramento della stabilità termica per i campioni non lavati, dovuto ad una più alta percentuale di fase ceramica presente all'interno del coating, che rimane sulle fibre di cotone come fase incombusta (in particolare come fase ceramica mescolata a char) durante la degradazione, proteggendolo. In aria (figura 5.12) si nota lo stesso tipo di andamento, anche se cambiano le temperature caratteristiche, a causa della presenza di aria nell'ambiente di degradazione. Dai risultati ottenuti, inoltre, si può notare come un eccesso di MMT porta ad avere layers di spessore più elevato in fase di deposizione; questo fenomeno, pur portando, come detto, ad un aumento di stabilità per effetto barriera, porta ad avere layers meno adesi e quindi più facilmente danneggiabili e rimovibili durante il processo di lavaggio. I coatings che, prima di essere sottoposti a lavaggio, erano stati reticolati, mostrano una stabilità maggiore rispetto a quelli non reticolati, pur essendo limitata la conversione dei doppi legami acrilici: i vari layers, infatti, a seguito di irraggiamento UV, sono più compatti e quindi più protettivi, anche dopo lo step di lavaggio.

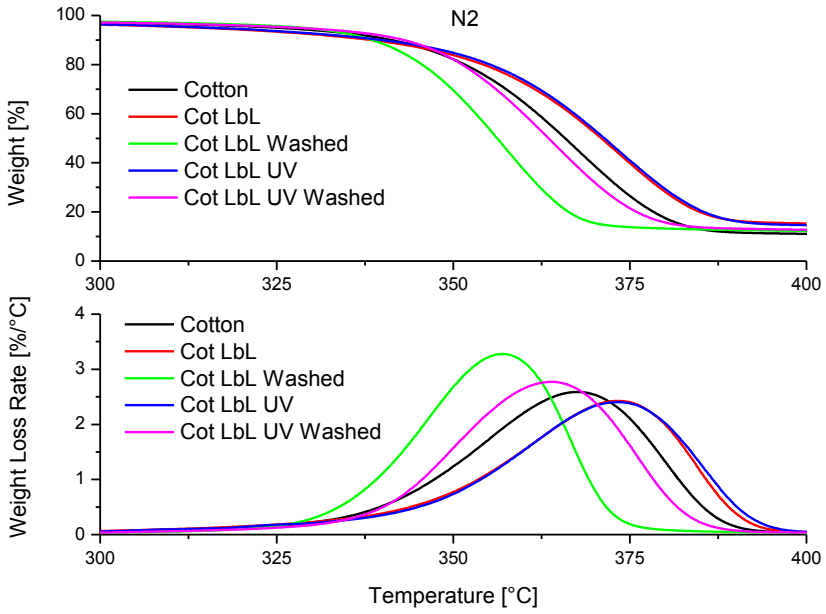


Figura 5.11: perdita in peso (in alto) e velocità di degradazione (in basso) in azoto dei coatings con l'1% di MMT rispetto al substrato di cotone tal quale.

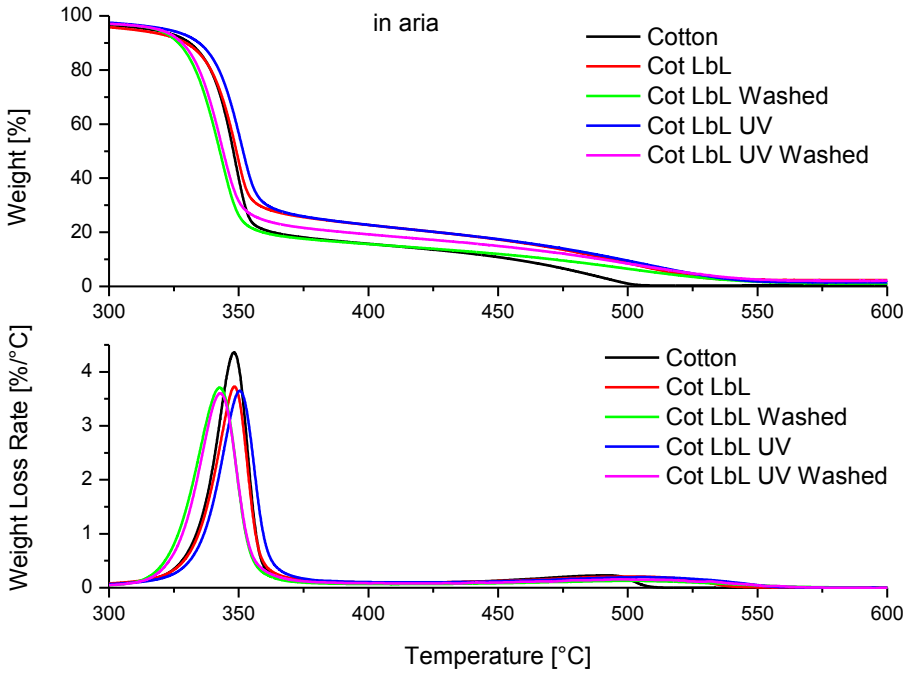


Figura 5.12: perdita in peso (in alto) e velocità di degradazione (in basso) in aria dei coatings con l'1% di MMT rispetto al substrato di cotone tal quale.

In tutti i coatings ottenuti, in sostanza, dalle analisi termogravimetriche è possibile osservare un effetto di protezione della fase ceramica (MMT) presente, che ritarda la decomposizione, sia in N_2 sia in aria, del substrato cellulosico.

5.2. Comportamento al fuoco

Per lo studio del comportamento al fuoco sono state effettuati prove di infiammabilità in configurazione orizzontale (UL-94 Horizontal Burning) e test di combustione forzata al cono calorimetro.

Prima di procedere con questi test, tutti i provini ottenuti secondo i vari trattamenti eseguiti sono stati pesati, nel caso dei test alla fiamma per valutare il residuo finale incombusto in termini percentuali, nel caso del cono calorimetro anche per il corretto settaggio del macchinario stesso, che richiede come parametri di input il peso del campione e le sue dimensioni.

5.2.1. Test alla fiamma UL-94

Horizontal burning:

Per ogni tipologia di campione sono state eseguite quattro prove, calcolando per ciascun dato sperimentale il valor medio e la deviazione standard. I valori medi dei risultati ottenuti in questo modo, sia per i campioni allo 0,2% di MMT sia per quelli all'1%, sono riportati nelle tabelle 5.1 e 5.2.

Tabella 5.1: risultati ottenuti per le prove alla fiamma UL-94 in configurazione orizzontale per le varie tipologie di campioni contenenti lo 0,2% di MMT

	t_1 (s)	t_2 (s)	t_{tot} (s)	velocità (mm/s)	dripping	incandescenza	Residuo %
Cotone	12	46	75	1,333	no	no	-
Cotone LbL	12	47	78	1,277	no	no	6 %
Cotone LbL lavato	12	47	75	1,327	no	no	5 %
Cotone LbL UV	13	47	77	1,304	no	no	5 %
Cotone LbL UV lavato	13	48	77	1,304	no	no	5 %

Tabella 5.2: risultati ottenuti per le prove alla fiamma UL-94 in configurazione orizzontale per le varie tipologie di campioni contenenti l'1% di MMT

	t_1 (s)	t_2 (s)	t_{tot} (s)	velocità (mm/s)	dripping	incandescenza	Residuo %
Cotone	12	46	75	1,333	no	no	-
Cotone LbL	13	50	82	1,224	no	no	7 %
Cotone LbL lavato	13	48	79	1,261	no	no	6 %
Cotone LbL UV	14	50	83	1,200	no	no	12 %
Cotone LbL UV lavato	14	49	81	1,240	no	no	10 %

In entrambi i casi, pur non ottenendo lo spegnimento della fiamma e quindi l'arresto della combustione, si è comunque verificata una diminuzione della velocità di propagazione della fiamma, direttamente proporzionale all'aumento di residuo incombusto.

