POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

PVD coatings with antibacterial/virucidal functionalities for automotive applications



Relatore

Prof.ssa Cristina Balagna Prof.ssa Monica Ferraris

> **Candidato** Eleonora Moltedo

Indice

0.	Introduzione e scopo del lavoro Capitolo 1: introduzione 1.1 Agenti antibatterici nel settore tessile 1.1.1 I microrganismi e l'azione degli agenti antibatterici 1.2 Tessile nel settore automotive 1.3 deposizione di rivestimenti antibatterici via metodi PVD 1.3.1 Sputtering 1.3.2 Sputtering DC 1.3.3 Sputtering RF	3 5 8 11 15 20 22 25 27
2.	Materiali e metodi 2.1 I materiali 2.2 Deposizione del rivestimento via co-sputtering 2.3 Analisi chimico-fisiche 2.3.1 Analisi morfologiche composizionali 2.4 Test per valutare l'antibattericità del rivestimento 2.5 Test rilascio ionico in acqua 2.6 Test svolti presso il CRF	28 28 30 31 31 32 32 33
3.	 Risultati e discussione 3.1 Deposizioni preliminari 3.1.1 Test con abrasimetro Cesconi 3.1.2 Test di invecchiamento in cella climatica 3.1.3 Test di invecchiamento termico 3.1.4 Test di invecchiamento luminoso 3.1.5 Analisi composizionali 3.2 Deposizione dei rivestimenti di silice e argento con parametri sviluppati per i tessuti CRF 3.2.1 deposizioni del coating con ridotte quantità di argento 3.2.2 deposizioni del coating con spessore ridotto 3.3 Deposizione con co-sputtering di coating a base di ZrO₂/Ag 3.4 Riduzione del numero di substrati e scelta delle condizioni ottimali 3.5 Test di rilascio ionico in soluzione e verifica EDS 3.6 test CFU, conte di unità formanti colonie 	37 37 38 39 40 41 43 44 44 51 55 61 64 68
4.	Conclusioni	72
Bi	bliografia	74

Introduzione e scopo del lavoro:

Le industrie del settore tessile sono attività manifatturiere che sin dai tempi più antichi si occupano di produrre e lavorare fibre tessili. Le origini sono radicate nella storia dell'uomo, derivanti da esigenze di sopravvivenza: ovvero produrre o trattare materie prime naturali come le pelli per ripararsi dal freddo e dalle intemperie. Il settore tessile si è evoluto e diffuso in molti ambiti ben diversi dal solo vestiario ed abbigliamento, progredendo così come sono cresciute e avanzate le tecnologie e l'umanità.

Nell'epoca più moderna i tessuti non rappresentano più un elemento inerte, ma grazie allo sviluppo di smart textiles o tessuti tecnici essi svolgono un ruolo attivo presentando specifiche funzionalità.

Le fibre che vengono prodotte sono di elevata qualità e ad alte prestazioni, caratteristiche che spesso prevalgono sulla loro estetica.

Gli usi finali serviti dai tessili tecnici sono numerosi e diversi: includono agricoltura e orticoltura, architettura, edilizia e costruzioni, tecnologia dell'abbigliamento, geotessili, tessuti funzionali e tessili automobilistici.

In questo ultimo settore, i nuovi prodotti tessili per il rivestimento dei sedili offrono diverse caratteristiche come idrorepellenza, resistenza alle macchie, all'abrasione, durabilità nel tempo oltre a essere confortevoli al tatto e alla vista. Poiché gli standard di vita, di comfort e di qualità sono sempre più alti, ciò ha portato l'industria automobilistica a proporre nuove funzionalità per attrarre e soddisfare le prerogative richieste.

La recente pandemia ha sottolineato l'importanza del mantenere e garantire igienicità in ambienti chiusi, sulle superfici, su oggetti di uso comune e individuale.

Questo in combinazione con un sempre crescente impiego di automobili per il trasporto individuale piuttosto che l'uso di mezzi pubblici, insieme con la ampia diffusione di servizi di car sharing, ha spinto il settore automotive a cercare soluzioni e nuovi approcci per conferire proprietà antimicrobiche alla superficie dei tessuti, soprattutto alla luce della situazione sanitaria critica verificatasi negli ultimi anni. I tessuti funzionalizzati con proprietà antibatteriche possono ostacolare la contaminazione e proliferazione di batteri, garantendo una maggiore sicurezza per la salute umana e migliorando la performance e durabilità del tessuto stesso in quanto la contaminazione batterica potrebbe aumentare il rischio di deterioramento precoce delle fibre.

È possibile quindi procedere con l'aggiunta di agenti antibatterici nelle fibre in fase di produzione, incorporandoli direttamente nella mescola, o effettuare un trattamento dopo la produzione, in cui tramite finitura, si depositano superficialmente.

Esistono molteplici agenti antibatterici, di differente natura e caratteristiche, ma in questo studio è stato utilizzato l'argento sotto forma di nanoclusters, noto per aver capacità antibatteriche contro batteri Gram positivi e Gram negativi, e al contempo presenta bassi rischi di sviluppare citotossicità se utilizzato in basse quantità. Inoltre combinando diversi meccanismi di azione, come la rottura della membrana cellulare, ostacolando la replicazione del DNA batterico ed altri, riesce ad essere attivo contro uno spettro molto ampio di specie microbiche.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato pertanto lo sviluppo di un rivestimento nanostrutturato composito, con matrice vetro/ceramica in cui sono omogeneamente dispersi nanoclusters di Ag, per conferire proprietà antibatteriche a diverse tipologie di tessuti per automobili.

I meccanismi di incorporazione delle nanoparticelle sono per la maggior parte tecniche che richiedono l'impiego di acqua e sostanze chimiche, quindi con un forte impatto ambientale. Inoltre, in molti casi, richiedono l'utilizzo di temperature elevate che possono causare il deterioramento del materiale trattato.

In questo lavoro di tesi invece, è stata utilizzata la tecnica del *co-sputtering* per depositare un rivestimento antibatterico. Questa tecnica, non coinvolgendo ne acqua e né sostanze chimiche, risulta essere green. Inoltre non richiede la manipolazione delle nanoparticelle e non ha elevate temperature di esecuzione, il che la rende adatta anche a materiali termosensibili.

La tecnica del co- sputtering si basa sull'azione di un plasma che, accelerato verso i due target dei materiali che si vogliono depositare, causa l'estrazione di atomi e agglomerati atomici che, andandosi poi a depositare sulla superficie del substrato, formano un rivestimento composito.

Nel caso del nostro studio il rivestimento è costituito da una matrice vetroceramica a base di silice o zirconia, e fase dispersa costituita da nanoclusters di Ag, secondo una concentrazione ottimizzata da studi precedentemente svolti.

I test eseguiti su questo coating miravano poi a verificarne: la capacità antibatterica, la resistenza ad abrasione, il comportamento e la risposta ad un test di invecchiamento luminoso, e termico, la capacità di rilascio o ritenzione degli ioni Ag in acqua.

Oltre a valutare la risposta del coating a queste analisi è rilevante per questo progetto valutare che l'estetica del substrato ovvero del tessuto e delle pelli, rimanesse invariata, nonostante le condizioni e i trattamenti eseguiti. Gli standard di mantenimento dell'estetica, della lucentezza, della flessibilità dei tessuti impiegati nelle automobili sono molto stringenti.

Nel presente lavoro di tesi il primo approccio è stato quello di depositare il coating antibatterico la cui formulazione era stata precedentemente implementata e verificata sui substrati e in un secondo momento effettuare test di caratterizzazione presso il centro ricerche Fiat, CRF. Il dipartimento textile for automotive presenta un protocollo specifico di prove che vengono realizzate sui tessuti e sulle pelli tal quali per valutarne la qualità e la performance.

Poiché sin da subito il coating depositato sul substrato non soddisfaceva le richieste estetiche, sono stati realizzati una serie di deposizioni modificando alcuni parametri di processo, per ottenere due principali richieste: carattere antibatterico, mantenimento dell'estetica. Sono state, quindi, utilizzate diverse combinazioni delle potenze applicate al target di Ag, e tempi di deposizione. I coating ottenuti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia di dispersione a raggi-X (EDS) che ha permesso di ottenere un'analisi elementale semiquantitativa, in modo da confermare che il contenuto relativo di argento nel coating fosse tale da permettere la formazione di clusters nanometrici e di garantire l'attività antibatterica.

Questa è stata poi valutata anche tramite test di diffusione batterica su piastra di Agar con batteri *S. Epidermidis ed E. Coli*, e anche tramite test di conte delle unità formanti colonie (CFU)

È stata eseguita una microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM) ha permesso di studiare la morfologia dei coating, in modo da confermare l'omogeneità di ricoprimento delle fibre e di osservare la presenza dei nanoclusters, la loro forma, dimensione e uniformità di dispersione all'interno della matrice.

I coating depositati su due substrati, un tessuto e una pelle, sono stati sottoposti a test di rilascio ionico in acqua, in modo da determinare la concentrazione di ioni argento che dal rivestimento possono passare in soluzione nel tempo. In questo modo è stato possibile avere una prima indicazione del comportamento antibatterico del materiale, in quanto questo dipende proprio dagli ioni che vengono rilasciati dal coating nel suo intorno al contatto con soluzioni.

Capitolo 1: Introduzione

L'industria tessile ha una forte e costante domanda in tutto il mondo, essa ricopre pertanto un ruolo rilevante su tutta l'economia globale.

I materiali tessili hanno una vasta gamma di impiego in settori quali: abbigliamento, industria alimentare, materiale da costruzione, industria edile, industria automobilistica, militare, medica, attrezzature sportive, arredamento per la casa ed altri.

Visto il suo impatto sull'economia, sicuramente questo settore è molto attento a nuove tecnologie che possano permettere di soddisfare le continue e mutevoli richieste ed esigenze dei consumatori: pertanto l'obbiettivo è quello di creare nuovi tessuti smart ed avanzati che possano essere impiegati nel settore pubblico ma anche nel settore del privato.

Le proprietà che possono essere richieste sono stabilità alle alte temperature, elasticità, impermeabilità, biodegradabilità, attività antimicrobica ed altre proprietà variabili che sono determinate in base all'attività di impiego finale del tessuto stesso (1).

Nell'industria tessile, ricadono diverse tipologie di fibre quali fibre di origine naturale come il cotone e la lana, la pelle, e fibre di natura sintetica come i poliesteri, le poliammidi, il nylon. In Figura 1 viene riportato un diagramma che riassume il grado di diffusione ed impiego delle fibre nel settore tessile.



Figura1: produzione mondiale di fibre tessili (2)

La maggior parte delle fibre sintetiche sono a base di polimeri e una delle più diffuse è il poliestere, costituto da acido tereftalico purificato, dimetil-tereftalato e glicole monoetilenico, tutti componenti derivanti del petrolio greggio.

Le fibre di poliestere sono il risultato di un processo che richiede un elevato consumo di energia vengono richiesti infatti fino a 125 MJ/ kg di energia, molto di più di quanto non richiesta per la produzione di fibre naturali che come contro, richiedono comunque un elevato consumo di acqua.

I processi di estrazione e lavorazione del greggio, materia prima da cui vengono ottenute fibre di poliestere, sono caratterizzati da un'alta richiesta energetica e anche da elevate emissioni connesse a rischi di inquinamento.

L'alta richiesta energetica associata alla produzione di fibre sintetiche non è esclusivamente dovuta alla trasformazione delle materie prime ma anche alla gestione e smaltimento di sottoprodotti.

Tuttavia le fibre sintetiche, nonostante si ottengano attraverso un processo poco ecosostenibile, hanno una maggior resistenza e prolungano la vita e la durata dei tessuti che costituiscono (2).

Fra i tessuti di origine naturale troviamo la pelle, la cui industria svolge un ruolo di primo piano nell'economia mondiale, con un valore del commercio globale stimato di circa 100 miliardi di dollari l'anno. La pelle animale era usata sin dalle origini dell'umanità, come capo d'abbigliamento per protezione dal freddo, ma la continua evoluzione tecnologica ha convertito questo prodotto da bene essenziale a prodotto di nicchia di elevato valore (3) che viene trattato sia chimicamente che meccanicamente per ottenere specifiche peculiarità come: morbidezza, permeabilità all'aria e al vapore acqueo, buona igroscopicità, vestibilità, flessibilità (4).

Il processo di produzione della pelle è suddiviso in 4 fasi: pre-concia, concia, post-concia e rifinitura.

Le prime due fasi rimangono tal quali per qualsiasi tipo di pelle e rendono il materiale durevole attraverso una eliminazione di sostanze indesiderate, mentre il post-concia varia in base all'impiego finale della pelle (5).

Il post-concia in particolare è un processo primario mediante il quale vengono impartite diverse proprietà funzionali alla pelle conciata impiegando cariche polimeriche, coloranti e agenti lubrificanti.

La superficie delle pelli viene spesso trattata con un processo di rifinitura attraverso la deposizione superficiale di un film sottile sia per fornire una protezione dall'ambiente circostante sia per migliorare l'aspetto estetico del tessuto attraverso l'impiego di leganti polimerici, pigmenti e vari modificatori di tatto (6).

Spesso il materiale usato per il processo di riconcia e finitura della pelle è il poliuretano, PU. Infatti grazie alla somiglianza fra il gruppo ureatanico e la catena peptidica del collagene, le pelli riconciate con PU ottengono la sensazione al tatto e alla vista, di essere pelli vere. Inoltre l'eccellente flessibilità, maneggevolezza e buona forza adesiva lo rendono il candidato ideale per la realizzazione dello step di rifinitura (7).

Al di là del trattamento realizzato, la pelle animale è, per sua natura, costituita da una complessa rete di fibre di collagene, che la rende suscettibile alla contaminazione microbica di funghi e batteri, condizioni ideali come umidità, temperatura, ossigeno e livelli nutrienti,

D'altro canto, questo riguarda anche tessuti in simil pelle che possono ugualmente essere attaccati da funghi e batteri. Infatti questi sono costituiti da microfibre di poliuretano che simulano, come riportato, la microstruttura e la finezza delle fibrille che costituiscono la pelle naturale. Ed inoltre la presenza di segmenti di poliestere nelle macromolecole, rappresenta una ricca fonte di carbonio disponibile per la crescita microbica (4).

La combinazione di condizioni come presenza di polvere, sporco, macchie di cibo e bevande, residui di cellule morte della pelle, secrezioni di sudore e olio delle ghiandole cutanee, anche di materiali di finitura sulle superfici tessili possono rendere i substrati tessili ottimali per una rapida proliferazione dei microrganismi. Con una temperatura fra i 36 e 40 °C ed un pH 5-9,

alcune colonie batteriche possono raddoppiare in soli 20-30 minuti; il che significa che una singola cellula può generare fino a 1.048.576 cellule in sole 7 ore (8) (9).



Figura 2: fasi della lavorazione della pelle che permettono incorporazione di agenti antimicrobici nella pelle per ottenere un prodotto con carattere antimicrobico.

In Figura 2 viene mostrato come sfruttando le già esistenti tecniche di riconcia, *retanning*, e rifinitura, *finishing* è possibile incorporare agenti antimicrobici come ossidi metallici o nanopaticelle di Ag per ottenere una pelle dalla capacità di eliminare e ostacolare la crescita di microrganismi e batteri.

La mancanza di carattere antimicrobico della superficie della pelle potrebbe comportare un evidente danno come mostrato Figura 3.



Figura3: Crescita microbica osservata su prodotti in pelle esposti in un negozio in Malesia durante il periodo di lock-down dovuto a Covid-19

I prodotti in pelle mostrati in Figura 3, sono rimasti esposti a condizioni di elevato calore ed umidità per molti mesi, durante il lock down conseguente alla diffusione del virus Covid-19: il mancato intervento dell'uomo, il lungo tempo e le favorevoli condizioni hanno permesso una evidente proliferazione di microrganismi (3).

La proliferazione batterica viene favorita in quanto i batteri annidandosi tra le fibre dei tessuti, sia naturali che sintetiche, sfruttando l'elevata area superficiale e l'umidità trattenuta dal tessuto stesso, sono in grado di decomporre il polimero costituente le fibre in monomero. Estraendone sostanze nutritive, i batteri accrescono e rilasciano metaboliti. La sinergia di questi fenomeni è a discapito del tessuto che ne risulta danneggiato, perde il proprio colore e risulta maleodorante. Inoltre ciò comporta un rischio non trascurabile per la salute dell'utilizzatore stesso: infatti le colonie batteriche potrebbero creare irritazioni e infezioni cutanee.

1.1 Agenti antibatterici nel settore tessile

Visto l'ampia diffusione e impiego di tessuti in molteplici aree di applicazione è stata una priorità per l'uomo cercare di conferire ad essi le migliori proprietà fra cui l'antibattericità: infatti la resistenza alla contaminazione microbica di un tessuto implica e garantisce al contempo una maggiore resistenza alla degradazione, rottura o scolorimento dello stesso. Per questo motivo l'applicazione di una finitura antibatterica ha un triplice scopo:

- Contenere ed evitare la diffusione di malattie
- Contenere lo sviluppo di odori dovuti all'aspirazione, alle macchie e allo sporco
- Contenere il deterioramento del tessuto dovuto a muffa (10)

Per definizione una superficie antibatterica è in grado di ridurre l'entità dell'adesione e della proliferazione dei batteri (11).

Una prima classificazione dei tessuti antimicrobici è basata sulla specificità o selettività del tessuto rispetto ad una o più famiglie di virus, di batteri, di funghi.

Una superficie antibatterica può essere classificata a sua volta come:

-battericida: la superficie è in grado, tramite il contatto, di causare la rottura della parete cellulare batterica causandone la morte

-anti-biofouling, ovvero in grado di prevenire l'adesione e la formazione di una bioincrostazione (cluster batterico protetto da un biofilm)

- biostatica: inibisce l'ulteriore crescita di un organismo o batterio senza tuttavia ucciderlo

In base alla propria natura questi tessuti hanno anche differenti applicazioni: quelli con proprietà battericide vengono impiegati nel settore biomedico ed ambientale, quelli con proprietà biostatiche, essendo in grado di preservare la flora batterica naturale della pelle ed inibire la crescita di microrganismi estranei a questa flora, sono invece impiegati nell'ambito dell'abbigliamento (12).

Focalizzando l'attenzione sulle superfici di tessuti battericidi, essi sono additivati con sostanze o agenti che gli conferiscono la suddetta proprietà. L'agente può essere rilasciato seguendo vari meccanismi:

- Lisciviazione, l'agente depositato sulla fibra viene estratto dal contatto con un fluido, gas o liquido
- Diffusione, l'agente depositato sulla superficie delle fibre o in una matrice, diffonde e migra attraverso il mezzo
- Contatto, l'agente rimane depositato sulla superficie delle fibre tessili ed entra in azione solo quando un microrganismo tocca e si deposita sulla superficie (8).

I tentativi di rendere i tessuti resistenti ai microrganismi e alla contaminazione batterica nascono sin dai tempi antichi, quando gli Egizi adoperarono i primi antibatterici naturali come spezie, lignina e rivestimenti a base di erbe per la preparazione dei bendaggi per l'involucro delle mummie, che sono infatti sopravvissute fino ai giorni nostri.

Ovviamente i primi rudimentali tentativi sono stati soppiantati nel corso della storia da sempre nuove tecnologie: trattamenti a base di sali di antimonio, rame e cere clorurate sono stati impiegati per conferire questa proprietà a vestiti e tessuti usati nel settore bellico nel XX secolo. Questo nuovo approccio tuttavia, nonostante proteggesse dalla contaminazione batterica anche durante piogge e neve presentava non pochi svantaggi: i tessuti risultavano molto irrigiditi e contraddistinti da un pungente odore: il loro impatto sia sulla salute umana che sull'ambiente, per le sostanze impiegate durante la loro produzione, era decisamente più negativo che positivo (12).

Ad oggi moltissime soluzioni sono state proposte per poter eliminare o ridurre significativamente l'entità dell'adesione batterica e della formazione di biofilm sulle superfici: grazie all'avvento delle nanotecnologie e delle tecniche di nanofabbricazione in particolare, è possibile modificare la topografia superficiale o depositare rivestimenti funzionalizzanti.

Si fa in particolare riferimento alla modifica e funzionalizzazione di superfici dei tessuti, di impianti medici, di lenti a contatto ma anche di condutture petrolifere o sistemi di flusso acquatico, tutti i dispositivi e le interfacce citate vedrebbero infatti la loro funzionalità inficiata dalla proliferazione di batteri.

L'architettura e topografia delle superfici vengono modificate cercando di ricreare alcune strutture nanometriche presenti in natura in grado di evitare l'adesione e la proliferazione di batteri.

Queste superfici sono poco adesive, super-idrofobiche e/o autopulenti e rappresentano dei casi studio interessanti: foglie di loto, foglie di *Colocasia esculenta*, la pelle degli squali o anche le ali di alcuni insetti come le cicale, hanno evidenti proprietà antibiofouling e resistono anche all'adesione di batteri come *Pseudomonas aeruginosa*.

Ciò grazie alla nano-strutturazione, ovvero alla presenza di nanopillar. Come viene mostrato in Figura 4, i batteri si depositano sulla superficie che però non presenta continuità topografica e tantomeno una struttura compatta: l'adesione avviene nelle zone di contatto fra l'area trasversale dei nanopillar. Negli intervalli spaziali fra un pillar e il successivo invece la cellula risulta essere "sospesa" e andando in contro ad un allungamento, la sua parete si rompe determinando la morte del batterio (13).



Figura4: meccanismo antibatterico basato sulla nanostrutturazione, biomimesi della caratteristica antibatterica delle ali di alcuni insetti

La seconda strada percorribile è la deposizione di un rivestimento superficiale o più in generale la modifica della chimica superficiale del tessuto ad esempio tramite l'incorporazione di: - antibiotici

- ossidi metallici

- chitosano: un polisaccaride cationico di origine naturale e pertanto sia biocompatibile che biodegradabile, viene ricavato attraverso la de-acetilazione alcalina della chitina. Grazie alle interazioni ioniche fra la catena polimerica e la parete cellulare è possibile causare la morte delle cellule batteriche e inibire lo sviluppo di colonie (14)

- nanoparticelle di Argento (NPs)

- fenoli e tiofenoli

-derivati di formaldeide o ammine

-QAC, quaternary amonnomium compounds, composti quaternari di ammonio: sono tensioattivi cationici in cui il gruppo amminico con carica positiva, attraendo la membrana cellulare con carica opposta, ne causa la rottura e la fuoriuscita del contenuto cellulare. I QACs impediscono la replicazione del DNA cellulare. Il loro utilizzo è limitato in quanto elevate concentrazioni possono portare effetti tossici per l'ambiente e per la salute e le cellule umane (14).

1.1.1 I microrganismi e l'azione degli agenti antibatterici

I microrganismi quali batteri o funghi, presentano una parete cellulare esterna costituita da polisaccaridi, che ha il compito di mantenere l'integrità dei componenti cellulari e proteggere la cellula dall'ambiente extracellulare. Sotto la parete cellulare vi è una membrana semipermeabile che racchiude: gli organelli intracellulari, enzimi che sono responsabili delle reazioni chimiche all'interno della cellula e gli acidi nucleici che costituiscono il patrimonio genetico.

La sopravvivenza, la crescita e la capacità di riprodursi di un organismo dipendono dall'integrità e di conseguenza dal corretto funzionamento di tutte le parti della cellula.

La maggior parte degli agenti antimicrobici utilizzati nei tessili commerciali sono biocidi e agiscono in modi diversi in base alla loro natura chimica e strutturale e al livello di affinità con determinati siti bersaglio all'interno delle cellule microbiche. Queste diverse modalità di azione, riassunte e citate in Figura 5, possono essere:

- danneggiamento o inibizione della sintesi della parete cellulare, che è fondamentale per la vita e la sopravvivenza delle specie batteriche;

- l'inibizione della funzione della membrana cellulare, importante barriera che regola il flusso intra ed extracellulare delle sostanze, che potrebbe comportare la fuoriuscita di soluti vitali per la sopravvivenza delle cellule;

- inibizione della sintesi proteica, che è alla base degli enzimi e delle strutture cellulari e di conseguenza potrebbe portare alla morte dell'organismo o all'inibizione della sua crescita e moltiplicazione;

-inibizione della sintesi degli acidi nucleici (DNA e RNA) dovuta al legame di alcuni agenti antimicrobici a componenti coinvolti nel processo di sintesi del DNA o dell'RNA. Questa inibizione interferisce con i normali processi cellulari, compromettendo la moltiplicazione e la sopravvivenza dei microbi;

-inibizione di altri processi metabolici, ad esempio l'interruzione della via dell'acido folico, che è essenziale per i batteri per produrre precursori importanti per la sintesi del DNA (8).



Figura5: meccanismo antibatterico esibito da nanoparticelle su un substrato tessile (14)

I metalli come argento, zinco, rame e cobalto vengono spesso impiegati come agenti antimicrobici, allo stato libero o in composti, poiché possono essere estremamente tossici per

la maggior parte dei microrganismi a concentrazioni eccezionalmente basse, e al contempo non sono citotossici: ovvero non generano reazioni di irritazione, allergia nel consumatore, a basse concentrazioni.

Spesso i metalli vengono utilizzati sotto forma di additivi a base di sale a causa della forma metallica molto costosa.

Il loro effetto biocida, a seconda del metallo, può essere innescato dal potenziale di riduzione del metallo e/o dalla selettività e/o dalla formazione di nuove specie chimiche a partire dall'atomo donatore di metallo (8).

Oltre alla reattività della specie chimica scelta, anche l'area superficiale e la dimensione sono parametri di fondamentale importanza: moltissimi dei metalli sopracitati vengono impiegati sotto forma di nanoparticelle, ovvero con dimensione compresa fra 1 e 100 nm, ideali per la realizzazione di drug delivery, contro malattie infettive, ma anche come agenti antimicrobici.

Infatti rispetto al materiale bulk tal quale e rispetto ai classici agenti antibatterici organici, le nanoparticelle posseggono proprietà meccaniche, chimiche, elettriche, ottiche, magnetiche, elettro-ottiche e magneto-ottiche assolutamente uniche; ed inoltre sono molto facili da fissare in un substrato grazie al rapporto superficie/volume (15).

In particolare, il comportamento battericida delle nanoparticelle di Ag deriva dalle forze elettrostatiche in gioco, dal loro carattere basico, dalla loro capacità di generare specie reattive con l'ossigeno, inoltre l'accumulo di alte concentrazioni di queste nanoparticelle in prossimità del citoplasma risulta letale per molti batteri (11).

L'argento ha un'elevata attività antimicrobica testata e comprovata per oltre 650 organismi patogeni, ma al contempo risulta non essere dannosa per le cellule umane a basse concentrazioni.

Le nanoparticelle di Ag sono molto sensibili all'ossidazione e pertanto lo ione dell'Ag monovalente viene ossidato ad Ag^+ da parte di un contatto con molecole di acqua o ossigeno.

L'ingresso ed il passaggio di ioni Ag+ attraverso la parete cellulare è permesso e ottenuto dall'interazione elettrostatica che si stabilisce fra gli ioni Ag+ e gli anioni zolfo e fosforo presenti nelle proteine che sostituiscono la parete cellulare. Il passaggio comporta una destabilizzazione della membrana esterna e la rottura di quella plasmatica che, a sua volta, causa l'esaurimento dell'ATP intracellulare, ovvero delle riserve energetiche cellulari.

Infatti lo ione metallico legandosi al gruppo –SH degli enzimi cellulari causa una diminuzione dell'attività enzimatica che a sua volta va ad inibire la crescita, fino alla morte della cellula.

Inoltre gli ioni metallici fungono da catalizzatori per la reazione di radicali dell'ossigeno che sono responsabili dell'ossidazione la struttura molecolare dei batteri (9).

La reazione che avviene è la seguente:

$$\mathrm{H}_2\mathrm{O} + rac{1}{2}\mathrm{O}_2 \xrightarrow{\mathrm{MetalIon}} \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2
ightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O} + (\mathrm{O})$$

Un altro meccanismo d'azione dell'Ag prevede la realizzazione di legami fra argento e gruppi sulfidrilici della cellula che causano un blocco della respirazione cellulare. Anche il rilascio di radicali liberi da parte delle nanoparticelle di Ag che bloccano la crescita microbica (10) (3).

Analizzate la varie modalità di azione dell'argento come agente antibatterico bisogna tenere conto anche di alcuni problemi che sono connessi al suo impiego, come ad esempio la difficoltà

di dispersione sul polimero: spesso le nanoparticelle di Ag assumono una eccessiva mobilità e non aderiscono correttamente sul substrato.

Infatti non c'è attrazione tra le particelle inorganiche e materiali polimerici come i tessuti. La differenza tra l'energia superficiale dei due materiali è tale che si genera una sorta di forza di repulsione fra le interfacce. Questo fenomeno è intensificato dal fatto che le nanoparticelle hanno superfici altamente specifiche.

Pertanto la funzionalizzazione di superfici e tessuti con nanoparticelle di Ag non è permanente e cala intensamente soprattutto con i lavaggi.

Sono state studiate molte possibili tecnologie per il fissaggio dell'agente antibatterico Ag in forma di nanoparticelle, sulla superficie di tessuti a base di poliesteri, ed esse comprendono varie fasi tra cui: preparazione, funzionalizzazione, trattamento finale, essiccazione, polimerizzazione, etc. La sequenza di trattamenti è molto ampia e implica tempi e costi che non possono talvolta essere applicati nella produzione su larga scala (16).

Una possibile soluzione adottata per legare le nanoparticelle di Ag a tessuti è quella di pretrattare il tessuto con radiazioni UV capaci di generare gruppi radicali con cui le particelle metalliche reagiscono chimicamente. Di contro però queste stesse specie radicaliche posso migrare verso la superfice del tessuto ed entrando in contatto con la pelle comportare rischi per la salute (16).

Pertanto viene effettuato un tentativo per inglobare le particelle direttamente nelle fibre polimeriche: il riempitivo viene inglobato nel polimero fuso e poi sottoposto a estrusione in estrusori mono o bi-vite. Tuttavia le nanoparticelle che sono contenute nel core delle fibre, nella parte più profonda, non partecipano essendo molto distanti dalla superficie, all'azione antibatterica del tessuto (16).

La soluzione vincente perciò è fissare l'agente antibatterico in prossimità delle superficie del tessuto.

Nello stesso studio perciò viene proposta un'altra possibile soluzione: fissare le nanoparticelle di Ag all'interno di una matrice di polissilosano reticolato depositata sulla superficie (16).

La realizzazione di questa matrice avviene con trattamenti a temperature ambiente e pressione atmosferica che risultano pertanto essere facilmente replicabili ed economici.

Un altro grande vantaggio è che il rivestimento manifesta una elevata resistenza ad attacchi meccanici, termici, chimici e da parte dell'ossigeno attivo.

Anche se il trattamento con polisilossano superficiale riduce l'attività antibatterica, limitando talvolta il rilascio delle stesse nanoparticelle fin troppo ancorate alla matrice, questa risulta essere più durevole nel tempo e mantenuta alta anche dopo numerosi lavaggi (16).

La maggior parte delle volte l'agente antibatterico viene pertanto legato ad una matrice polimerica. Tuttavia questo implica necessariamente un intervento nel processo produttivo del tessuto.

I tessuti utilizzati in questo lavoro di ricerca sono dei prodotti finiti trattati superficialmente con diverse funzionalizzazioni per conferirgli caratteristiche come resistenza all'abrasione, allo scolorimento, idrofobicità, resistenza alle macchie.

Per aggiungere anche carattere antibatterico alle superficie dei tessuti presi in esame, l'approccio sviluppato in questo lavoro di tesi prevede la deposizione di un rivestimento a base di Ag come agente antibatterico. I nanoclusters di Ag sono co-depositati e inglobati all'interno di una matrice vetrosa o ceramica come silice o zirconia attraverso un procedimento già brevettato. Per ottenere il composito è possibile sfruttare sia un metodo di sintesi per via liquida, che una deposizione in fase vapore, processo realizzato in questo studio di tesi. Viene di seguito riportato uno studio che propone l'impiego di metodi sol-gel per ottenere una forte adesione delle particelle di Ag sul tessuto.

Questa tecnica di deposizione presenta numerosi vantaggi fra cui condizioni di lavoro ordinarie e di facile ripetizione, elevata velocità di produzione e nessun danno ai materiali che costituiscono il substrato.