Come si può anche facilmente vedere dai grafici riportati in figura 5.13, in generale, un aumento di tutti i tempi caratteristici della prova (t_1, t_2 e t_{tot}) e anche del peso residuo. Questi aumenti, sia per i campioni contenenti lo 0,2% di MMT, sia per quelli contenenti l'1% di MMT, sono più marcati per i campioni reticolati, segno che il processo di reticolazione,

seppure non ottimale (come evidenziato dalle analisi precedenti), ha portato benefici nella protezione al fuoco del substrato, grazie probabilmente alla maggior compattezza del coating. Per i campioni lavati si nota un leggero aumento nella velocità di combustione (diminuzione dei tempi) rispetto ai campioni non lavati; questo aumento è quasi irrilevante per i campioni con lo 0,2% di MMT, mentre è più marcato per i campioni con l'1% di MMT.

Probabilmente il lavaggio non ha molti effetti negativi sui materiali contenenti lo 0,2% di MMT in quanto il multilayer in questo caso è più sottile e adeso al substrato. Nel caso dei multilayers con 1% di MMT, invece, gli effetti negativi del lavaggio sono più marcati in quanto, con un coating di spessore più elevato e meno adeso, il processo di lavaggio porta più facilmente alla rimozione di alcuni strati. Si vede però chiaramente dai grafici in figura 5.13 come i campioni con l'1% di MMT lavati possiedano comunque una resistenza alla fiamma migliore rispetto ai campioni con lo 0,2% di MMT non lavati.

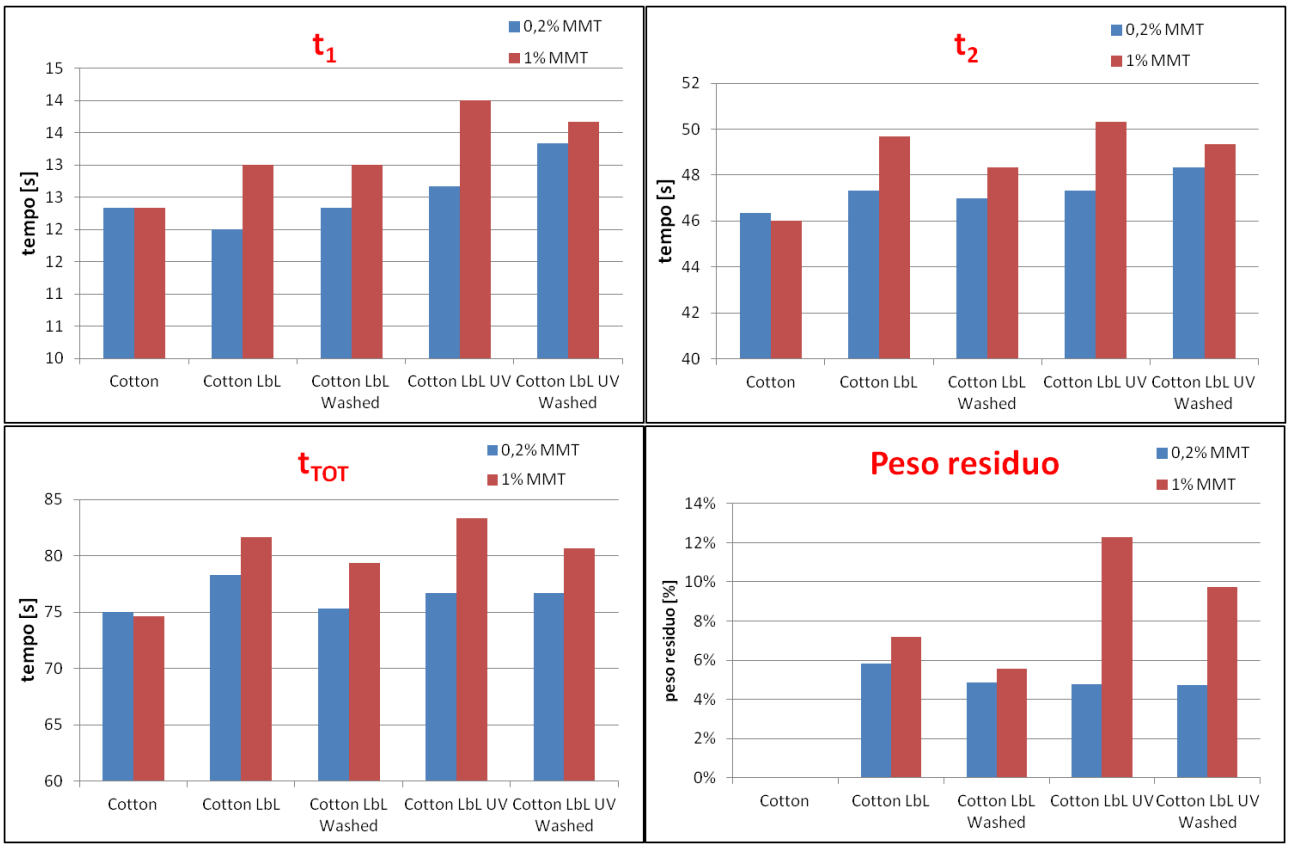
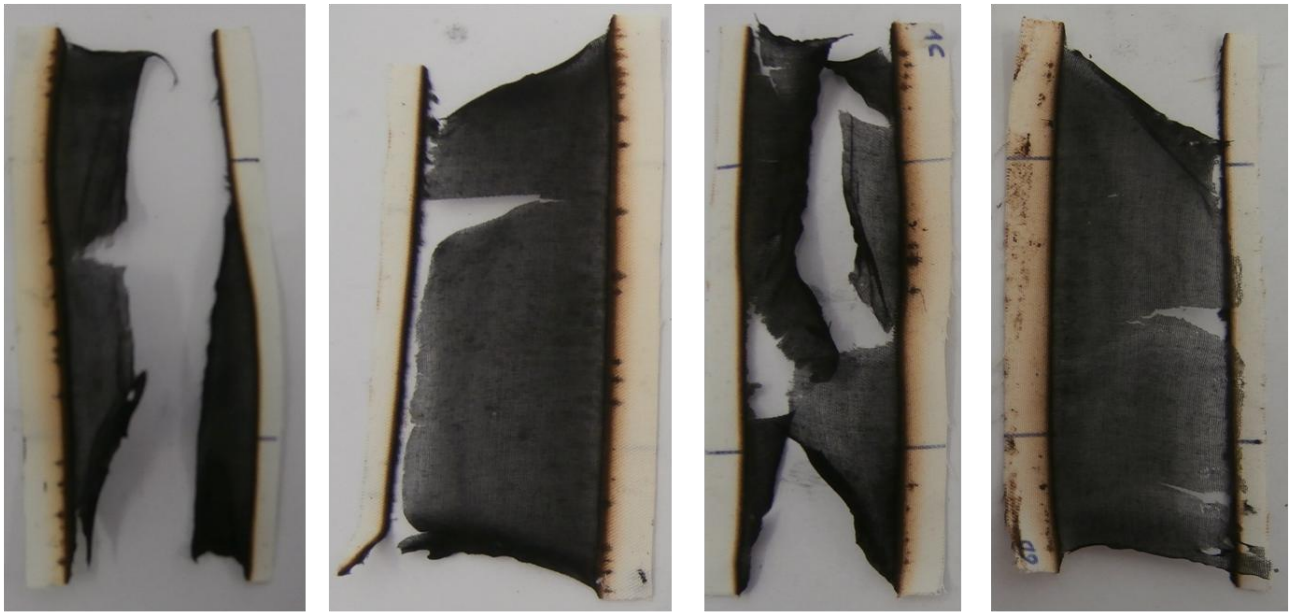


Figura 5.13: andamento dei parametri caratteristici della prova UL-94 in configurazione orizzontale, sia per i campioni con lo 0,2% di MMT (in blu), sia per i campioni con l'1% di MMT (in rosso).