Di contro però i metodi di deposizione sol-gel richiedono l'uso di alcossi-silani, che sono molto impattanti sul costo del processo, richiedono grandi quantità di acqua e acidi. Il precursore del processo sol-gel infatti è alcossido di silicio, che però può essere sostituito da un più economico *water glass*, ovvero un prodotto industriale in cui il rapporto molare fra SiO₂ e Na₂O varia fra 1,8 e 2,3.

Il processo sol-gel per la deposizione di un composito a matrice silicea con particelle di Ag prevede la realizzazione dei seguenti passaggi che prevedono in primis la realizzazione della matrice e successivamente l'aggiunta di nitrato d'argento, AgNO₃.

Si verificano i seguenti passaggi:

-il tessuto, di cotone, viene inserito nella soluzione ove si impregna di water glass

- avviene la reazione di idrolisi fra i precursori del *water glass* e acido solforico, così da formare acido silicico.

- la successiva essicazione delle molecole di acido silicico porta alla formazione di uno xerogel poroso a base di ossido che ricopre le fibre di tessuto, come riportato in Figura6.



Figura 6: processo sol-gel per produzione di matrice di silice

La funzionalizzazione con Ag è avvenuta immergendo il tessuto in una soluzione di nitrato d'argento e grazie al fenomeno diffusivo si è potuto garantire la dispersione di nanoparticelle all'interno della matrice. In particolare analisi chimiche mostrano che l'argento è presente in forma di ioni $Ag^+e Ag^{2+}$, entrambe attive nella eliminazione di batteri.

Questo rivestimento ha mostrato resistenza ed efficacia fino a 50 cicli di lavaggio (17).

1.2 Tessile nel settore automotive

I tessuti impiegati in ambito automotive fanno parte della più ampia classificazione di tessuti tecnici: essi infatti combinano sicurezza, comfort ed estetica.

I tessili tecnici sono definiti come "materiali e prodotti tessili destinati a usi finali diversi da indumenti non protettivi e da arredamento". Infatti per la realizzazione di indumenti o anche tappeti, il tessuto e componente fibroso viene scelto principalmente ma non esclusivamente per la sua prestazione e proprietà in contrasto con la sua estetica o la sua capacità decorativa.

I tessuti tecnici o smart sono impiegati in molteplici settori come l'abbigliamento, il settore militare, il settore medico, il settore delle costruzioni, il settore dei trasporti (pubblici e non) che prende il nome di Mobiltech.

Mobiltech è un settore che comprende i trasporti automobilistici, marittimi, ferroviari e aerospaziali.

Questo settore è cresciuto molto a partire dal 1995: viene riportato in Figura 7 come il consumo finale di tessuti nell'area Mobiltech sia quasi raddoppiato (18).



Figura 7: andamento del consumo di tessili in ambito Mobiltech ogni 5 anni, dal 1995 al 2010

Come mostrato in Figura 8 sono molteplici le applicazioni dei tessili nelle autovetture: vengono impiegati sia per le finiture interne, come coprisedili, tappeti e rivestimenti di tetto e di portiere sia per il rinforzo di pneumatici, per la creazione di cinture di sicurezza, per garantire buon isolamento acustico ed infine per gli airbag (19).

Complessivamente pertanto sono usati circa 20 kg di tessuto per ognuna delle 45 milioni di automobili prodotte ogni anno nel mondo.



Figura 8: 30 possibili e diverse applicazioni dei tessili in una automobile

Oltre a ciò si prevede che l'industria automobilistica sia destinata a crescere entro pochi anni a causa della consapevolezza creata dalla pandemia di Covid-19 sul distanziamento sociale che spinge le persone a spostarsi preferendo il trasporto privato e personale a quello pubblico, di conseguenza crescerà anche l'innovazione e la ricerca nel settore textile for automotive. Pertanto la previsione è che i veicoli saranno sempre più considerati come spazi abitativi,

portando a un aumento degli standard igienici insieme ad un ambiente smart integrato (3).

Ovviamente a questi materiali vengono richieste peculiarità specifiche fra cui: permeabilità all'aria, resistenza all'abrasione, resistenza a trazione, resistenza allo strappo, stabilità termica e ritardo alla fiamma, assorbimento acustico, idrorepellenza, resistenza alle macchie, continuando a migliorare sia i consumi che i comfort (20).

Le prestazioni dei tessuti automobilistici dipendono dalle proprietà della fibra, dalle strutture del tessuto e dalle varie finiture. I tessuti più impiegati sono tessuti trama/ordito, tessuti a maglia, pelli ed ecopelli.

Di tutti i materiali impiegati per la realizzazione degli interni delle automobili, i tessuti che ricoprono le sedute, sono quelli usati in maggior quantità e che per primi vengono notati da un punto di vista estetico.

Essi rappresentano una delle prime parti dell'auto che un passeggero incontra, sia visivamente che al tatto, perciò hanno una elevata rilevanza.

Spesso i materiali scelti per svolgere questo ruolo sono prodotti tessili o pelle, in forma di monostrato riempito con piume, lana o riempitivo confortevole per la seduta. Tuttavia vedono un'ampia applicazione anche dei materiali compositi multicomponente: il cuscino da seduta è costituito da un poliuretano espanso contenuto da un tessuto a base di poliestere e rinforzato da una tela di poliammide tessuta a maglia (19).

I singoli componenti sono trattati e fusi termicamente ad una temperatura che, unitamente con la portata di materiale scelta, impattano sulla qualità dei componenti di connessione. Ovviamente essendo il tessuto multicomponente, il suo comfort dipenderà dalle proprietà dei singoli componenti e anche dalla modalità con cui i singoli componenti sono fra loro legati.

Lo strato centrale in schiuma poliuretanica consente una maggiore durata, un maggior comfort e minori deformazioni del tessuto laddove è ripiegato; tutto questo grazie all'elasticità e alla buona adesione creata con il tessuto intrecciato nella fase di giunzione termica.

La schiuma inoltre deve presentare una certa porosità e trasparenza.

Il tessuto di rivestimento esterno deve invece presentare un aspetto estetico appropriato, conferire durezza, elasticità, elevata durata nel tempo e compattezza al multistrato (21). Come mostrato in Figura 9, esiste una differenza fondamentale nella modalità di produzione di un substrato tessile: esso può essere intrecciato con trama e ordito o lavorato a maglia.



Figura 9: fotografia relativa alla separazione fra i componenti di un materiale tessile: il poliuretano è associato (a) ad un tessuto intrecciato trama/ordito e (b) ad un tessuto lavorato a maglia

Il tessuto intrecciato trama/ordito è ottenuto dall'intreccio e sovrapposizione, longitudinale o trasversale di molteplici fibre.

Il tessuto lavorato a maglia invece è ottenuto dall'elaborazione su telai circolari di un'unica fibra.

La diversa struttura implica anche differenti valori di elasticità: i tessuti trama/ordito si allungano solo in diagonale e sono molto più spesso impiegati per la tappezzeria.

I tessuti a maglia sono più elastici e deformabili, vengono più spesso impiegati per la maglieria.

Gli interni delle auto sono sottoposti a una pulizia meno frequente nel corso della loro vita utile rispetto a tessuti usati in altre applicazioni. Per questo motivo garantire la loro igiene, pulizia ed evitare lo sviluppo di cattivi odori è una delle preoccupazioni principali che li riguarda.

È stato svolto uno studio, di seguito riportato, nel quale vengono analizzate le tecniche attualmente impiegate per conferire una profumazione o fragranza ai tessuti che possa mascherare i possibili cattivi odori e al contempo ostacolare la crescita microbica (18). Al contempo vengono illustrate possibili alternative.

Ovviamente la spruzzatura o vaporizzazione di profumi non rappresenta una soluzione permanente al problema ma solo temporanea, sono state perciò messe a punto alcune tecniche come l'incorporazione di ciclodestrina o anche di agenti antimicrobici

Le soluzioni di profumazione permanenti proposte sono prevalentemente 3, vengono riportate nella tabella 1, ove vengono anche proposti alcuni vantaggi e svantaggi per ogni tecnica:

Tabella 1: tecniche per inglobare agenti di profumazione su fibre tessili impiegate nel settore automotive. I vantaggi e svantaggi delle tecniche proposte sono analizzati nello studio "Development of automotive textiles with antiodour/antimicrobial properties" di Saniyat Islam

Tecnica proposta	Vantaggi	Svantaggi	
Inglobare la fragranza in un composto a gabbia (es. ciclodestrina) che interagendo attraverso legami di valenza primari o secondari vengono saldamente depositate sulla superficie delle fibre	La tecnica coinvolge sostanze biodegradabili ed innocue.	Limitata all' uso di molecole di forma e polarità adatte all'interazione con ciclodestrina, Limite di saturazione della ciclodestrina Necessità di rigenerare la fragranza	
Fragranza contenuta in microbolle di poliuretano o silicone, che si legano chimicamente alla superficie della fibra: la fragranza è rilasciata a causa dello scoppio delle bolle per sfregamento	Tecnica adatta a tutti gli stati aggregati, meno restrizioni sulle quantità di molecole contenibili dalle bolle e meno restrizioni sulla natura chimica e polare delle molecole.	A causa della presenza del film superficiale costituito da bolle di poliuretano o silicone, vengono cambiate le proprietà tessili come morbidezza, bagnabilità, permeabilità all'aria e al vapore	
Adsorbimento in un film poroso di ossido di metallo, fissato come una matrice polimerica sulla superficie della fibra. Il rilascio della fragranza avviene per evaporazione o per trasferimento in forma liquida per bagnatura	La capacità di stoccaggio delle sostanze chimiche è massima nei film porosi a base di ossidi, inoltre non vi sono restrizioni sulla polarità o sulla natura chimica delle molecole	La presenza di un film poroso cambia tuttavia le proprietà del tessile come la morbidezza e una maggiore rigidità del tessuto può anche causare problemi durante la cucitura del tessuto, come ad esempio abrasione dell'ago.	

Lo sviluppo di cattivi odori è strettamente connesso con lo sviluppo di colonie batteriche sul tessuto stesso, perciò lo studio suggerisce una soluzione che permettesse al contempo di garantire antibattericità e ritenzione di olii o fragranze su substrati tessuti di poliestere (18).

L'approccio che si è rivelato essere vincente è l'utilizzo di chitosano ad alto peso molecolare: questo biopolimero naturale è un ottimo legante ma anche caratteristiche antimicrobiche intrinseche. Esso è capace pertanto di conferire capacità bifunzionali ai tessili trattati come mostrato in Figura 10.

La natura antimicrobica del chitosano, dipende da molteplici fattori fra cui: il peso molecolare del polimero, il pH a cui viene polimerizzato.

È opportuno che si lavori in ambienti acidi per poter avere la formazione di strutture polimeriche policationiche che permettono di legarsi con la parete cellulare batterica caricata negativamente, causandone la rottura.

Inoltre il chitosano agendo come agente chelante, si lega selettivamente agli elementi metallici presenti in traccia e causa la produzione di tossine e inibisce la crescita microbica (22).



Figura 10: fibre tessili ricoperte da un film di chitosano che conferisce una duplice funzionalizzazione al tessuto

La sua azione come agente legante permette di mantenere microcapsule di olio profumato sulla fibra tessile.

La successiva abrasione comporta il rilascio delle microcapsule e quindi di profumazione la cui intensità diminuirà nel tempo in concomitanza però con la diminuzione della concentrazione di olio.

Il grande limite e svantaggio di questo primo approccio, realizzato per l'ambito textile for automotive è la sua limitata efficacia nel tempo: la durata di questo effetto di profumazione è solo di 200 cicli, mentre durante la sua vita, un tessuto impiegato in automotive si prevede sarà sottoposto a cicli abrasivi dell'ordine 50'000-100'000 (18).

Anche l'azione antibatterica è limitata nel tempo e legata alla velocità di consumo del chitosano. La deposizione di un film superficiale che funzionalizzi un tessuto in fase di finitura è uno dei due possibili approcci esistenti e studiati per conferire antibattericità ai tessuti.

Questi sono: il metodo blend spinning, ovvero di centrifugazione della miscela polimerica con l'agente scelto e filatura delle fibre; ed il metodo di rifinitura del tessile con agente antibatterico. La prima tecnica è sicuramente più economica e veloce, la seconda è in grado di garantire azione antibatterica più prolungata (23).

1.3 Deposizione di rivestimenti antibatterici via tecniche PVD

I film sottili possono essere definiti come materiali bi-dimensionali ottenuti dall'aggregazione di atomi, molecole o ioni su di una superficie, definita *substrato*, fino a formare un rivestimento idealmente omogeneo.

I materiali depositabili possono essere di natura metallica, ceramica, polimerica o vetrosa/amorfa, mentre il substrato può essere costituito anche da un materiale di natura polimerica a seconda dei casi. Gli spessori coinvolti possono variare da pochi nanometri fino a qualche decina di micrometri, differenziandosi così dai film spessi che vanno invece dalle centinaia di micrometri fino a pochi millimetri. Le differenze tra i primi e i secondi sono principalmente due: il diverso spessore e la natura fisico chimica.

Infatti i film spessi presentano caratteristiche simili a quelle del materiale in forma bulk, essi sono indipendenti dal substrato.

Invece i film sottili di spessore nanometrico presentano proprietà molto diverse dal materiale bulk, ciò è dovuto all'elevato rapporto superficie/volume, all'alto numero di siti reattivi in relazione al numero totale di atomi presenti e alla maggiore difettosità presente nel film.

I film sottili possono essere realizzati attraverso una vasta gamma di processi di deposizione, tra i quali è possibile scegliere in base ai requisiti tecnologici richiesti e il *budget* economico a disposizione. Tra questi, i più utilizzati nell'industria sono quelli da fase vapore, fisici e chimici (PVD e CVD), a cui appartengono sottoclassi di processi specifici che possono operare in atmosfera di vuoto o di plasma, come riportato nella figura 11.

In ogni caso, in questi tipi di processi la sintesi del film sottile passa sempre e comunque attraverso gli step di nucleazione e crescita della specie depositata sul substrato che s'intende rivestire.



figura 11: tecniche di deposizione di film sottili da fase gassosa

Nei processi PVD, *physical vapour deposition*, il materiale da depositare è trasportato da una sorgente fino alla superficie da rivestire su cui si condensa fisicamente, mentre i processi CVD, *chemical vapour deposition*, sono basati sulla presenza di un gas precursore che subisce un cambiamento chimico con conseguente formazione del film. La differenza principale fra i processi fisici e chimici risiede nel fatto che la deposizione sia fisica o chimica. Nel secondo caso avviene una reazione chimica durante la deposizione tale per cui le specie chimiche in fase gas reagiscono fra loro e con quelle del substrato per originare nuove molecole.

Entrambe le tipologie presentano sia vantaggi che svantaggi. Le tecniche CVD permettono di ottenere rivestimenti molto omogenei, di ottima qualità e ben adesi al substrato in virtù dello sviluppo di un vero proprio legame chimico fra l'interfaccia e il film. Ciò è dovuto al fatto che le temperature utilizzate sono talvolta più elevate ovviamente discapito del substrato da rivestire, che deve resistere a quelle temperature.

Inoltre i processi CVD hanno solo in minima parte la limitazione della *line of sight*, difetto di linea di vista. Infatti è sufficiente che il gas precursore entri in contatto con la superficie affinché avvenga la reazione e la deposizione del rivestimento.

Un problema che più spesso interessa questa tecnica è la formazione di prodotti di reazione tossici sotto forma di gas esausti, che necessitano di essere trattati con appositi sistemi di smaltimento.

Le tecniche PVD, risultano più comuni e diffuse per la sintesi di film sottili: sono economiche, nei costi di esercizio, e lavorano a temperature basse. Tuttavia la qualità del coating ottenuto è leggermente inferiore in quanto può presentare porosità e scarsa adesione all'interfaccia. La deposizione è limitata dal difetto nominato *linea di vista*, per cui il rivestimento si deposita esclusivamente nelle zone del substrato esposte al flusso di atomi emesso dal target mentre diventa più difficile rivestire zone nascoste e cavità e ottenere un film di spessore omogeneo.

Per questo motivo, si può posizionare il substrato su un sistema planetario con rotazione sui tre assi cartesiani, che permette una coerente esposizione dei campioni al flusso atomico in emissione dai target.

Pertanto grazie alla semplicità ed economicità degli impianti, queste tecniche risultano molto più diffuse ed impiegate: esse consentono inoltre l'impiego di una gamma di substrati più ampia, ad esempio polimerici. (24)

La maggiore versatilità delle tecniche PVD si manifesta nel fatto che sono impiegate anche per la produzione di strutture di rivestimento autoportanti come fogli, tubi, etc. il cui spessore può variare da Angstrom (Å) a millimetri. Ed inoltre nel fatto che consentono di depositare qualsiasi materiale inorganico: metalli, leghe, composti e loro miscele e alcuni materiali organici.

I principali processi PVD, sono in egual modo descrivibili tramite le 3 fasi:

- 1. creazione delle specie chimiche in fase vapore tramite evaporazione mediante tecniche di tipo termico o cinetico (sputtering).
- 2. Trasporto delle specie in fase vapore, tramite un flusso molecolare (senza collisioni tra atomi e molecole).
- 3. Crescita del film sul substrato.

La microstruttura e la composizione del film possono essere modificate dal fatto che il continuo bombardamento di ioni in fase vapore, causa un ulteriore fenomeno di sputtering, ovvero estrazione di cluster che costituiscono il film, e ricondensazione degli stessi.

Come riportato nel diagramma ad albero sono 2 le principali tecniche PVD:

- I processi termici, sotto la cui definizione ricadono, tra le tante ad esempio la nota evaporazione termica in vuoto e il pulsed laser deposition.
- Lo sputtering, tecnica di tipo cinetico, sotto la cui definizione ricadono molteplici varianti del processo.

1.3.1 Sputtering

La tecnica di deposizione attraverso lo sputtering può essere sinteticamente descritta come "l'emissione statistica di particelle ad energia cinetica considerevolmente elevata, chiamate *adatoms* (e sicuramente maggiore rispetto a quelle delle specie emesse per effetto termico) a partire da un target in forma bulk a causa dell'impatto di particelle- proiettile dotate di elevata energia" (25).



Figura12: il processo di sputtering fisico

Le particelle proiettile sopra citate derivano dalla creazione di un plasma di un gas molto puro, generalmente Ar, creato attraverso l'applicazione di un campo elettrico tra i due elettrodi di un condensatore, l'anodo e il catodo.

Il plasma presenta le seguenti caratteristiche:

- complessivamente ha una carica neutra, anche se è costituito da ioni Ar^+ , elettroni e e altre specie reattive

- non raggiunge mai un equilibrio termodinamico vero e proprio.

Le specie ioniche generate sono in grado di impattare sul target e generare la fuoriuscita da esso di particelle definite *adatoms*. Questi atomi potranno a questo punto muoversi attraverso la camera di deposizione, mantenuta a pressione sufficientemente bassa (intorno a 10^6 Pa) e raggiungere il substrato su cui si depositeranno per dare avvio al fenomeno di crescita e formazione del film.

Il meccanismo con cui un singolo ione del plasma scalza atomi dal target coinvolge uno o più urti elastici. Lo ione che impatta sulla superficie de materiale sorgente dovrà, infatti, avere sufficiente energia per trasmettere il suo momento agli atomi superficiali, che a loro volta lo trasferiranno agli atomi più in profondità secondo un meccanismo a cascata che può portare all'espulsione di uno o più *adatoms*.

Agli ioni incidenti sarà quindi richiesto di avere un'energia cinetica maggiore dell'energia di legame tra gli atomi costituenti il target, se così non fosse si potrebbe andare in contro ad un fenomeno di impiantazione ionica e non di sputtering.

Il meccanismo di estrazione è puramente meccanico, e non termico o chimico come nelle altre tecniche di deposizione, permettendo di depositare materiali molto differenti tra loro con rese però molto simili. In un sistema di deposizione sputtering, volendo massimizzare la fuoriuscita di *adatoms* dal target bisognerà aumentare l'energia delle specie ioniche impattanti su di esso. Per questo motivo, in quasi tutti i sistemi di questo tipo, il target è sempre posizionato sul catodo

del condensatore incaricato della generazione del plasma, in modo tale che, essendo caricato negativamente, sarà in grado di accelerare verso di sé gli ioni positivi, più pesanti e quindi più energici.



Figura 13: illustrazione dei due possibili meccanismi: impiantazione ionica o sputtering atomico

La tecnica dello sputtering presenta notevoli vantaggi:

- È una tecnologia green in quanto non richiede l'uso di precursori chimici e quindi non produce gas o fluidi tossici che possono dare problemi nello smaltimento. Inoltre non richiedere consumo di acqua.
- È una tecnica che non lavorando in temperatura permette di lavorare con un ampio numero target, conduttivi o isolanti, metalli o leghe, dei quali è possibile rimanere fedeli alla stechiometria. Infatti essendo la tecnica cinetica e non termica, si evitano due fenomeni: l'estrazione preferenziale delle specie bassofondenti e la rottura dei legami intramolecolari.
- Permette, rispetto ad altre tecniche, di controllare meglio lo spessore del film ottenuto grazie al meccanismo di estrazione delle particelle che è meccanico e indipendente dalla natura chimica del target
- È possibile usare qualsiasi tipo di substrato, senza alcuna limitazione
- Attraverso la regolazione dei parametri di processo è possibile avere un controllo diretto su proprietà del film depositato:
 - aumentando la temperatura a cui avviene la deposizione si otterranno grani cristallini di maggiori dimensioni
 - incrementando la potenza elettrica applicata al plasma, esso acquisisce maggiore energia e aumenta di conseguenza il numero di ioni che impattano la superficie del target. La resa del processo aumenta, così come la velocità di deposizione ed in parte la cristallinità del layer.
 - la pressione parziale del gas influenza il libero cammino medio e pertanto la resa di deposizione: a bassi valori di pressione del gas corrisponde un basso numero di ioni Ar che impattando sul target generano un minor numero di *adatoms*. Di contro un'elevata pressione del gas causa un numero molto consistente di urti con il target e pertanto un elevato numero di *adatoms* emessi.
 - Se la pressione sale ulteriormente si ha l'urto tra ioni e *adatoms* e tra *adatoms* stessi, fenomeno che causa una dispersione degli *adatoms* ed una riduzione della loro energia cinetica. Paradossalmente perciò pressioni troppo alte si può avere film con cristallinità molto bassa e una resa di deposizione minore.

Di contro si hanno basse velocità deposizione, da 25 a 10'000 Å/min per lo sputtering mentre l'evaporazione termica garantisce una velocità di deposizione compresa fra 100-250'000 Å/min; numerose difficoltà nella realizzazione di film polimerici e la necessità di fare un grande investimento economico inziale per l'acquisto dell'impianto. Questi costi, tuttavia, vengono abbattuti e recuperati se si considera la relativamente bassa manutenzione che necessita il macchinario e le contenute spese di processo.

Esistono diversi tipi di sistemi di deposizione che sfruttano il fenomeno di sputtering, progettati per aumentare l'efficienza del processo in termini di riduzione dei costi, incremento delle velocità di deposizione, riduzione del surriscaldamento del substrato oppure permettere di ridurre le pressioni di lavoro. Nonostante esistano diverse configurazioni specifiche, possiamo comunque distinguere due sistemi di alimentazione: DC e RF. Oltre a ciò, ciascuna delle citate tecniche può impiegare, al fine di migliorare l'efficienza di processo, appositi catodi dotati di magnete interno (*magnetron sputtering*). È possibile, infine, impiegare un gas reattivo nella miscela di processo, puro o in combinazione con l'argon (Ar): si parla allora di "*Sputtering Reattivo*".

1.3.2 Sputtering DC

Nella configurazione diodo a corrente continua il catodo svolge la duplice funzione di elettrodo, necessario alla creazione e al mantenimento del plasma, e di target, come sorgente del materiale per il rivestimento. Al contrario, sull'anodo viene posizionato invece il substrato che s'intende rivestire, che dovrà essere anche in questo caso conduttivo. Gli elettrodi possono avere forma cilindrica, quadrata, rotonda con dimensioni variabili da poche decine di cm fino a metri.

Il catodo ha la duplice funzione di essere la fonte del materiale di rivestimento e di sostenere la scarica a bagliore, ovvero il plasma.

Innescato il plasma tra i due elettrodi, si hanno a disposizione nella regione compresa fra gli elettrodi abbastanza cariche elettriche per il trasporto di corrente e il sostentamento del fenomeno definito *scarica a bagliore*, in cui si osservano ioni ed elettroni derivanti dalla ionizzazione del gas attratti elettricamente rispettivamente verso il catodo e verso l'anodo.

Quindi si genera un forte campo elettrico che porta ad accelerare gli ioni del plasma verso il target, che potranno a questo punto essere sufficientemente energetici da potere scalzare un elettrone secondo un meccanismo definito emissione secondaria. Tuttavia, la probabilità che questo fenomeno avvenga è pari ad un elettrone emesso per ogni dieci ioni di incidenti (nel caso di un gas di Ar). A loro volta, questi elettroni vengono accelerati attraverso la regione oscura del catodo verso il plasma, dove, collidendo con uno o più atomi del gas, ne generano la ionizzazione. Gli elettroni che si muovono all'interno del plasma vengono chiamati elettroni primari e, affinché il fenomeno di scarica a bagliore possa autosostenersi, ognuno di questi deve essere in grado di generare un numero sufficiente di ioni tali per cui, quando questi ultimi vengono accelerati verso il catodo, siano in grado di generare a loro volta un elettrone per emissione secondaria. La zona oscura è definita tale a causa dell'assenza di una fonte luminosa in quanto gli elettroni secondari non sono ancora sufficientemente energetici neanche ad eccitare gli atomi di gas presenti, invece nella regione del plasma, oltre alle ionizzazioni vengono anche generate specie eccitate che, ritornando al loro stato energetico fondamentale, emetteranno radiazioni elettromagnetiche nel campo dell'UV-VIS (luce violetta nel caso del comunemente utilizzato Ar).

Questi elettroni risultano di grande importanza poiché entrando nel plasma, generano nuove collisioni con atomi di gas Ar, e producono la ionizzazione necessaria a mantenere la scarica. Come mostrato nella figura le particelle emesse dal catodo vanno poi a depositarsi sul substrato/anodo che è posto di fronte, ad una distanza che viene opportunamente calcolato in modo da far sì che sia molto maggiore del libero cammino medio degli elettroni primari prima descritti: in modo che possano permettere il sostentamento del plasma stesso.



Figura14: le due diverse configurazioni dello sputtering, successivamente spiegate nello specifico

1.3.3 Sputtering RF

Il sistema sputtering a corrente alternata in radiofrequenza (RF) è indispensabile per la deposizione di film in materiali isolanti e semiconduttori, altrimenti impossibili da realizzare con il sistema DC a causa dell'accumulazione di carica positiva sulla superficie del target. Questa configurazione è particolarmente utilizzata nell'industria elettronica poiché permette di depositare semiconduttori di ogni classe e ossidi in struttura stratificata in un unico ciclo di vuoto.

Lo sputtering RF si basa sul fenomeno di auto-polarizzazione negativa di un elettrodo, a causa della diversa massa tra ioni ed elettroni.

Quando ad un elettrodo all'interno di un plasma viene applicato un voltaggio opposto rispetto al potenziale del plasma, fluiranno attraverso di esso un maggior numero di elettroni rispetto agli ioni con un flusso netto di corrente elettroni. Tuttavia, in un sistema sputtering il catodo, costituente il target, dovrà presentare un flusso di corrente netta pari a zero per evitare l'accumulo di carica e l'esaurimento del processo. Di conseguenza, a frequenze sufficientemente elevate (tipicamente 10 MHz) gli ioni sono in grado di seguire il cambio di potenziale raggiungendo gli elettrodi mentre gli ioni rimangono fermi, creando un potenziale medio negativo che permette di raggiungere la condizione di corrente netta nulla secondo la caratteristica tensione corrente del plasma.

Le pressioni operative nello sputtering RF sono sensibilmente inferiore che nel sistema DC, sia per una riduzione di perdita degli elettroni primari, che per un aumento dell'efficienza del volume di ionizzazione. Infatti, in questo caso non si osserva generazione di elettroni secondari, ma la ionizzazione è esclusivamente dovuta agli elettroni primari che si muovono all'interno della regione del plasma tipica della scarica a bagliore venendo respinti elettrostaticamente dall'elettrodo verso cui erano accelerati.

Tuttavia, la versatilità e convenienza del sistema sputtering RF necessita d'altro canto di un impianto sostanzialmente più complesso: deve essere presente un condensatore a capacità e induttanza variabile, chiamato matching-box, ed annesso anche un complesso elettrico che sia in grado di garantire il trasferimento di potenza.

Ogni tecnica di deposizione poi, presenta alcune variabili primarie che possono influenzare la cinetica di nucleazione e crescita, l'evoluzione microstrutturale del film:

- Il materiale costituente il film
- Il flusso della piuma incidente
- L'energia cinetica delle specie incidenti
- La temperatura di crescita del film
- La pulizia e cristallinità del substrato (26)

Capitolo 2: materiali e metodi

2.1 I materiali

I substrati, forniti dal CRF nel ambito di un progetto di tesi chiamato "Antimicrobial/virucidal PVD coatings for automotive", sono stati:

- 1: tessuto trama/ ordito colore: antracite 3,3 mm 26 + elas 30 gr
- 2: tessuto a maglia rettilinea colore nero
- 3: finta pelle in PVC con finitura poliuretanica colore nero
- 4: finta pelle in PVC con finitura poliuretanica colore bianco
- 5: pelle vera grana B WW colore: Mondrian blue
- 6: pelle vera grana B WW colore: pale terracotta

Nello specifico, i tessuti 1 e 2 fornitici dal CRF presentano le seguenti caratteristiche:

Il tessuto 1, mostrato in figura 15, è costituito da 3 componenti con uno spessore totale di 3,3 mm: la parte inferiore è detta maglina di scorrimento ed è in poliammide 30 gr/m². Essa ha la specifica funzione di facilitare la ricopertura delle sedute andando a ridurre le forze di attrito che entrerebbero altrimenti in gioco fra il rivestimento del sedile e il PU.

Lo strato intermedio è in schiuma poliuretanica URL con densità 26 g/dm³ e spessore 3 mm.

Lo strato superficiale è una maglia trama ordito realizzata con fibre in poliestere. Il tessuto trama/ ordito è contraddistinto dal fatto che possa essere facilmente "sfilacciato" sia in direziona longitudinale che trasversale. Infatti viene ottenuto sfruttando telai ove vengono prima depositate le fibre dell'ordito, in verticale; e successivamente vengono aggiunte le fibre orizzontalmente a formare la trama.



Figura15: foto dei tre strati costituenti il tessuto 1

- Il tessuto 2 presenta gli stessi 3 componenti, ma ha uno spessore di 2 mm. Lo strato intermedio di URL è infatti meno poroso e con uno spessore di 1,8 mm. Lo strato più superficiale inoltre è sempre a base di fibre di poliestere ma con maglia rettilinea da 50 gr/m². I tessuti in maglia vengono ottenuti su un telaio circolare così da evitare la possibilità di sfilacciamento e incrementando la compattezza del tessuto.
- La pelle 3 in PVC con finitura poliuretanica nera presenta sul retro un tessuto in 100% microfibra filata a base di poliestere.
- La pelle 4 in PVC con finitura poliuretanica bianca non è stata sottoposta a trattamenti e test
- Le pelli 5 e 6 entrambe vere ed entrambe grana B, sono denominate Wet White poiché un colore bianco pallido o crema è quello che le contraddistingue dopo il trattamento di concia. Negli step successivi di lavorazione vengono colorate rispettivamente di colore Blue Mondrian e Pale Terracotta.

2.2 Deposizione del rivestimento via co-sputtering

Il rivestimento con proprietà antibatteriche è stato depositato sui substrati forniti dal CRF e precedentemente descritti attraverso la tecnica del co-sputtering, schematicamente raffigurata nella Figura 16.

Con questo metodo sono stati utilizzati due catodi, rispettivamente a base di SiO_2 (o ZrO_2) e Ag, alimentati con un potenziale che è DC nel caso del target di Ag (22 mA) e RF nel caso del target non conduttivo. Il rivestimento che si forma è un composito costituito da una matrice vetrosa o vetroceramica con dispersi all'interno i nanoclusters di Ag.