In figura 5.14 è possibile osservare i residui di combustione di diverse tipologie di campioni.



a) b) c) d)

Figura 5.14: residui di combustione nella prova UL-94 configurazione orizzontale per diverse tipologie di campioni: a) Cotone LbL; b) Cotone LbL lavato; c) Cotone LbL UV; d) Cotone LbL UV lavato.

In figura 5.14 possiamo vedere come i residui di combustione dei campioni lavati (b e d) siano più continui e compatti, nonostante siano caratterizzati da una minor massa residua incombusta. Questo fatto potrebbe essere dovuto al fatto che i tessuti sottoposti a lavaggio abbiano meno materiale tra gli interstizi, in quanto questo materiale è il primo ad essere rimosso. Per questo motivo, il sistema con più fase ceramica sarà caratterizzato da una maggiore fragilità.

5.2.2. Prove di combustione forzata (Calorimetro a cono)

In tabella 5.3 si riportano i risultati relativi alla misura del tempo di innesco (time to ignition, TTI), velocità massima di rilascio del calore (peak heat release rate, pHRR) e calore totale sviluppato (total heat release, THR) per i campioni contenenti lo 0,2% di MMT. Gli stessi dati, per i campioni contenenti l'1% di MMT, sono riportati in tabella 5.4. Tutti i dati ottenuti sono anche evidenziati nelle Figure 5.15 e 5.16, in termini di variazione (Δ) rispetto al cotone tal quale preso come riferimento.

Non si nota una significativa diminuzione del tempo di innesco e del picco nella velocità di rilascio del calore; il coating ha effetti importanti soprattutto sul calore totale rilasciato (THR) durante la combustione.

Per i campioni contenenti lo 0,2% di MMT, il trattamento UV porta ad una diminuzione del calore totale svolto durante la combustione, mentre i lavaggi fanno aumentare questo parametro: per i campioni con lo 0,2% di MMT, quindi, i dati ottenuti sono quelli attesi. Nel caso dei campioni contenenti l'1% di MMT, invece, si nota che il trattamento UV è come se andasse a peggiorare il comportamento al fuoco del tessuto (THR aumenta), mentre il lavaggio successivo al trattamento UV porta ad una diminuzione del calore totale svolto. La

MMT non è trasparente alla radiazione UV, quindi una concentrazione di MMT molto elevata porta ad assorbimento eccessivo della radiazione, che quindi non potrà essere sfruttata per la reticolazione della resina acrilica; inoltre, una concentrazione elevata di MMT può far aumentare le distanze tra i layers di resina, impedendo all'irraggiamento di legare le catene tra loro.

Tabella 5.3: TTI, pHRR e THR ottenuti per le varie tipologie di campioni contenenti lo 0,2% di MMT

	TTI ± σ [s]	Δ[s]	Peak HRR ± σ [kW/m^2]	Δ [%]	THR [MJ/ m^2]	Δ [%]
Cotone	24,7 ± 3,6	-	105,3 ± 1,5	-	2,3 ± 0,1	-
Cotone LbL	32,7 ± 3,5	+ 7,9	97,3 ± 1,5	- 7,6 %	2,2 ± 0,1	- 2,9 %
Cotone LbL lavato	23,7 ± 6,0	- 1,1	106,3 ± 3,2	+ 1,0 %	2,3 ± 0,1	- 1,5 %
Cotone LbL UV	27,3 ± 5,1	+ 2,6	97 ± 3,6	- 7,9 %	2,1 ± 0,1	- 7,2 %
Cotone LbL UV lavato	29,3 ± 10,0	+ 4,6	106,3 ± 10,0	+ 0,9 %	2,2 ± 0,2	- 3,2 %

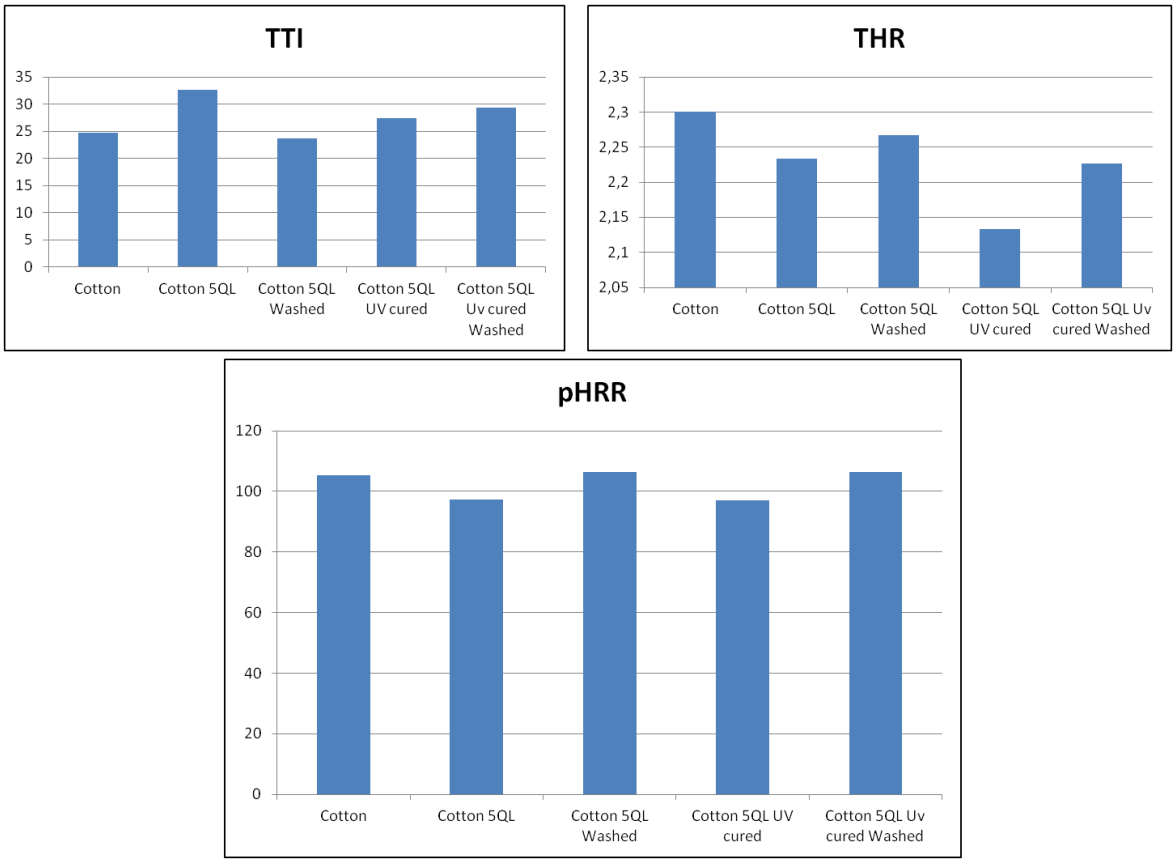


Figura 5.15: TTI, THR e pHRR per campioni contenenti lo 0,2% di MMT

Tabella 5.4: TTI, pHRR e THR ottenuti per le varie tipologie di campioni contenenti l'1% di MMT