La matrice fornisce al coating una maggior resistenza meccanica e termica rispetto ad un coating realizzato di solo argento.

Inoltre, i nanoclusters di Ag risultano ben ancorati all'interno matrice evitando la loro dispersione nell'ambiente.

Grazie alla creazione di uno strato di rivestimento composito è possibile controllare e ridurre la tossicità ed i costi che conseguirebbero alla deposizione di un coating di solo Ag (28).



Figura16: schema del processo di co-sputtering (29)

I parametri di processo utilizzati in questo lavoro sono riportati in tabella 2: per le prime deposizioni sono stati utilizzati parametri precedentemente ottimizzati in altri lavori di ricerca. In seguito sono stati modificati i parametri di potenza sul target di Ag e i tempi di deposizione per soddisfare le richieste da parte dell'azienda. In particolare per ottenere un rivestimento trasparente, la potenza sul target di Ag è stata abbassata a 1 e 2 W invece di 4W per tempi di deposizione di 60 minuti oppure i tempi di deposizione sono stati ridotti a 5 e 10 minuti mantenendo a 4W la potenza sul target.

Inoltre sono state fatte deposizioni sfruttando una matrice a base di zirconia, invece che silice, poiché essa ha manifestato in precedenti studi assoluta trasparenza.

Per cambiare la matrice del coating depositato è sufficiente cambiare il target e la potenza applicata ad esso, che assume un valore di 250W nel caso della ZrO_2 .

Tabella 2: j	parametri	di processo	utilizzati
--------------	-----------	-------------	------------

Parametri di processo	Valori
Atmosfera	Ar
Pressione di vuoto	$10^{-4} \div 10^{-5}$
Potenza al target vetroso/ceramico (6	200-250 W RF
inch dia)	
Potenza al target di Argento (1 inch	1.2.4 W DC
dia)	1-2-4 W DC
Tempo di deposizione	5-10-30-60 min

Durante lo studio sono state effettuate molte deposizioni, combinando di volta in volta diverse condizioni ed essendo numerosi i substrati usati abbiamo adottato la seguente modalità di nomenclatura:

Tes 1, Tes 2, pelle 3, pelle 5, pelle 6 per indicare i tessuti tal quali, privi di trattamento superficiale.

Le sigle sopra riportate vengono accompagnate da un suffisso che riporta la potenza applicata al target di Ag e il tempo di deposizione come 1W60 min. Per esemplificare quindi Tes1-1W60min indica il substrato 1 sottoposto a deposizione di un coating tramite co-sputtering alle condizioni di potenza target Ag 1W e tempo di deposizione 60 minuti.

Laddove il coating depositato fosse diverso, ad esempio a base di ZrO₂/Ag viene esplicitamente riportato di seguito alle condizioni di sputtering applicate.

2.3 Analisi chimico-fisiche

2.3.1 Analisi morfologiche/composizionali

I campioni ottenuti sono stati prima sottoposti ad una breve indagine prettamente visiva e poi ad analisi tramite spettroscopia a dispersione di energia (EDS) per verificare la composizione. La tecnica EDS utilizzata è integrata in un microscopio elettronico a scansione (EDAX PV 9900TM)

Per ogni campione, sia rivestito che non rivestito di controllo, sono state considerate 3 aree a ingrandimento 150x, e di ognuna si è valutata la composizione elementare. In questo modo si può risalire ad un valore medio e deviazione standard, questo permette di valutare l'omogeneità o disomogeneità del rivestimento.

La morfologia del coating è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM, Tescan Mira 3). La superficie dei campioni è stata osservata a diversi ingrandimenti in modo da determinare l'effettiva deposizione del rivestimento sulle fibre e la presenza dei nanoclusters, osservandone caratteristiche morfologiche, dimensionali e la loro dispersione all'interno della matrice.

2.4 Test per valutare l'antibattericità del rivestimento

In questo lavoro sono state effettuate due tipologie di test per valutare l'antibattericità del rivestimento:

- Test dell'alone di inibizione (NCCLS M2-A9) in cui si valuta qualitativamente l'eventuale formazione di un alone privo di batteri nell'intorno del campione incubato a contatto con il ceppo batterico
- Test della conta delle unità formanti colonie (CFU, NCCLS M7-A6), in cui si valuta quantitativamente il numero di colonie batteriche che crescono su terreni di coltura dopo un periodo di incubazione a contatto con campioni rivestiti con agente antibatterico.

I test sono stati effettuati usando batteri Gram negativi, *Escherichia Coli*, e Gram positivi, *Staphylococcus Epidermidis*.

Questi ultimi crescono naturalmente sulla pelle e il ceppo che è stato impiegato non è patogeno.

Si parte dall'uso di un brodo di coltura con sostanze nutrienti chiamato Brodo di Muller-Hinton.

Per quanto riguarda il test di alone di inibizione viene preparata una soluzione batterica contenente una quantità di batteri considerando un indice di torbidità McFarland della soluzione pari a 0.5 che corrisponde a circa 10^8 CFU (unità formanti colonie/ml). La soluzione batterica viene omogeneamente sparsa su una piastra di Muller-Hinton e i campioni vengono posizionati rivolti con la superficie da testare a contatto con la piastra. Sono stati analizzati 3 campioni rivestiti e uno non rivestito di controllo.

Dopo 24/ 48 ore di incubazione a 35°C, si osserva l'eventuale formazione di una zona di inibizione (senza batteri) nell'intorno e sotto il campione

Il test delle CFU, invece, prevede la creazione di soluzioni, a concentrazioni batteriche note, in cui vengono aggiunti i campioni di substrati tal quali e campioni rivestiti, dotati perciò di un coating antibatterico.

Una volta aggiunti i campioni, le provette contenti le soluzioni vengono lasciate in incubatrice per un giorno, 24 ore, alla temperatura di 35°C così da favorire la crescita e lo sviluppo delle colonie batteriche. Le colonie vengono poi diluite e depositate su terreni di coltura blood Agar, e dopo ulteriori 24 ore quantificate numericamente tramite una conta. Più efficace è il carattere antibatterico del coating depositato, minore o nullo sarà il numero delle colonie batteriche cresciute.

2. 5 Test di rilascio ionico in acqua

Poiché l'attività antibatterica del tessuto dipende dagli ioni argento liberati, è importante stabilire la quantità di ioni Ag + che vengono rilasciati dalla matrice vetrosa e che passano in soluzione. Le prove di rilascio ionico sono state effettuate in 30 ml acqua bidistillata a RT con campioni di dimensioni 1x1 cm². In particolare sono stati testati i campioni:

- Tes 2-1W60 min, Tes2- 4W5 min, Tes2- 4W10 min
- Pelle3-1W60 min, Pelle3-4W5 min, Pelle3-4W10 min

La valutazione del rilascio viene effettuata dopo

- 3 ore
- 1 giorno
- 3 giorno
- 7 giorni
- 14 giorni

Dopo il tempo prestabilito, la soluzione viene analizzata tramite spettrofotometria utilizzando un fotometro Hanna InstrumentsTM, attraverso il quale si determina la concentrazione in ppm di ioni argento rilasciati in acqua.

2.6 Test svolti presso CRF:

Il centro ricerche Fiat, nel settore textile for automotive, possiede un protocollo specifico per le analisi e per i test da effettuare sui tessuti candidati per essere impiegati all'interno delle automobili Fiat.

I parametri sono molto stringenti e le condizioni richieste di alto livello, in quanto nel momento in cui viene stipulato un accordo fra fornitore del tessuto e compratore ci si aspetta che tutti i parametri siano soddisfatti e soprattutto l'estetica oltre che la funzionalità siano mantenute.

Test sulla scala dei grigi

Il test di solidità del colore che sfrutta la scala dei grigi è un test usato per fare una valutazione dell'estetica ed è considerato accettabile un valore maggiore o uguale a 4 su 5. Questo test determina la variazione e lo stingimento di colore del provino considerato. I distacchi cromatici fra le varie coppie di grigi sono dei riferimenti per attribuire i risultati di solidità, indicando un valore compreso tra 1 = notevole variazione (valore pessimo) e 5 = nessuna variazione (valore ottimo).

La scala dei grigi ha 9 valutazioni, di mezzo punto in mezzo punto, da 1 a 5, come riportato in figura 16 (30).

Questa analisi prettamente visiva viene fatta, normalmente, prima e dopo ogni test di caratterizzazione eseguito sui vari substrati.

Nell'ambito del lavoro di tesi, questa analisi è stata svolta solo nella fase finale, su un numero limitato e ben preciso di substrati.





Figura17: strumento utilizzato per valutare la scala dei grigi

Test abrasione Cesconi- ISO 50455



Figura18: abrasimetro Cesconi impiegato presso il Centro ricerche Fiat

La prova valuta le alterazioni subite dalla superficie in esame quanto sottoposta a sfregamento con tessuto abrasivo.

Il procedimento prevede di ritagliare a partire dal quadrato $10x10 \text{ cm}^2$ di substrato tessile rivestito con coating SiO₂/Ag, un disco con diametro pari a 8 cm, questo viene fissato su un supporto rotante e piano attraverso l'ausilio di una giara. Sul tessuto vengono caricati due dischi da 1kg e 2 kg rispettivamente, in modo da sottoporlo ad una pressione.

I parametri di pressione e numero di cicli variano in base al materiale da testare (31).

Il tessuto da abradere viene fatto ruotare a contatto con un panno ruvido 100% lana e di colore bianco.

Abbiamo impostato il test di abrasione a 3000 cicli e sfruttato l'abrasimetro riportato in Figura 18.

Invecchiamento in cella climatica

Con il termine cella climatica per invecchiamento accelerato si intende un macchinario in grado di simulare l'esposizione del materiale a diversi tipi di agenti degradanti, quali temperatura e umidità ma anche irraggiamento UV.

È così possibile valutare la durabilità e performance del tessuto e del coating sopra depositato. Nello specifico delle pelli, l'invecchiamento accelerato viene fatto per valutare se si verifica fenomeno di ritiro.

Il ritiro della pelle è particolarmente critico soprattutto perché quando essa viene impiegata per parti del cruscotto, del volante, o inserti nelle portiere, qualora la pelle si ritiri può trascinare con se il materiale sottostante e causare rottura di alcuni pezzi del veicolo.

Per realizzare l'invecchiamento i campioni di tessuti e pelli, di dimensioni $10x10 \text{ cm}^2$, dopo essere stati rivestiti sono stati inseriti nella cella climatica alle condizioni di 40°C e UR 95% e lasciati per 10 giorni, ovvero 250 ore.

Invecchiamento termico

Quest'analisi viene effettuata su campioni di substrato tagliati in forme rettangolari di dimensione $10x5 \text{ cm}^2$, uno per ogni tessuto e pelle. Questi vengono montate su supporti metallici ed inserite in un forno dove per 48h sono esposte a duna fonte di calore che genera una temperatura interna di 90 °C.

Invecchiamento luminoso

Quest'analisi viene effettuata su campioni rettangolari $10x5 \text{ cm}^2$, una per ogni tessuto e pelle. Si utilizza uno strumento, mostrato in Figura 19, dotato di una lampada allo Xenon ($\lambda = 300 - 800 \text{ nm}$) che può replicare la distribuzione del completo spettro solare e può fornire pertanto una simulazione molto accurata riguardo il cambiamento di colore e la fotostabilità di un tessuto (32).



Figura 19: camera per il test con luce Xenon

L'esposizione a lungo termine alle radiazioni può portare dei cambiamenti nelle proprietà fisico- chimiche: infatti la radiazione assorbita può causare reazioni fotocatalitiche e foto- ossidative che portano alla degradazione del polimero costituente le fibre andando ad impattare sulla qualità del tessuto (33).

Le condizioni dell'analisi sono: esposizione ad una potenza luminosa pari a 225kJ per 6 giorni. Poiché il supporto su cui vengono posti i campioni di tessuto presenta un elemento metallico che copre una piccola porzione del campione stesso, possiamo vedere sui campioni in uscita dal test di invecchiamento se si verificano differenze, almeno estetiche fra l'area esposta alla luce e l'area invece che essendo coperta dal supporto non subisce esposizione diretta.
Capitolo 3 Risultati e discussione:

Un rivestimento nanostrutturato con proprietà antibatteriche è stato depositato attraverso la tecnica del co-sputtering su substrati tessili forniti dal CRF nell'ambito del progetto "Antimicrobial/virucidal PVD coatings for automotive".

Il rivestimento è uno strato composito in matrice vetrosa/ceramica con all'interno ben dispersi nanoclusters di argento.

Per quanto riguarda questo lavoro di tesi, due requisiti fondamentali doveva essere considerati: conferire proprietà antibatteriche ai tessuti forniti mantenendo inalterato il colore del substrato stesso.

3.1 Deposizioni preliminari

Le prime deposizioni preliminari sono stata effettuate utilizzando parametri di processo sulla base di precedenti lavori. Come riportato nella Figura 20, il rivestimento altera significativamente il colore di tutti i tessuti, anche di quelli neri: infatti emerge un cambiamento di estetica causato dal fatto che lo strato depositato è di colore marrone.

Oltre alla variazione dei colori, la presenza del rivestimento superficiale talvolta conferisce opalescenza ai substrati, particolarmente visibile sotto luce diretta. Il fatto che si verifichi un'alterazione del colore ma non uno scolorimento o una perdita di intensità, fa sì che i campioni non possano essere valutati con la scala dei grigi.



Figura 20: fotografie dei substrati tessili prima, a sinistra, e dopo, a destra, la deposizione del coating SiO_2/Ag alle condizioni di 4W applicati al target di Ag per 60 minuti. (a) Tes1-4W60min (b) Tes2- Tes1-4W60min

(c) Pelle3- Tes1-4W60min (d) Pelle5- Tes1-4W60min (e)Pelle6- Tes1-4W60min

3.1.1 Test con Abrasimetro Cesconi

Il test di Abrasione viene realizzato, come definito dalla norma ISO 50455, a 3000 cicli, sfruttando come superficie abrasiva un panno in lana bianca.

L'intensità del trattamento realizzato ha, inevitabilmente, causato la parziale rimozione dello strato SiO_2 /Ag depositato superficialmente, infatti sul panno di lana usato per l'abrasione è avvenuto un evidente trasferimento della matrice silicea arricchita con nanoparticelle di Ag, ed inoltre i campioni di tessuto mostrano anch'essi un ritorno al colore originale laddove sono stati abrasi.

Nonostante l'evidenza, sottoponendo le aree dei campioni abrase ad analisi EDS per investigarne la composizione chimica, risultano ancora presenti, anche se in bassissima quantità tracce di Si e Ag, dimostrando che il coating non è stato totalmente asportato.

Si riportano nella Figura 21 le foto dei substrati acquisite dopo il test di abrasione Cesconi:



Figura 21: substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag 4W per 60 minuti sottoposti a abrasimetro Cesconi. (a) Tes1-4W60min (b) Tes2-4W60min (c)Pelle3-4W60min (d)pelle5-4W60min (e)pelle6-4W60min

Come mostrato in Figura21 (a) (b) e (c), Tes1-4W60min, Tes2-4W60min e Pelle3-4W60min hanno dato un notevole rilascio del coating depositato ed inoltre Pelle3-4W60min acquisisce nuovamente la brillantezza che contraddistingueva la pelle tal quale.

Si nota che Pelle5-4W60min e Pelle6-4W60min non hanno dato particolare colorazione del tessuto di prova bianco, ma hanno al contempo acquisito nuovamente, laddove abrase, la lucentezza del tessuto originale ma non il colore iniziale.

Intri i ampioni dopo l'invecciamento co temperatura e unitida.

3.1.2 Test di invecchiamento in cella climatica

Figura 22: campioni di tutti i substrati sottoposti ad invecchiamento in cella climatica

Questa analisi viene condotta alle condizioni di 40°C, umidità relativa UR 90% per 250 h, ovvero circa 10 giorni.

Un' analisi prettamente visiva, riportata in Figura 22, suggerisce come il coating depositato non risponda in maniera ottimale a questo tipo di trattamento: si manifestano sui campioni, zone più scure, zone decolorate, iridescenza e addirittura alcune macchie di colore chiaro diffuse su tutta l'area.

Da questi campioni sono stati ricavati poi nuovamente dei dischi di 8 cm di diametro per ripetere l'analisi di abrasione Cesconi a 3000 cicli.

Si riporta nella Figura23 foto dei substrati tessili rivestiti con SiO_2/Ag alle condizioni 4W per 60 minuti, dopo aver subito test di invecchiamento in cella climatica:

da un confronto fra Figura23 (a) e Figura23 (b) si vede come i due tessuti, pur avendo pressoché la stessa composizione chimica e differendo per il solo spessore, hanno avuto una risposta diversa al trattamento. Si sviluppano delle macchie chiare e diffuse su Tes1-4W60min, invalidando il campione dal punto di vista estetico; ciò non avviene su Tes2-4W60min il cui colore risulta comunque variato rispetto all'originale.



Figura 23: substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag 4W per 60 minuti sottoposti a invecchiamento in cella climatica. (a) Tes1-4W60min (b) Tes2-4W60min (c)Pelle3-4W60min (d)pelle5-4W60min (e)pelle6-4W60min

Anche la risposta estetica delle pelli a questo trattamento è piuttosto negativa, come mostrato in Figura 23 (c) (d) (e), a causa del coating depositato: la pelle nera presenta opalescenza superficiale, mentre le due pelli naturali lo sviluppo di macchie scure e disomogenee su tutta la superficie.

3.1.3 Test di invecchiamento termico

Il test di invecchiamento termico non ha impatto rilevante sull'estetica di alcun campione, tuttavia un'analisi della composizione elementare superficiale mostra che questo test rimuove parzialmente il coating depositato. Infatti dall'analisi risultano diminuiti i valori di Si e Ag. L'intensità con cui questi valori di %atomica variano dipende dalla natura chimica del substrato ma anche dalla superfice del campione tessile: la presenza di porosità, punti di intreccio fra le fibre permette infatti al rivestimento di penetrare a diverse profondità.

3.1.4 Test di invecchiamento luminoso

Il test di invecchiamento luminoso con Xenon viene realizzato alle condizioni di 225 kJ, per 6 giorni.

È opportuno ricordare che le analisi fatte solitamente sui substrati tessili al centro ricerche Fiat, prevedono nel caso di questo invecchiamento luminoso, l'impiego di potenze anche maggiori, come 601 kJ e 1240 kJ. Il tessuto per poter superare questo test deve mantenere invariata la sua colorazione. Viene impostata la potenza più bassa fra quelle disponibili per verificare la risposta del coating a questo trattamento. Successivamente non sono state eseguiti test con maggiore intensità luminosa a causa del fatto che la risposta con condizioni blande non si è rivelata essere accettabile.



Figura 24: substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag 4W per 60 minuti sottoposti a invecchiamento luminoso. (a) Tes1-4W60min (b)Pelle3-4W60min (c)pelle5-4W60min (d)pelle6-4W60min

Questo test ha comportato nel caso del campione Tes1-4W60min una intensa variazione del colore del coating superficiale, come riportato in Figura 24(a), che assume un colore grigio perlaceo e chiaro, invece laddove il tessuto era coperto dal supporto metallico è rimasto tal quale.

Non si è verificato lo stesso fenomeno nel caso del tessuto 2, nel quale infatti non è stata rilevata alcuna variazione significativa e non viene pertanto riportato alcun riferimento fotografico.

Possiamo ipotizzare, che a parità di composizione chimica dei due, la differenza sostanziale giaccia nella profondità a cui il coating riesce a penetrare, questo dipende da quanto fitto è l'intreccio del tessuto e dal fatto che il tessuto 2 ha uno spessore quasi dimezzato rispetto a quello del tessuto 1.

Il campione Pelle3-4W60min ha subito una intensa variazione del colore, ottenendo un coating dal colore perlaceo e lucente, mentre nel caso di Pelle5-4W60min e Pelle6-4W60min, si è verificato un generale schiarimento senza tuttavia ritornare al colore originale come mostrato in Figura 24 (c) e (d).

La risposta negativa a questo tipo di test non può essere imputata al substrato, o eventuali trattamenti subiti prima della deposizione del coating in quanto, le stesse pelli, sottoposte al test hanno dato ottime risposte come mostrato in Figura 25 e 26:



Figura 25: campioni di pelle5 in alto sottoposti a invecchiamento accelerato alle condizioni di esposizione di 225 kJ, 601 kJ e 1240 kJ. Sono messe a confronto con il campione di pelle5-4W60min sottoposto a invecchiamento alla condizione di 225 kJ



Figura 26: diverse risposte dei campioni di pelle5 in alto e Pelle5-4W60min in basso, all'invecchiamento luminoso con Xenon a 225 kJ.

3.1.5 Analisi composizionali

Tabella	8: riassunto	delle analisi	EDS	effettuate	su tutti	i substrati	tessili	con riv	estimento
SiO ₂ /A	g (Ag 4W e te	empo di depo	sizion	e 60 minut	i) prima	e dopo i te	st effet	tuati pre	sso CRF

$\frac{4W}{60 \text{ min}}$		Rivestimento	Test abrasione	Invecchiamento cella climatica	Invecchiamento termico	Invecchiamento luminoso
Tessuto 1	%Si	4,19±1,65	1,31±0,12	1,78±1,09	2,64±0,34	3,72±0,54
	%Ag	3,31±1,47	0,47±0,32	1,11±0,68	1,73±0,4	2,87±2,52
Tessuto 2	%Si	2,93±0,28	1,17±0,41	1,42±0,64	2,9±0,23	3,03±0,52
	%Ag	1,71±0,21	1,05±0,53	0,83±0,29	1,8±0,33	1,74±0,47
Pelle3	%Si	2,51±0,59	4,85±0,12	4,3±0,39	1,92±0,17	2,58±0,23
	%Ag	0,81±0,19	0,74±0,11	0,53±0,03	0,75±0,09	0,66±0,05
Pelle5	%Si	5,35±2,18	1,22±0,67	1,47±0,23	5,54±0,27	5,83±0,12
	%Ag	2,18±0,36	0,14±0,17	0,28±0,08	1,98±0,22	2,08±0,23
Pelle6	%Si	5,26±0,08	2,33±0,40	3,37±0,07	4,14±0,04	5,78±0,71
	%Ag:	1,37±0,04	0,35±0,12	0,71±0,03	0,48±0,05	0,64±0,13

Per avere una miglior panoramica dell'effetto dei test effettuati sui campioni rivestiti vengono riportati in tabella8, i risultati delle analisi EDS che permettono di monitorare come variano i valori relativi a %Si e %Ag conseguentemente ai test eseguiti presso CRF.

Il test di abrasione, asportando il rivestimento depositato, provoca inevitabilmente una riduzione di entrambi i parametri %Ag e %Si: entrambi i valori risultano più che dimezzati, il composito viene rimosso in maniera coerente, sia la matrice che i nanoclusters di Ag vengono asportati.

Fatta eccezione per Pelle3 in cui il contenuto di %Si aumenta poiché è un costituente del substrato e pertanto rimosso il coating superficiale, ne risulta un alto contenuto poiché è intrinsecamente contenuto nella pelle.

L'invecchiamento in cella climatica e invecchiamento termico comportano riduzione di entrambi i parametri %Ag e %Si, le condizioni imposte sono particolarmente severe e il coating depositato troppo sottile non presenta resistenza termica sufficiente.

Il test di invecchiamento luminoso con Xenon è l'unico che lascia pressoché invariato il coating superficiale: la composizione chimica del rivestimento, al di là del fatto che possa o meno aver cambiato colore, rimane invariata per tutti i tessuti. Questo sottolinea come il coating permane, così come la sua capacità antibatterica.

Complessivamente l'analisi EDS conferma che anche se in minima concentrazione, vi sono ancora nanoparticelle di Argento sui tessuti, dopo i test eseguiti presso il CRF. Non sono state eseguite tuttavia verifiche per valutare se questa concentrazione fosse sufficiente per garantire antibattericità o carattere batteriostatico ai tessuti perché il coating depositato non rispettava comunque a priori, la richiesta di estetica.

3.2 Deposizione dei rivestimenti di silice e argento con parametri sviluppati per i tessuti CRF

Come discusso nel paragrafo precedente, le prime deposizioni del rivestimento non hanno dato un esito positivo dal punto di vista dell'estetica nemmeno sui campioni di colore nero. Il rivestimento altera in maniera significativa il colore del substrato. Per questo motivo alcuni parametri di processo sono stati modificati in modo da rendere il più trasparente possibile il rivestimento.

Sono stati considerati due aspetti: la quantità di Ag contenuto e lo spessore del rivestimento.

Il colore marrone tipico del rivestimento di silice e Ag è dato dalla risonanza plasmonica dell'argento in presenza di una matrice di silice (29).

Per questo si è deciso di ridurre la quantità di Ag abbassando la potenza sul relativo target a 1 e 2 W.

Il secondo approccio interessa invece la riduzione dello spessore del rivestimento diminuendo significativamente il tempo di deposizione da 60 minuti a 30, 5 e 10 minuti rispettivamente, depositando in questo modo uno strato minore di rivestimento a matrice vetroceramica con nanoclusters di Ag.

Uno studio ha infatti dimostrato che un rivestimento molto sottile di circa 20 nm di allumina dopata con Ag, depositato via sputtering, risultava essere trasparente (34).

3.2.1 Deposizione del coating con ridotte quantità di argento

Viene impostata una potenza al target di Ag pari a 1 e 2 W e al contempo controllato il tempo di deposizione e conseguentemente lo spessore, realizzando deposizioni della durata di 60 minuti e 30 minuti.

Già da una prima analisi visiva ci si è resi conto che la combinazione delle condizioni meno intense, ovvero basso voltaggio (1W) e minor tempo (30 min), causano la deposizione del coating che risulta praticamente impercettibile solo sui substrati di colore scuro:

-tessuto 1 -tessuto 2 - pelle 3 come viene mostrato in Figura 27.



Figura27: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 1W al target di Ag per una deposizione della durata di 30 minuti.(a) Tes1-1W30min (b) Tes2-1W30min (c)Pelle3-1W30min (d)pelle5-1W30min (e)pelle6-1W30min

Mantenendo la stessa potenza al target ma raddoppiando il tempo di deposizione fino a 60 minuti, il coating risulta più impattante cromaticamente, più argenteo dato il maggior contenuto di nanoclusters, come viene evidenziato nella figura 28 di seguito riportata:



Figura 28: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 1W al target di Ag per una deposizione della durata di 60 minuti. (a) Tes1-1W60min (b) Tes2-1W60min (c)Pelle3-1W60min (d)pelle5-1W60min (e)pelle6-1W60min



Figura 29: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 2W al target di Ag per una deposizione della durata di 30 minuti. (a) Tes1-2W30min (b) Tes2-2W30min (c)Pelle3-2W30min (d)pelle5-2W30min (e)pelle6-2W30min



Figura 30: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 2W al target di Ag per una deposizione della durata di 60 minuti. (a) Tes1-2W60min (b) Tes2-2W60min (c)Pelle3-2W60min (d)pelle5-2W60min (e)pelle6-2W60min

Analisi EDS

Vengono pertanto riportate le analisi EDS, svolte su tutti i campioni: si può notare immediatamente che il parametro del tempo è più rilevante. Infatti raddoppiando il tempo di deposizione da 30 a 60 minuti, raddoppiano le quantità di %Si e di %Ag, cosa che non avviene facendo aumentare la potenza applicata al target di Ag.

Tabella 9: riassunto analisi EDS eseguite sui campioni di tutti i substrati tessili al variare delle condizioni imposte per la deposizione del coating SiO_2/Ag

Condizioni di deposizione					
substrati		1W 30 min	1W 60 min	2W 30 min	2W 60 min
Tessuto1	%Si	1,45±0,19	2,68±0,14	1,48±0,40	2,55±0,42
	%Ag	0,44±0,21	0,70±1,33	0,71±0,51	1,03±0,47
Tessuto 2	%Si	1,08±0,13	2,34±0,29	1,04±0,06	2,39±0,23
	%Ag	0,35±0,17	0,88±0,24	0,05±0,12	0,97±0,13
Pelle 3	%Si	3,29±0,63	3,21±0,25	2,09±0,33	3,03±0,46
	%Ag	0,21±0,43	0,39±0,05	0,24±0,03	0,59±0,14
Pelle5	%Si	2,84±0,28	3,91 ±0,05	2,38±0,23	4,12±0,14
	%Ag	0,30±0,05	0,62±0,04	0,33±0,08	0,69±0,16
Pelle6	%Si	3,87±0,21	4,55±0,18	3,05±0,29	6,16±0,46
	%Ag	0,34±0,01	0,51±0,04	0,42±0,05	1,32±0,24

Analisi morfologiche

La morfologia del coating, così come la morfologia dei tessuti e delle pelli su cui è stato depositato, è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo. La superficie dei campioni viene osservata a diversi ingrandimenti in modo da determinare la deposizione del rivestimento sulle fibre e la presenza dei nanoclusters, osservandone caratteristiche morfologiche, dimensionali e la loro dispersione all'interno della matrice.

Come già visibile ad occhio nudo la superficie del tessuto1 e del tessuto2 tal quale presentano porosità superficiali dovute al fatto che è ottenuto tramite l'intreccio di fibre di poliestere. La singola fibra di poliestere è multifilamento come mostrato in Figura 31(a) e (b) . Le singole fibre presentano una superfice liscia con alcune lievi rugosità poco diffuse.



Figura 31: immagini al FESEM di substrati tessili tal quali ad un ingrandimento 500 x (a)Tes1 (b) Tes2 (c) pelle3

Quando sui substrati viene depositato il coating di SiO_2/Ag con tempi di sputtering pari a 60 minuti e 1W di potenza applicata al target di Ag si ottengono le seguenti morfologie riportate in Figura 32 relative al Tessuto 2, e in Figura 33 relative alla pelle 3:



Figura 32: immagini al FESEM di (a) Tes2 (b) Tes2-1W60min ad ingrandimento 100kX

A ingrandimento 100k X si può apprezzare l'irregolarità superficiale delle fibre polimeriche che costituiscono il Tes2 cosa che non era possibile percepire nella Figura 31 a bassi ingrandimenti.

Imponendo un tempo di deposizione pari a 60 minuti si può vedere, in figura 32 (b), come venga meno la globularità del coating e la superficie acquisisce una maggiore levigatura e planarità: appaiono alcune zone con protrusioni particolarmente ampie e diffuse.



Figura 33: immagini al FESEM di (a) pelle3 (b) pelle3-1W60min ad ingrandimento 100kX

Invece la superficie della pelle3, come mostrato in Figura 53(b), appare ricoperta da elementi globulari ben diffusi; essi sono i nanoclusters di Ag la cui dimensione e dispersione è influenzata dal tempo di deposizione.

Test antibatterici

Il comportamento antibatterico conferito ai substrati è stato analizzato attraverso una valutazione dell'alone di inibizione nei confronti della specie batterica di *S. Epidermidis*. Degli aloni di inibizione viene valutata l'ampiezza, la forma, la presenza di un perimetro ben definito e netto.

Nelle piastre vengono inseriti anche campioni di tessuti e pelli tal quali, per valutare se laddove non è presenta alcun rivestimento avvengo l'adesione e la proliferazione di batteri.

Come mostrato in figura 34, tutti i substrati non trattati rappresentano un terreno di crescita favorevole per il batterio Gram positivo *S. Epidermidis:* le superfici di pelli è tessuti risultano ricoperti da una patina bianca e continua costituita da colonie batteriche.



Figura 34: crescita di batteri S. Epidermidis dopo 24h su substrati tessili tal quali (a)Tes1, (b) Tes2, (c) Pelle3, (d) Pelle5, (e)Pelle6

Di seguito viene analizzata più nello specifico l'azione antibatterica dei coating al variare del contenuto di Ag.

Le condizioni impostate durante la deposizione del coating sono di 1W di potenza applicato al target di Ag tale per cui il contenuto di Ag è molto basso, ma come mostrato dagli aloni antibatterici sviluppati, sufficiente per causare l'inibizione delle colonie batteriche sia sulla superficie dei substrati tessili che anche nel loro intorno.