	TTI ± σ [s]	Δ[s]	Peak HRR ± σ [kW/m^2]	Δ [%]	THR [MJ/ m^2]	Δ [%]
Cotone	24,7 ± 3,6	-	105,3 ± 1,5	-	2,3 ± 0,1	-
Cotone LbL	25,7 ± 3,1	+ 0,9	92,7 ± 4,7	- 12 %	2,2 ± 0,1	- 2,9 %
Cotone LbL lavato	25,7 ± 3,1	+ 0,9	105,3 ± 2,3	0 %	2,3 ± 0,1	- 1,5 %
Cotone LbL UV	25,0 ± 0	+ 0,3	94,0 ± 1,7	- 10,8 %	2,1 ± 0,1	- 7,2 %
Cotone LbL UV lavato	24,0 ± 7,2	- 0,7	103 ± 1,7	- 2,2 %	2,2 ± 0,2	- 3,2 %

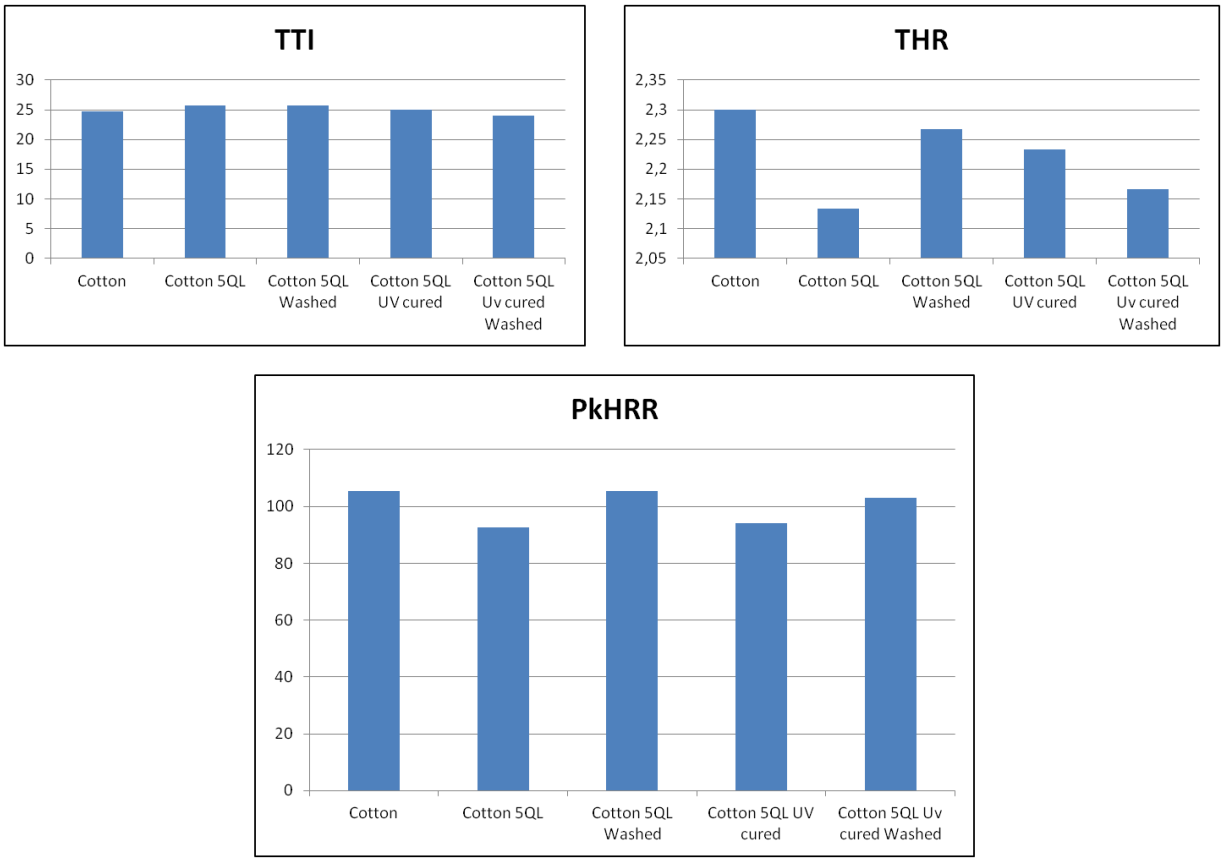


Figura 5.16: TTI, THR e pHRR per campioni contenenti l'1% di MMT

Come si può vedere dall'andamento dell'HRR in funzione del tempo (figure 5.17 e 5.18), sia i coating con lo 0,2% di MMT sia quelli con l'1% di MMT, non portano ad una variazione molto significativa per quanto riguarda la velocità di rilascio del calore. Per quanto riguarda i campioni allo 0,2% di MMT (figura 5.18), i coatings non lavati presentano un lieve ritardo nei tempi di ignizione e di pkHRR e una piccola diminuzione del pkHRR stesso: questo comportamento è indice di una protezione, seppur limitata, apportata dai coatings alle fibre di cotone. Per quanto riguarda il coating trattato UV, si nota un'ulteriore diminuzione del picco, indice di un coating più compatto e più resistente alla fiamma in seguito ad irraggiamento UV.

Al contrario, i coatings lavati portano ad un peggioramento della resistenza al fuoco; si nota, infatti, una diminuzione dei tempi di ignizione e un aumento del pkHRR, che potrebbero essere causati dalla rimozione di alcuni layer in seguito a lavaggio (testimoniato anche dalla diminuzione del residuo incombusto in seguito a lavaggio), e da una perdita di omogeneità all'interno dei layers rimasti sul substrato cellulosico.