Figura 35: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 1W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 30 minuti (a)Tes1-1W30min (b) Tes2-1W30min (c) Pelle3-1W30min (d) Pelle5-1W30min (e) Pelle6-1W30min

Come visto già dalle analisi EDS, imponendo una potenza al target di Ag pari a 2W il contenuto dell'agente antibatterico rimane pressoché invariato, e così la risposta antibatterica dei substrati, come mostrato in figura 36:



Figura 36: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 2W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 30 minuti (a) Tes1-2W30min (b) Tes2-2W30min (c) Pelle3-2W30min (d) Pelle5-2W30min (e) Pelle6-2W30min

Variando invece il tempo di deposizione aumenta significativamente il contenuto di Ag, che venendo rilasciato in maggiore quantità permette di ottenere aloni antibatterici più evidenti e più ampi, come mostrato nelle Figure 37 e 38.



Figura 37: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 1W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 60 minuti (a)Tes1-1W60min (b) Tes2-1W60min (c) Pelle3-1W60min (d) Pelle5-1W60min (e) Pelle6-1W60min



Figura 38: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 2W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 60 minuti (a)Tes1-2W60min (b) Tes2-2W60min (c) Pelle3-2W60min (d) Pelle5-2W60min (e) Pelle6-2W60min

Tutte le foto sono state scattate dopo un'osservazione a 24 o 48 h, la dimensione dell'alone antibatterico e pertanto il potere antibatterico del tessuto rimane invariato nelle osservazioni a 24 e 48h, suggerendo che l'efficacia si manifesta sin dall'inizio e non varia nel tempo.

Come si vede, non in tutti i tessuti e a tutte le condizioni, si può identificare un chiaro alone, a volte esso è limitato alla zona di contatto tessuto-agar a volte è decisamente più ampio.

Quello che possiamo affermare con certezza è che la condizione di 2W per 60 in è quella più efficace per ottenere carattere antibatterico. Tutti i campioni hanno mostrato risposta positiva.

Questo è coerente con il fatto che le condizioni di sputtering sono le più "intense": ad un maggior tempo e potenza applicata corrisponde un coating più spesso e con una concentrazione di agente antibatterico più elevata.

3.2.2 Deposizione del coating con spessore ridotto

Per andare incontro alla richiesta di depositare uno strato di rivestimento il più sottile possibile così da non variare l'estetica del substrato è stato effettuata una drastica diminuzione del tempo di deposizione.

La potenza applicata al target di Ag è rimasta pari al valore delle deposizioni preliminari e pari a 4W, mentre il tempo di deposizione è stato ridotto a 5 e 10 minuti.

Dato lo spessore estremamente ridotto, sono stati successivamente eseguiti i test dell'alone di inibizione batterica per valutare l'efficacia antibatterica del rivestimento come descritto nel sottocapitolo *Test antibatterici*



Figura 39: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 4W al target di Ag per una deposizione della durata di 5 minuti. (a) Tes1-4W5min (b) Tes2-4W5min (c)Pelle3-4W5min (d)pelle5-4W5min (e)pelle6-4W5min



Figura 40: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con SiO₂/Ag alle condizioni di 4W al target di Ag per una deposizione della durata di 10 minuti. (a) Tes1-4W5min (b) Tes2-4W10min (c)Pelle3-4W10min (d)pelle5-4W10min (e)pelle6-4W10min

EDS

Le analisi EDS vengono riportate relativamente a soli 3 substrati che sono stai poi successivamente sottoposti al test di rilascio ionico, tessuto 1, tessuto 2 e pelle 3, soprattutto per avere un confronto fra le %Ag valutate prima e dopo il test di rilascio, descritto nel capitolo 3.5

Tabella 10: riassunto analisi EDS eseguite sui campioni di tutti i substrati tessili al variare delle condizioni imposte per la deposizione del coating SiO₂/Ag

Condizioni di deposizione					
		4W per 5minuti	4W per 10 minuti		
Tessuto1	%Si	0,31±0,06	0,41±0,14		
	%Ag	0,19±0,10	0,31±0,16		
Tessuto2	%Si	0,17±0,01	0,40±0,01		
	%Ag	0,03±0,03	0,16±0,01		
Pelle3	%Si	5,29±0,25	4,29±0,33		
	%Ag	0,06±0,01	0,15±0,04		

Come riportato in tabella 10, raddoppiando il tempo di deposizione che passa da 5 a 10 minuti, crescono in proporzione anche i valori delle percentuali di Si e Ag depositati sulle superifici investigate.

Analisi morfologiche

Vengono di seguito riportate le immagini ottenute con FESEM dei coatig a basso spessore:



Figura 41: immagini FESEM ad ingrandimento 150kX di (a) Tes2 (b)Tes2-4W10min

Il coating a basso spessore, come visibile in Figura 41(b), si presenta con una morfologia globulare, nella quale i punti più luminosi e di colore chiaro rappresentano i nanoclusters di Ag.

Gli stessi punti possono essere identificati in Figura 42 (b): gli elementi granulari, sono di piccole dimensioni a causa del ridotto tempo di deposizione, ma ben dispersi su tutta la superfice della pelle3.



Figura 42: immagini FESEM ad ingrandimento 150kX di (a) pelle3 (b)Pelle3-4W10min

Test antibatterici

I substrati su cui è stato depositato il coating con spessore minimo, ottenuto per tempi di sputtering pari a 5 e 10 minuti, sono stati testati con due ceppi batterici, entrambi non patogeni:

- Staphylococcus Epidermidis
- Escherichia Coli

I risultati ottenuti con S. Epidermidis sono mostrati in Figura 43 e 44:



Figura 43: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 4W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 5 minuti (a)Tes1-4W5min (b) Tes2-4W5min (c) Pelle3-4W5min (d) Pelle5-4W5min (e) Pelle6-4W5min



Figura 44: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 4W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 10 minuti (a)Tes1-4W10min (b) Tes2-4W10min (c) Pelle3-4W10min (d) Pelle5-4W10min (e) Pelle6-4W10min

Gli aloni sono appena accennati, limitati all'area occupata dal solo campione in alcuni casi: come si vede per Pelle3-4W10min, Pelle5-4W10min, Pelle6-4W10min e per Pelle3-4W5min, Pelle5-4W5min, Pelle6-4W5min.

Nel caso dei due tessuti invece l'alone è assente, non esteso a tutta l'area del campione, ma solo ad alcune limitate zone come si vede nelle Figure 43(a) e (b) e Figura 44 (a) e (b).

Questo è da imputare al fatto che lo strato depositato è molto sottile a causa dei bassissimi tempi di deposizione. I tessuti tuttavia mostrano un carattere antibatterico molto basso ma non nullo, segno che anche una più bassa concentrazione di Ag è efficace.

I test fatti con il batterio Gram negativo E. Coli:



Figura 45: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 4W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 5 minuti (a)Tes1-4W5min (b) Tes2-4W5min (c) Pelle3-4W5min (d) Pelle5-4W5min



Figura 46: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di SiO₂/Ag alle condizioni di 4W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 10 minuti (a)Tes1-4W10min (b) Tes2-4W10min (c) Pelle3-4W10min (d) Pelle5-4W10min

Viene mostrato chiaramente dalle Figure 46 (a) e Figura 45 (a) come Tes1-4W10min e Tes1-4W5min generino un alone antibatterico ampio ben definito.

Gli altri substrati alle stesse condizioni, non sviluppano invece un carattere spiccatamente antibatterico, ma al contempo non risultano colonizzati da *E. Coli*, sottolineando come anche uno spessore molto piccolo di rivestimento sia sufficiente per inibire la crescita.

Il coating complessivamente non mostra una spiccata efficacia con *E. Coli* cosa che invece accade con *S. Epidermidis*.

3.3 Deposizione con co-sputtering di un coating a base di ZrO₂/Ag:

Il problema principale che è stato riscontrato nel lavoro svolto è stato l'impatto cromatico non trascurabile apportato su pelli e tessuti dal trattamento di deposizione di un coating superficiale.

In base allo spessore del coating il colore apportato varia da marrone chiaro, spessore molto sottile del coating, a marrone scuro, nel caso di spessore elevato.

Questo fenomeno è da ricondurre alla risonanza plasmonica superficiale localizzata (LPSR) e allo scattering luminoso delle nanoparticelle di Ag (29).

Quale dei due fenomeni sia prevalente dipende dalla dimensione dei nanocluster:

per i nanocluster di Ag più piccoli è il fenomeno di scattering della luce a prevalere e conferire un colore scuro marrone.

Se invece i nanocluster sono di maggiore dimensione si avrebbe una prevalenza di SPR con un effetto di colore giallo/ arancione (35).

Abbiamo pertanto deciso di procedere con la deposizione di un nuovo coating a matrice di zirconia con nanoparticelle di Ag. Questa matrice ceramica conferisce stabilità termica e resistenza meccanica e da precedenti studi, mostra una totale trasparenza.

Come nei casi precedenti l'antibattericità è garantita dalle nanoparticelle di Ag disperse al suo interno.

Per la deposizione di questo coating vengono modulati sia il tempo che il voltaggio, così da avere un controllo sia sullo spessore che sul quantitativo di Argento.

In questo modo possiamo valutare quale sia la condizione migliore fra le quattro a parità delle due richieste: mantenimento del colore e carattere antibatterico.

L'iter delle analisi da effettuare anche su questi campioni è:

- Analisi della composizione chimica superficiale tramite EDS
- Test di aloni di inibizione batterica con batterio S. Epidermidis

Viene di seguito riportata la Figura 31 che ci mostra come la combinazione delle due condizioni di sputtering più blande, ovvero minimo voltaggio (1W) e basso tempo (30 minuti) causi la deposizione di un coating già visibile bene ad occhio nudo, soprattutto per l'impatto cromatico che ha su pelle3, pelle4 e pelle5. Al variare delle condizioni impostate il risultato cromatico sarà ancora più intenso: essendo infatti la matrice di zirconia trasparente, i substrati tessili risulteranno coperti da uno strato argenteo dovuto alla presenza di nanoclusters.



Figura 47: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con ZrO₂/Ag alle condizioni di: 1W di potenza applicato al target di Ag per una deposizione della durata di 30 minuti. (a) Tes1-1W30min-ZrO₂/Ag (b) Tes2-1W30min-ZrO₂/Ag (c)Pelle3-ZrO₂/Ag (d)pelle5-1W30min-ZrO₂/Ag (e)pelle6-1W30min-ZrO₂/Ag



Figura 48: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con ZrO₂/Ag alle condizioni di: 1W di potenza applicato al target di Ag per una deposizione della durata di 60 minuti. (a) Tes1-1W60min-ZrO₂/Ag (b) Tes2-1W60min-ZrO₂/Ag (c)Pelle3-1W60minZrO₂/Ag (d)pelle5-1W60min-ZrO₂/Ag (e)pelle6-1W60min-ZrO₂/Ag



Figura 49: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con ZrO₂/Ag alle condizioni di: 2W di potenza applicato al target di Ag per una deposizione della durata di 30 minuti. (a) Tes1-2W30min-ZrO₂/Ag (b) Tes2-2W30min-ZrO₂/Ag (c)Pelle3-2W30minZrO₂/Ag (d)pelle5-2W30min-ZrO₂/Ag (e)pelle6-2W30min-ZrO₂/Ag



Figura 50: substrati tessili tal quali, a sinistra, messi a confronto con substrati tessili rivestiti con ZrO₂/Ag alle condizioni di: 2W di potenza applicato al target di Ag per una deposizione della durata di 60 minuti. (a) Tes1-2W60min-ZrO₂/Ag (b) Tes2-2W60min-ZrO₂/Ag (c)Pelle3-2W60minZrO₂/Ag (d)pelle5-2W60min-ZrO₂/Ag (e)pelle6-2W60min-ZrO₂/Ag

Analisi EDS

Tabella 11:	riassuntiva o	delle analisi	EDS su	campioni	tessili 1	rivestiti	con	ZrO ₂ /Ag al	variare
delle condizioni di deposizione									
-		Q 1'''	• 1• 1						

		Condizioni di depos	sizione		
Substrati		1W per 30 min	1W per 60 min	2W per 30 min	2W per 60 min
Tessuto 1	%Zr	0,55±0,01	1,28±0,21	0,65±0,04	1,27±0,19
	%Ag	0,42±0,07	0,98±0,38	0,49±0,09	1,36±0,47
Tessuto 2	%Zr	0,45±0,05	1,10±0,16	0,39±0,01	1,43±0,28
	%Ag	0,34±0,06	0,97±0,22	0,42±0,05	1,74±0,53
Pelle 3	%Zr	0,42±0,07	0,87±0,09	0,43±0,08	0,93±0,14
	%Ag	0,33±0,05	0,73±0,04	0,36±0,08	1,04±0,16
Pelle 5	%Zr	0,51±0,06	1,27±0,04	0,55±0,02	1,24±0,08
	%Ag	0,29±0,04	0,83±0,03	0,38±0,01	1,29±0,05
Pelle 6	%Zr	0,53±0,06	1,15±0,09	0,47±0,06	1,34±0,17
	%Ag	0,35±0,04	0,87±0,09	0,40±0,06	1,33±0,37

Come si evince dalla tabella 11 che riassume i valori di %Zr e %Ag al variare delle condizioni, raddoppiando il tempo di sputtering da 30 a 60 min, raddoppiano le concentrazioni di Ag e di Zr.

Al contrario il parametro della potenza applicata al catodo di Ag è meno influente, infatti passando da 1 W a 2 W, a parità di tempo, ad esempio 30 min, non varia il quantitativo di Ag contenuto nello strato depositato.

Riguardo l'estetica, è possibile notare come il risultato non sia sodisfacente, la trasparenza della matrice di zirconia fa si che il coating sia coprente e di colore argenteo. Esso è invalidante per le pelli, non particolarmente critico invece sui primi due substrati.

Test antibatterici

Le prove di antibattericità vengono ripetute anche sui campioni su cui è stato depositato coating a matrice di zirconia, il meccanismo di rilascio dell'agente antibatterico è il medesimo ed infatti sono stati riscontrati i medesimi aloni antibatterici verificatosi con il coating a matrice vetrosa. In Figura 44 vengono riportate fotografie che fanno riferimento a substrati tessili su cui è stato depositato uno strato di coating a basso contenuto di Ag: le potenze applicate al target di Ag sono infatti pari a 1W, Figura 51, e 2W in Figura 52.



Figura 51: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di ZrO₂/Ag alle condizioni di 1W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 30 minuti (a)Tes1-1W30min- ZrO₂/Ag (b) Tes2-1W30min- ZrO₂/Ag (c) Pelle3-1W30min- ZrO₂/Ag (d) Pelle5-1W30min- ZrO₂/Ag (e)Pelle6- 1W30min- ZrO₂/Ag



Figura 52: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di ZrO₂/Ag alle condizioni di 2W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 30 minuti (a)Tes1-2W30min- ZrO₂/Ag (b) Tes2-2W30min- ZrO₂/Ag (c) Pelle3-2W30min- ZrO₂/Ag (d) Pelle5-2W30min- ZrO₂/Ag (e)Pelle6- 2W30min- ZrO₂/Ag

Come già valutato nel caso del coating a base di SiO₂/Ag aumentando la potenza applicata al target di Ag, non cambia sostanzialmente il carattere antibatterico dei substrati: tessuto2, pelle 3 e pelle6 sono quelli che manifestano un alone più ampio e definito. La pelle5 invece inibisce la crescita di batteri *S. Epidermidis* sulla sua superficie ma l'alone non si estende al di la del perimetro del campione stesso.

Risulta notevolmente pronunciato l'alone ottenuto per pelle3-1W30min- ZrO₂/Ag

Variando lo spessore dei coating, aumentando il tempo da 30 a 60 minuti si verifica un aumento del carattere antibatterico come mostrato nelle Figure 53 e 54:



Figura 53: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di ZrO₂/Ag alle condizioni di 1W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 60 minuti (a)Tes1-1W60min- ZrO₂/Ag (b) Tes2-1W60min- ZrO₂/Ag (c) Pelle3-1W60min- ZrO₂/Ag (d) Pelle5-1W60min- ZrO₂/Ag (e)Pelle6- 1W60min- ZrO₂/Ag



Figura 54: risposta antibatterica dei substrati tessili su cui è stato depositato un coating di ZrO₂/Ag alle condizioni di 2W applicato al target di Ag e tempo di deposizione 60 minuti (a)Tes1-2W60min- ZrO₂/Ag (b) Tes2-2W60min- ZrO₂/Ag (c) Pelle3-2W60min- ZrO₂/Ag (d) Pelle5-2W60min- ZrO₂/Ag (e)Pelle6- 2W60min- ZrO₂/Ag

Come evidenziano dalle Figure 53 e 54 gli aloni sono molto pronunciati e in nessun caso limitati al solo perimetro del campione di tessuto, questo conferma che il tempo di deposizione del coating e conseguentemente lo spessore influenzano maggiormente il carattere antibatterico delle superfici su cui viene depositato.