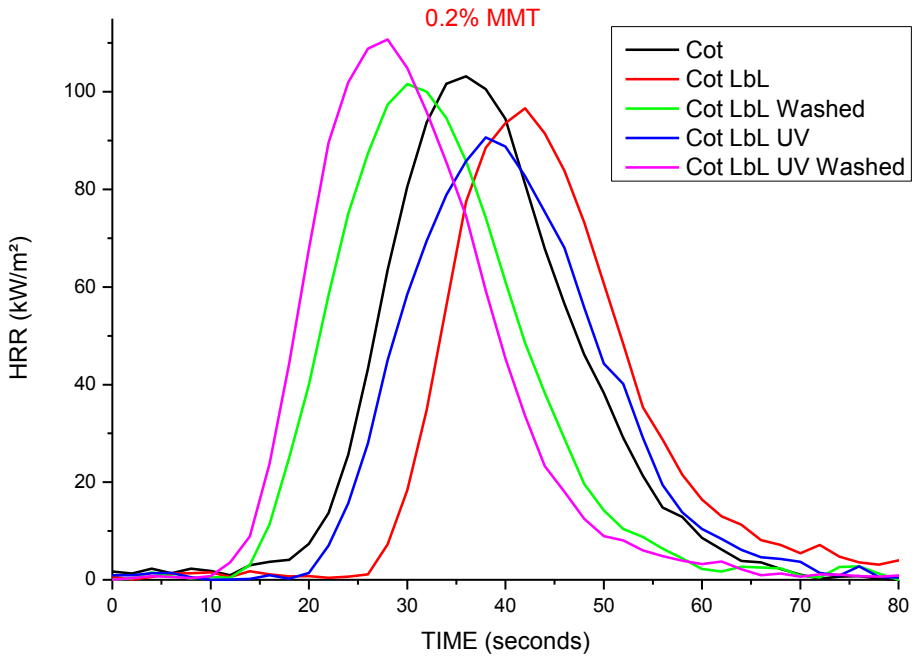


Figura 5.17: curve HRR-tempo per i diversi coatings allo 0,2% di MMT

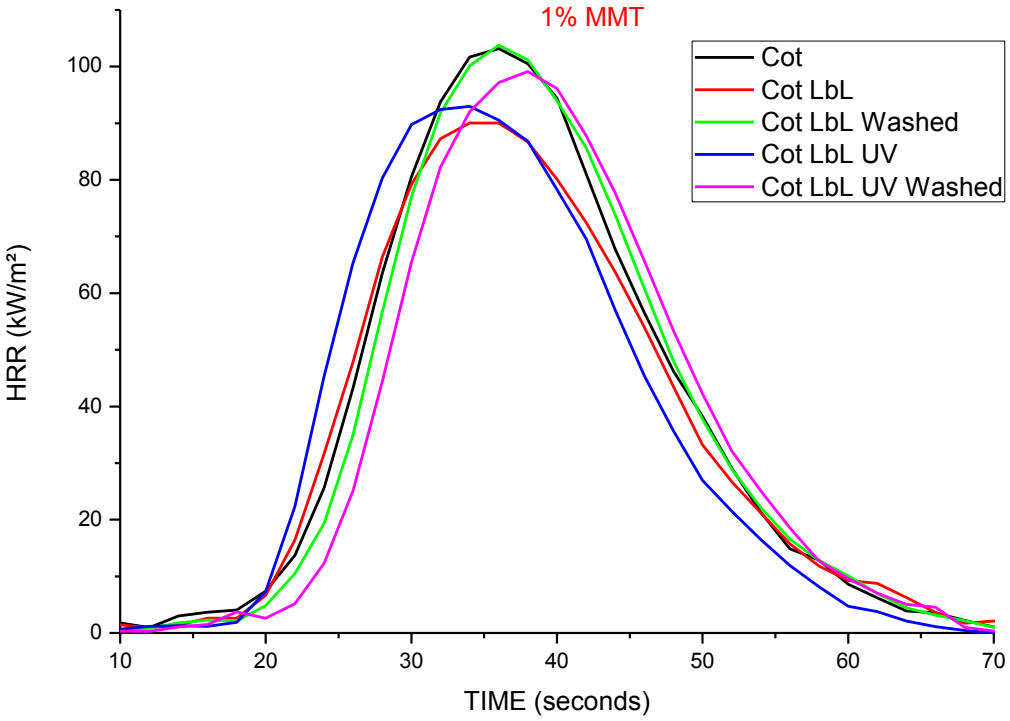


Figura 5.18: curve HRR-tempo per i diversi coatings all'1% di MMT

Discorso analogo vale per i coatings non lavati contenenti l'1% di MMT (figura 5.18): anche in questo caso si verifica, infatti, una diminuzione del pkHRR. Il trattamento UV, però, non porta ad un'ulteriore diminuzione del pkHRR; questo andamento può essere dovuto, come detto, alla quantità eccessiva di MMT all'interno del coating, che fa aumentare la distanza tra le catene della resina acrilica di layers diversi, impedendone la reticolazione. I lavaggi, anche in questo caso, peggiorano la resistenza del coating alla combustione, facendo aumentare il pkHRR.

Si sono poi valutate anche le quantità di CO e CO_2 prodotte e la quantità totale dei fumi. In tabella 5.5 sono riportati i dati sperimentali ottenuti per i campioni con lo 0,2% di MMT; in tabella 5.6 quelli ottenuti per i campioni con l'1% di MMT.

Tabella 5.5: CO yield, CO_2 yield e TSR ottenuti per le varie tipologie di campioni contenenti lo 0,2% di MMT

	CO [kg/kg]	**Δ[%]**	**CO_2 [kg/kg]**	**Δ [%]**	**TSR**	**Δ [%]**	**rapporto CO/CO_2**
Cotone	0,055	-	3,96	-	14,6 ± 5,5	-	0,0139
Cotone LbL	0,034	-38,2%	3,94	-0,5%	16,0 ± 6,2	+ 9,8%	0,0086
Cotone LbL lavato	0,017	-69,1%	3,07	-22,4%	7,2 ± 5,1	-50,8%	0,0055
Cotone LbL UV	0,021	-61,8%	2,92	-26,3%	17,3 ± 6,5	+19,0%	0,0072
Cotone LbL UV lavato	0,014	-74,5%	2,61	-34,1%	9,1 ± 5,9	-37,1%	0,0054

Tabella 5.6: CO yield, CO_2 yield e TSR ottenuti per le varie tipologie di campioni contenenti l'1% di MMT

	CO [kg/kg]	**Δ[%]**	**CO_2 [kg/kg]**	**Δ [%]**	**TSR**	**Δ [%]**	**rapporto CO/CO_2**
Cotone	0,055	-	3,96	-	14,6 ± 5,5	-	0,0139
Cotone LbL	0,034	-38,2%	2,26	-42,9%	21,8 ± 5,7	+49,7%	0,0150
Cotone LbL lavato	0,017	-69,1%	2,46	-37,9%	21,2 ± 6,5	+45,5%	0,0069
Cotone LbL UV	0,027	-50,9%	2,31	-41,7%	19,3 ± 5,1	+32,3%	0,0117
Cotone LbL UV lavato	0,018	-67,3%	2,51	-36,6%	26,1 ± 0,6	+78,9%	0,0072

Come si può vedere dalla figura 5.19, il rapporto CO/CO_2 tende a diminuire, per quasi tutti i coatings; questa diminuzione, inoltre, è più marcata per i coatings allo 0,2% di MMT. Questo andamento indica che il sistema è attivo solo in fase condensata.

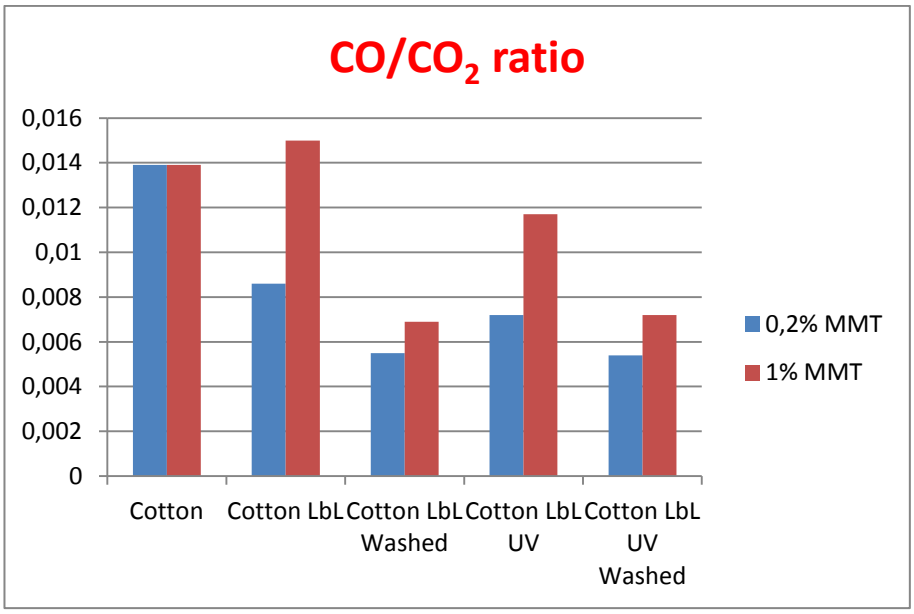


Figura 5.19: andamento del rapporto CO/CO_2 per i diversi coatings testati

In figura 5.20 sono riportate alcune tipiche immagini di alcuni residui al termine dell'analisi cono calorimetrica. Questi residui sono stati successivamente analizzati mediante misure morfologiche SEM.

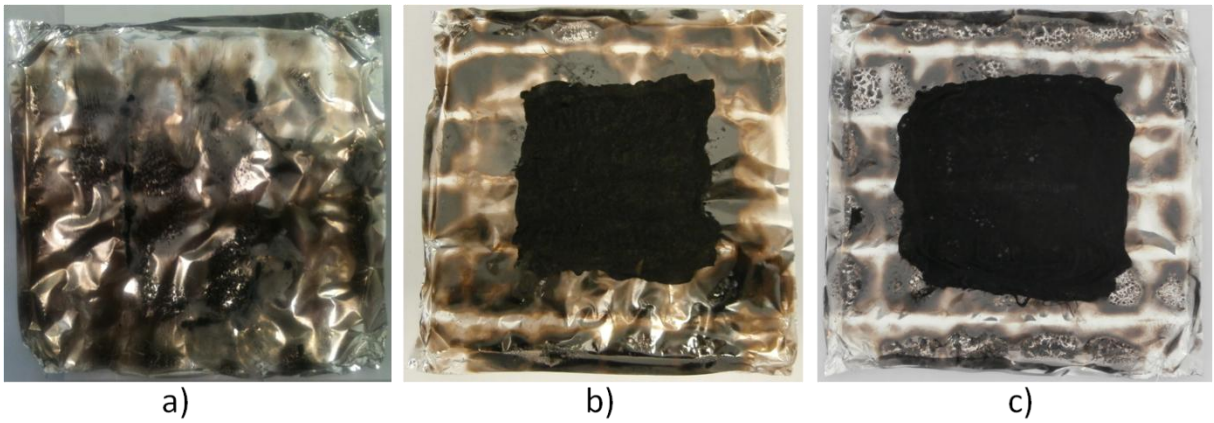


Figura 5.20: residui di combustione forzata per diverse tipologie di campioni: a) cotone tal quale; b) coating LbL all'1% di MMT; b) coating LbL lavato all'1% di MMT.

Alcune tipiche immagini, a diversi ingrandimenti, sono mostrate nelle Figure 5.21 (coatings contenenti lo 0,2% di MMT) e 5.22 (coatings contenenti l'1% di MMT). Esse mostrano come i residui di combustione mantengano una buona texture, anche in seguito a combustione, segno della formazione di un char molto stabile che protegge il substrato cellulosico.

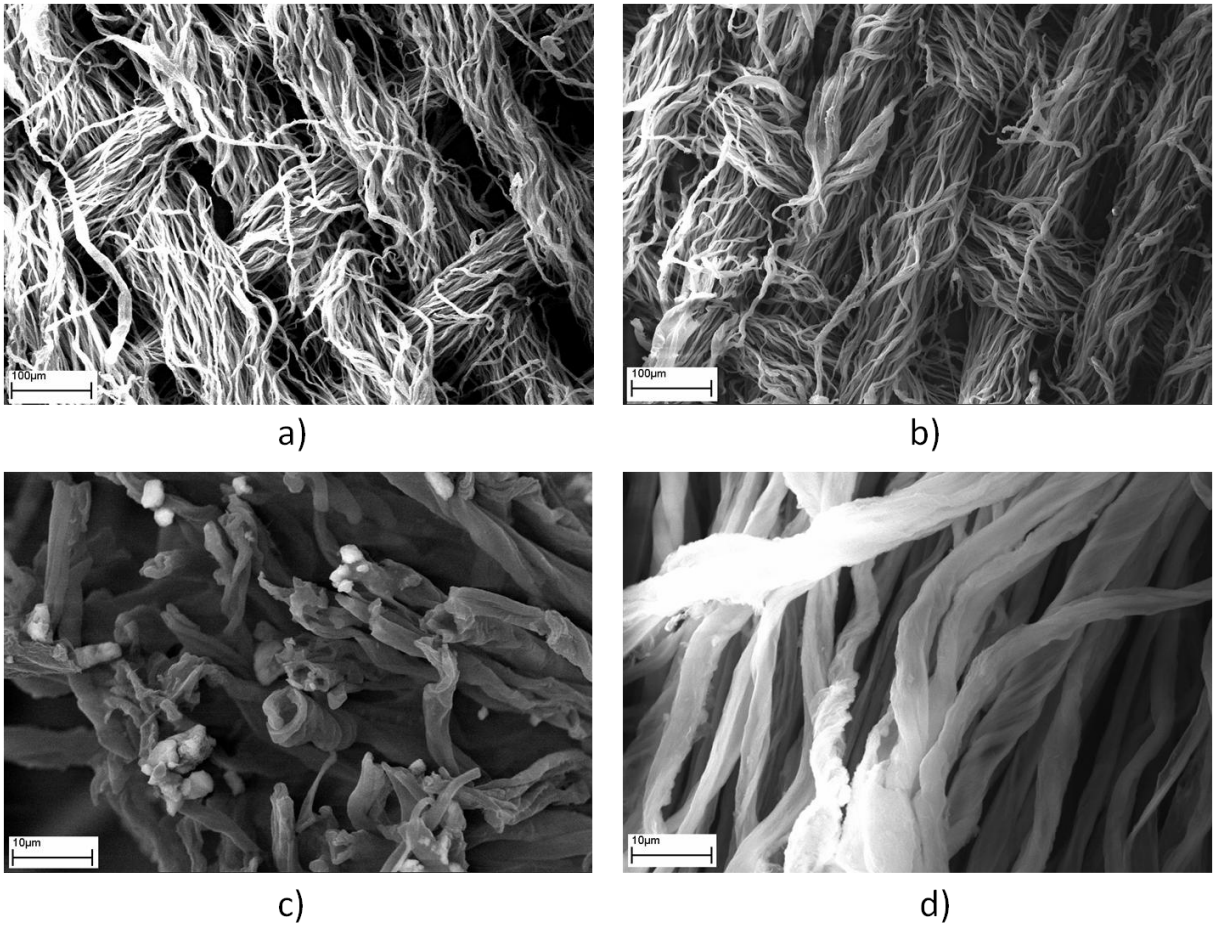


Figura 5.21: immagini SEM dei residui di combustione di diverse tipologie di campioni. a) cotone LbL contenente lo 0,2% di MMT a 500X; b) cotone LbL lavato contenente lo 0,2% di MMT a 500X; c) cotone LbL lavato contenente lo 0,2% di MMT a 5000X; d) cotone LbL lavato contenente lo 0,2% di MMT a 5000X.

I residui dei coatings depositati a partire da sospensioni contenenti l'1% di MMT mostrano la presenza di fase ceramica commista a char (figura 5.22a e 5.22e). La fase ceramica diminuisce notevolmente nei campioni lavati (figura 5.22b), segno della sua parziale rimozione durante il lavaggio e conferma, come già discusso nei paragrafi precedenti, di come il processo di lavaggio danneggi maggiormente i coatings contenenti l'1% di MMT.

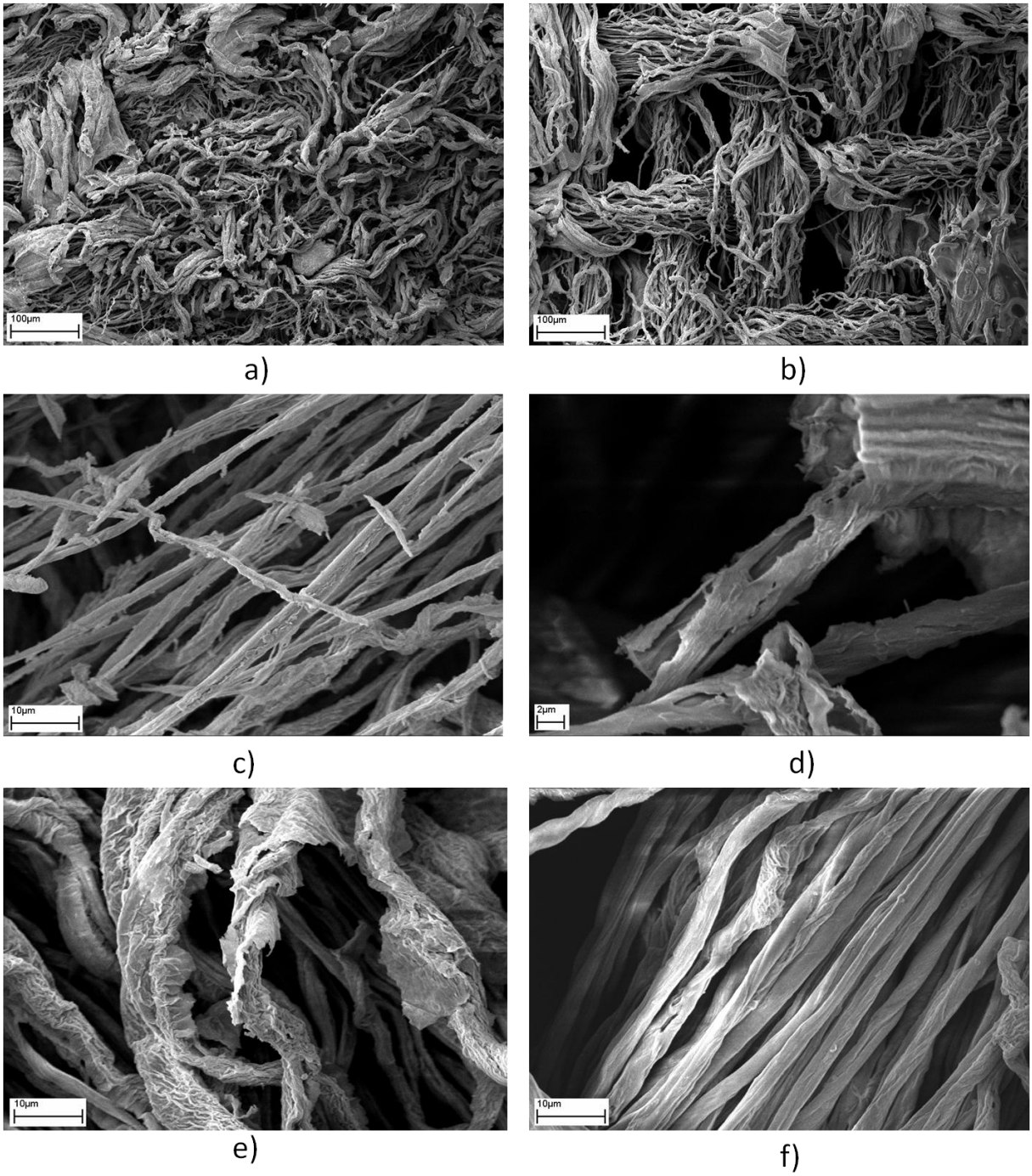


Figura 5.22: immagini SEM dei residui di combustione di diverse tipologie di campioni. a) cotone LbL contenente l'1% di MMT a 500X; b) cotone LbL lavato contenente l'1% di MMT a 500X; c) cotone LbL contenente l'1% di MMT a 5000X; d) cotone LbL contenente l'1% di MMT a 10000X; e) cotone LbL UV contenente l'1% di MMT a 5000X; f) cotone LbL UV lavato contenente l'1% di MMT a 5000X.

6. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha riguardato lo studio del comportamento al fuoco di campioni di cotone rivestiti con multilayers organico-inorganici depositati impiegando la tecnica layer by layer.

Per queste deposizioni sono state impiegate soluzioni/dispersioni acquose contenenti:

- una polietilenimmina ramificata (BPEI, branched polyethylenimine) all'1% in peso;
- una resina uretan-acrilata, disponibile commercialmente, all'1% in peso;
- una montmorillonite in forma sodica, a due diverse concentrazioni (0.2 e 1% in peso).

Sono state depositate architetture di tipo quadlayer, mantenendo la seguente successione di deposizione: BPEI/resina acrilica/BPEI/MMT.

Sono stati esaminati, inoltre, gli effetti apportati dall'eventuale irraggiamento UV dei coatings depositati, sfruttando la presenza dei layers di resina uretano-acrilata UV-reticolabile, sia sulla morfologia, sia sulle proprietà finali dei tessuti trattati. È stata inoltre valutata la durabilità dei trattamenti proposti, sottoponendo i tessuti a lavaggi in acqua calda a 50 °C per 1 ora, sotto agitazione.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che i coatings depositati, sulla base della loro composizione e dei trattamenti subiti, sono in grado di conferire al cotone buone proprietà di resistenza alla fiamma, che si mantengono però solo in parte anche dopo lavaggio.

In particolare, si è osservato come i tessuti trattati ottenuti a partire dalla dispersione allo 0,2% di MMT abbiano un effetto inferiore sul ritardo alla fiamma rispetto ai campioni ottenuti dalla dispersione all'1% di MMT. D'altra parte, questi ultimi sono risultati caratterizzati da layers meno adesi e compatti e quindi più suscettibili di essere rimossi durante i lavaggi. Inoltre, i coatings più ricchi di MMT sono risultati meno sensibili all'irraggiamento UV: l'elevato contenuto di materiale inorganico, infatti, porta le catene di resina acrilica di layers diversi ad essere maggiormente distanziate e quindi più difficilmente fotopolimerizzabili.

Ulteriori sviluppi del lavoro di ricerca saranno indirizzati verso il miglioramento della durabilità dei coatings depositati LbL e l'ottimizzazione della "mano" dei tessuti trattati.

Bibliografia

[1] S. Shiratori e T. Sato, «PMSE Preprints,» vol. 88, pp. 117-118., 2003.

[2] M. F. Refojo, *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 11, pp. 1991-2000, 1967.

[3] T. R. Farhat e J. B. Schlenoff, *Electrochem. Solid-State Lett.,* vol. 5, pp. B13-B15, 2002.

[4] G. Decher e J. B. Schlenoff, «Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials,» 2003.

[5] H. J. Bixler e A. S. Michaels, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* vol. 10, pp. 765-780, 1969.

[6] A. S. Michaels e R. G. Miekka, *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 65, pp. 1765-1773, 1961.

[7] A. S. Michaels, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* vol. 57, pp. 32-40, 1965.

[8] R. F. Gould, «Editor Interaction of Liquids at Solid Substrates,» *Advances in Chemistry Series,* n. 87, 1968.

[9] A. S. Michaels, L. Mir e L. S. Schneider, *Journal of Physical Chemistry,* vol. 69, pp. 1447-1455, 1965.

[10] H. F. Mark, N. G. Gaylord e N. M. Bikales, «Phenolic Resins to Polyelectrolytes,» *Editors Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* vol. 10, 1969.

[11] W. C. Lin, T. Y. Liu e M. C. Yang, *Biomaterials,* vol. 25, pp. 1947-1957, 2004.

[12] H. H. Schwarz, J. Lukas e K. Richau, *Journal of Membrane Science,* vol. 218, pp. 1-9, 2003.

[13] J. I. Kroschwitz, «Peroxy Compounds to Polyesters,» *Editor Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,* vol. 11, 1988.

[14] P. Pookrod, K. J. Haller e J. F. Scamehorn, *Separation Science and Technology,* vol. 39, pp. 811-831, 2004.

[15] D. Lee, M. F. Rubner e R. E. Cohen, «All-Nanoparticle Thin-Film Coatings,» *Nano Letters,* vol. 6, n. 10, p. 2305–2312, 2006.

[16] B. S. Shim, P. Podsiadlo e D. G. Lilly, «Nanostructured thin films made by dewetting method of layer-by-layer assembly,» *Nano Letters,* 2007.

[17] M. Michel, V. Toniazzo, D. Ruch e V. Ball, «DepositionMechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step DepositionMethods: From Elastic and Impermeable Films to SoftMembranes with Ion Exchange Properties,» *ISRN Materials Science,* 2012.

[18] V. Ball, D. Del Frari, V. Toniazzo e D. Ruch, «Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism,» *Journal of Colloid and Interface Science,* 2013.

[19] T. Serizawa, S. Kamimura e M. Akashi, «Electrostatic Adsorption of Polystyrene Particles with Different Surface-Charges Onto the Surface of an Ultrathin Polymer Film,» *Colloids and Surfaces A,* vol. 164, p. 237–245, 2000.

[20] W. B. Stockton e M. F. Rubner, «Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions,» *Macromolecules,* vol. 30, n. 9, p. 2717–2725, 1997.

[21] A. Laschewsky, «Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties,» *Macromolecular Rapid Communications,* vol. 21, n. 7, pp. 319-348, 2000.

[22] A. Sukhishvili e S. Granick, *Journal of the American Chemical Society,* vol. 122, p. 9550, 2000.

[23] Such, Quinn, Tjipto e Caruso, «Assembly of Ultrathin Polymer Multilayer Films by Click Chemistry,» *Journal of the American Chemical Society,* vol. 128, n. 29, p. 9318–9319, 2006.

[24] V. d. Heyden, Wilczewski, Labbé e Auzély, «Multilayer films based on host–guest interactions between biocompatible polymers,» *Chemical Communications,* 2006.

[25] Shimazaki, Nakamura, Ito e Yamamoto, «Molecular Weight Dependence of Alternate Adsorption through Charge-Transfer Interaction,» *Langmuir,* vol. 17, n. 3, p. 953–956, 2001.

[26] Zhu, Shim, D. Prima e Kotov, «Transparent Conductors from Carbon Nanotubes LBL-Assembled with Polymer Dopant with p-p Electron Transfer,» *Journal of the American Chemical Society,* vol. 133, n. 19, p. 7450–7460, 2011.

[27] Winterton, Vogt, Lally e Stockinger, «Methods of modifying surface characteristics». Brevetto US 6,451,871 B1, September 2002.

[28] Schlenoff, Dubas e Farhat, «Sprayed Polyelectrolyte Multilayers,» *Langmuir,* vol. 16, n. 26, p. 9968–9969, 2000.

[29] Hong, Cho, Char e Lee, «Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films Using a Spin Self-Assembly Method,» *Advanced Materials,* vol. 13, n. 14, pp. 1076-1078, 2001.

[30] Wang, «Polyelectrolyte spin-assembly,» *Langmuir,* vol. 18, n. 1, p. 168–173, 2002.

[31] Decher, Felix, Zheng e Cousin, «Are sprayed LbL-films stratified? A first assessment of the nanostructure of spray-assembled multilayers by neutron reflectometry,» *Comptes Rendus Chimie,* vol. 12, n. 1-2, pp. 225-234, 2009.

[32] Izquierdo, Ono, Voegel, Schaaf e Decher, «Dipping versus Spraying:? Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly,» *Langmuir,* vol. 21, n. 16, p. 7558–7567, 2005.

[33] Decher, «Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings,» *Angewandte Chemie,* vol. 49, n. 52, pp. 10110-10113, 2010.

[34] Decher, «Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites,» *Science,* vol. 277, n. 5330, pp. 1232-1237, 1997.

[35] Ladam, «In-Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers,» *Langmuir,* vol. 16, n. 3, p. 1249–1255, 2000.

[36] G. Decher e J. B. Schlenoff, «Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials».

[37] D. Xu, C. Hodges, Y. Ding, S. Biggs, A. Brooker e D. York, «Adsorption Kinetics of Laponite and Ludox Silica Nanoparticles onto a Deposited Poly(diallyldimethylammonium chloride) Layer Measured by a Quartz Crystal Microbalance and Optical Reflectometry,» *Langmuir,* vol. 26, n. 23, p. 18105–18112, 2010.

[38] Y. Wang, A. S. Angelatos e F. Caruso, «Template Synthesis of Nanostructured Materials via Layer-by-Layer Assembly,» *Chemistry of Materials,* vol. 20, n. 3, p. 848–858, 2008.

[39] M. Zanetti, S. Lomakin e G. Camino, *Macromolecular Material and Engineering,* vol. 279, n. 1-9, 2000.

[40] G. Lagaly e T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science,* vol. 15, 1999.

[41] J. W. Gilman e C. L. Jackson, *Chemistry of Materials,* vol. 12, p. 1866, 2000.

[42] M. Neill, *Comprensive Polymer science,* vol. 6, 1989.

[43] «Tecniche di analisi Termica,» [Online]. Available: https://docplayer.it/2987431-Tecniche-di-analisi-termica-basate-su-variazioni-di.html.

[44] A. Lorenzetti, *Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco,* 2002.

[45] A. International, *ASTM E 1354—09 Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.*

[46] P. Kiliaris e C. D. Papaspyrides, «Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy,» *Progress in Polymer Science,* vol. 35, pp. 902-958, 2010.

[47] A. Tosato, *Sviluppo di espansi poliuretanici da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco,* Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, 2012.

[48] M. Bertolino, *Sviluppo di formulazioni a base polipropilene con funzionalità di ritardo alla fiamma per stampa 3D,* Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, 2019.

[49] M. Zambon, *Sviluppo di espansi poliuretanici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco,* Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, 2010.

[50] C. Paravidino, *Sistemi complessi a base DNA applicati con tecnica Layer by Layer su tessuti per il ritardo alla fiamma,* Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, 2017.