Si è deciso tuttavia di abbandonare questo tipo di ricoprimento: nonostante la sua efficacia antibatterica, non risulta accettabile l'impatto estetico da esso apportato ai tessuti ed alle pelli.

3.4 Riduzione del numero di substrati e scelta delle condizioni ottimali di sputtering

Dopo aver effettuato numerose prove variando i parametri di sputtering cercando di ottenere un coating che fosse sottile, non impattante da un punto di vista estetico e al contempo capace di essere antibatterico, viene valutato che il compromesso fra le prerogative richieste può essere ottenuto solo per i substrati tessili che presentato un colore nero. Infatti su di essi la sovrapposizione di un coating di colore marrone non ha un effetto molto rilevante.

La pelle5 e pelle6 vengono pertanto escluse dai successivi test di analisi che vertono invece su Tessuto 1, Tessuto 2 e Pelle3.

Vengono scelte le condizioni di deposizione che hanno dato migliori risultati in termini di impatto estetico/carattere antibatterico: ovvero 1W per 60minuti, per ottenere minor contenuto di nanocluster di Ag, 4W per 5 e 10 minuti, per ottenere spessori minimi.

Il coating che viene depositato è a matrice di silice e non zirconia per avere un minor impatto estetico, questo valore viene valutato presso il centro ricerche Fiat, da un operatore che sfruttando la scala dei grigi fornisce i dati riportati nelle tabelle di seguito riportate.

Viene valutato, in Figura 55, il coating con basso contenuto di Ag, ottenuto a 1W per 60 min di deposizione.



Figura 55: confronto fra substrati tessili con rivestimento di SiO₂/Ag ottenuto con condizioni di 1W applicata al target di Ag per 60 minuti di deposizione, sulla sinistra, e tessuti tal quali, sulla destra. (a)Tes1-1W60min (b)Tes2-1W60min (c) pelle3-1W60min

Già da una prima analisi risulta una variazione in tonalità piuttosto evidente: il coating ha conferito un colore marrone con zone opalescenti e disomogenee da un punto di vista cromatico. I campioni hanno un valore di 2 su 5, nella scala dei grigi, come riportato in tabella 12, con annesso un viraggio di colore.

Tabella 12: valutazione nella scala dei grigi dell'aspetto estetico dei substrati presi in esame, dopo aver subito la deposizione di un coating SiO_2/Ag a basso contenuto di Ag.

Substrati	Valore scala dei
	grigi
Tes1-1W60min	2 su 5
Tes2-1W60min	2 su 5
Pelle3-1W60min	1/2 su 5

Nelle Figure 56 e 57 vengono invece messi a confronto i campioni tal quali con i campioni rivestiti con coating a basso spessore ma alto contenuto di Ag. Anche riducendo il tempo di deposizione e conseguentemente lo spessore i provini non passano il test della scala dei grigi:

gli vengono assegnati valori molto bassi ed essendo percepito anche una variazione di tonalità e viraggio di colore, che passa da nero ad antracite.



Figura 56: confronto fra substrati tessili con rivestimento di SiO₂/Ag ottenuto con condizioni di 4W applicata al target di Ag per 5 minuti di deposizione, sulla sinistra, e tessuti tal quali, sulla destra. (a)Tes1-4W5min (b)Tes2-4W5min (c) pelle3-4W5min

Nonostante il minimo spessore ottenuto dalla brevissima condizione di deposizione, l'alto contenuto di Ag causa un viraggio verso tonalità grigio-perlacee del coating, Risultando inaccettabile alla valutazione cromatica eseguita con scala dei grigi, come riportato in tabella 13.

Tabella 13: valutazione nella scala dei grigi dell'aspetto estetico dei substrati presi in esame, dopo aver subito la deposizione di un coating SiO₂/Ag a basso spessore.

	Valore scala dei
	grigi
Tes1-4W5min	2/3 su 5
Tes2-4W5min	2 su 5
Pelle3-4W5min	1/2 su 5



Figura 57: confronto fra substrati tessili con rivestimento di SiO₂/Ag ottenuto con condizioni di 4W applicata al target di Ag per 10 minuti di deposizione, sulla sinistra, e tessuti tal quali, sulla destra. (a)Tes1-4W10min (b)Tes2-4W10min (c) pelle3-4W10min

Le considerazioni estetiche fatte precedentemente valgono anche per questo coating che non supera il test della scala dei grigi come riportato in tabella 14.

Tabella 14: valutazione nella scala dei grigi dell'aspetto estetico dei substrati presi in esame, dopo aver subito la deposizione di un coating SiO₂/Ag a basso spessore.

	Valore scala dei
	grigi
Tes1-4W10min	2 su 5
Tes2-4W10min	2/3 su 5
Pelle3-4W10min	3 su 5

Di seguito vengono riportati ulteriori test antibatterici, ovvero il test di rilascio ionico in soluzione e il test delle conte delle Unità formanti colonie, svolti su una selezione di 2 substrati tessili.

Rispetto alla selezione dei 3 substrati di colore scuro citati nel capitolo 3.4, viene ulteriormente ridotto il numero di campioni sottoposti a test. Questo perché Tessuto 1 e Tessuto 2 sono fra loro molto simili e hanno spesso riportato uno stesso comportamento rispetto ai vari test eseguiti.

Vengono perciò presi in considerazione solo Tessuto 2 e Pelle3 e le condizioni di deposizione di 1W di potenza al target di Ag per 60 minuti, e 4W di potenza al target di Ag per 5 o 10 minuti.

3.5 Test di rilascio ionico in soluzione e verifica EDS

Viene valutata la concentrazione di ioni Ag+, in ppm, rilasciata in soluzione acquosa dopo che sono decorsi diversi lassi temporali: 3 ore, 1 giorno, 3 giorni, 7 giorni e 14 giorni. Le analisi fatte sulla Pelle 3 hanno restituito un dato decisamente inatteso: il rilascio di ioni Ag è pressoché nullo, indipendentemente dalle condizioni di deposizione e dal tempo di giacenza nella soluzione a base di acqua bi-distillata.

Questo potrebbe forse essere attribuito al fatto che tutti i campioni galleggiavano sul pelo libero della soluzione e la parte rivestita del campione era esposta verso l'aria piuttosto che verso la soluzione.

Ma più probabilmente dipende dal più forte ancoraggio della matrice sul substrato o dal fatto che il rivestimento non penetra in profondità nel caso di questo substrato, essendo i costituenti che lo compongono non porosi.

La condizione di deposizione pari a 60 minuti e 1 W è quella che garantisce un maggior quantitativo di Ag nel coating, soprattutto rispetto alle altre condizioni in cui il tempo di deposizione è 5 o 10 min.

Dalle analisi EDS effettuate sui campioni prima e dopo il test di rilascio si riconferma il trend già risultante dall'analisi con lo spettrofotometro: non si ha alcun rilascio di ioni Ag nella soluzione come riportato in tabella15.

Non solo l'agente antibatterico è rimasto ben adeso al substrato, ma anche la matrice di silice sembra aderente e adesa fortemente.

Per condizioni di sputtering basse (5 e 10 minuti) il quantitativo di Ag era già molto limitato ed essendo già in piccola quantità non è avvenuta la diffusione in soluzione.

Tabella 15: analisi EDS effettuate sui campion	ni di pelle3 prima e dopo il test di rilascio	ionico
di Ag in soluzione.		

Substrati e condizioni di		EDS prima del	EDS successiva al
sputtering		rilascio	rilascio
Pelle3-1W60min	%Si	3,38±0,16	3,62±0,23
	%Ag	0,46±0,07	0,39±0,05
Pelle3-4W10min	%Si	4,29±0,33	3,42±0,54
	%Ag	0,15±0,04	0,11±0,05
Pelle3-4W5min	%Si	5,29±0,25	5,32±0,25
	%Ag	0,06±0,01	0,09±0,03



Figura 58: quantità di ioni Ag rilasciati, in ppm da pelle3 in funzione del tempo

Il film con un maggior contenuto di nanocluster di Ag, per via delle condizioni di sputtering impostate, è quello rappresentato dalla curva gialla, Pelle3-1W60min, come riportato in Figura58.

Si può notare come a parte un lieve e apparente rilascio dopo 3h, corrispondente ad una concentrazione di Ag+ valutata di 0,004 ppm, non sono stati rivelati cluster di Ag+ nella soluzione sample tramite lo spettrofotometro.

Le barre di errore relative alla deviazione standard sono inoltre molto pronunciate, sottolineando come i valori che si discostano dallo 0, sono spesso associati ad un'elevata incertezza.

Il coating ottenuto con condizioni di sputtering 4W per soli 10 minuti, ha riportato un rilascio ionico pari a 0 per tutti i lassi temporali presi in considerazione, la retta di colore blu giace completamente sull'asse delle ascisse e si confonde con la curva gialla e con la curva verde anch'esse aventi valori uguale a 0 per la totalità del tempo considerato.

Il campione pelle3-4W5min ha sempre restituito valori nulli se non in corrispondenza di 14 giorni di immersione in soluzione ove, viene registrata una concentrazione di Ag+ pari a 0,018 ppm.

Il Tessuto 2 presenta invece una risposta diversa al test di rilascio ionico: come nel caso della pelle le analisi sulla composizione chimica della superficie rivelano che il maggior contenuto di Ag è presente nel film ottenuto con le condizioni di deposizione pari a 1W e 60 minuti. Avendo un maggior concertazione di Ag, questo film depositato è anche quello maggiormente rilascerà queste particelle.

Le analisi EDS sono riportate in tabella 16 e mostrano come la matrice di SiO₂ rimanga sostanzialmente intatta, mentre, anche se in piccola quantità gli ioni Ag+ vengono rilasciati.

		EDS prima del rilascio	EDS successiva al rilascio
Tes2-1W60 min	%Si:	1,96±0,31	1,97±0,23
	%Ag:	0,82±0,16	0,24±0,10
Tes2-4W10 min	%Si:	0,40±0,01	0,34±0,06
	%Ag:	0,16±0,01	0,09±0,03
Tes2-4W5 min	%Si:	0,17±0,03	0,17±0,01
	%Ag:	0,11±0,04	0,03±0,03

Tabella 16: analisi EDS effettuate sui campioni di tessuto2 prima e dopo il test di rilascio ionico di Ag in soluzione



Figura 59: quantità di ioni Ag rilasciati da tessuto2 in funzione del tempo

Nonostante le ampie barre di errore, il trend conferma il maggior rilascio ionico a partire dal coating più spesso, ovvero quello ottenuto per condizioni di rilascio 1 W per 60 min, come riportato in Figura59.

In generale però anche i coating più sottili e contenenti una concentrazione decisamente bassa di nanocluster di Ag, hanno dato un rilascio, seppur contenuto, diverso da 0 come riportato nei dati riportati in tabella 17.

Il diverso comportamento dei due substrati tessili è da imputare alla diversa struttura superficiale: la pelle3 è estremamente compatta e l'adesione del coating composito è ottimale, il tessuto 2 è invece costituito da un intreccio di fibre e quindi con una minor continuità strutturale. Durante la deposizione il coating penetra maggiore profondità, infiltrandosi nei punti di intreccio, ma la forza adesiva è meno intensa.

[Ag+] in ppm							
	3 ore	1 giorno	14 giorni				
Tes2-1W60min	0 ± 0	0,006±0,009	0,0057±0,0037	$0,082{\pm}0,088$	0,116±0,025		
Tes2-4W10min	0 ± 0	0±0	0,017±0,02	0,009±0,01	$0,005\pm0,009$		
Tes2-4W5min	0,001±0,0024	0,0032±0,008	0,007±0,01	0,009±0,018	0 ± 0		

Tabella17: valori di concentrazione di ioni Ag+ in ppm registrati in vari lassi temporali per campioni di Tes2-1W60min, Tes2-4W10min e Tes2-4W5min

3.6 Test CFU, conte Unità formanti colonie

I test delle conte di CFU vengono effettuati, come i test di rilascio di ioni Ag su due soli substrati: Tessuto2 e Pelle3 rivestiti con coating alle condizioni di 1W applicato al target di Ag per una deposizione di 60 minuti, e 4 W applicati al target di Ag per una deposizione di 5 minuti.

Il test permette di quantificare quante colonie batteriche crescono nei brodi in cui vengono immersi i campioni tal quali e i campioni con rivestimento antibatterico vengono valutati entrambi così da poter apprezzare come la crescita microbica venga inibita dalla presenza del coating depositato.



I dati relativi al tessuto 2 sono riportati in figura 60 e 61:

Figura 60: confronto tra i valori di CFU/ml valutati per i brodi di Muller-Hinton in cui sono stati immersi, per 24 ore, rispettivamente i campioni di Tes2, Tes2-1W60min e Tes2-4W5min. La linea rossa fa riferimento al valore di CFU/ml iniziale che è pari a 5*10⁵

Si può facilmente notare che nel brodo in cui è immersi il tessuto non rivestito, tal quale, c'è stata una elevata proliferazione batterica: le CFU raggiungono un valore di 5*10¹¹ CFU/ml. Invece nei brodi in cui è sono stati immersi i due campioni rivestiti la crescita è stata molto contenuta nel caso di Tes2-4W5min: le CFU/ml sono 2,57*10⁷ ovvero sono aumentate solo di 2 ordini di grandezza rispetto al valore iniziale.

Nel caso invece di Tes2-1W60min il rilascio di Ag+ è stato così intenso non solo da inibire la crescita di nuove colonie ma anche da eliminare quelle già presenti, il valore di CFU/ml diminuisce fino a raggiungere un valore di $6,7*10^4$.

A conferma di ciò vengono riportati in tabella 18 gli indici di McFarland: più questo indice assume un valore basso e prossimo allo 0 più il brodo è limpido e non è avvenuta proliferazione batterica, invece maggiore è il valore di questo indice, più il brodo risulta torbido in conseguenza allo sviluppo di colonie batteriche.

Taballa	10.	indiai	4:		rland	dai	hra	1: :.				arai i	0.0100		4:	Tag	unto'	ſ
Tabella	10.	maici	ai .	исга	Ilanu	der	0100	11 11	n cui	vengono	ШШ	lerst I	cam	рюш	a	ress	sulo.	2

	Indici di McFarland
Tes2	2,13±0,81
Tes2-1W60min	0±0
Tes2-4W5min	0,07±0,08

In figura 61, viene riportato il grafico relativo alla soluzione Vortex: in questo caso valutiamo quanti batteri si erano attaccati sul substrato e se la presenza del coating aveva in qualche modo evitato la deposizione.



Figura 61: confronto tra i valori di CFU/ml valutati per le soluzioni Vortex contenenti i campioni di Tes2, Tes2-1W60min e Tes2-4W5min.

I risultati di riportati in Figura 61, sono coerenti con quelli ottenuti e riportati in Figura 60: sul tessuto tal quale, proliferano e si depositano molti batteri non essendo presente alcun ostacolo o rivestimento.

Invece la presenza del rivestimento, indipendentemente dal suo spessore o dal suo contenuto di Ag, sfavorisce l'adesione batterica sulle superfici infatti viene valutato un valore di CFU/ml di 3 ordini di grandezza inferiore rispetto al tessuto non rivestito.

Il maggior spessore del coating di Tes2-1W60min permette un'adesione minima e molto bassa di batteri $(2,67*10^5)$ probabilmente dovuto ad un maggior rilascio di Ag+.

La pelle3 invece ha riportato i seguenti comportamenti:

in Figura 62 viene riportato il grafico in cui si confrontano le CFU/ml che si sono contate nei brodi in cui erano immersi i campioni (tal quale, pelle3-1W60min, pelle3-4W5min)



Figura 62: confronto tra i valori di CFU/ml valutati per i brodi di Muller-Hinton in cui sono stati immersi, per 24 ore, rispettivamente i campioni di Pelle3, Pelle3-1W60min e Pelle3-4W5min. La linea rossa fa riferimento al valore di CFU/ml iniziale che è pari a 5*10⁵

Il campione privo di rivestimento non ha offerto alcuna forma di resistenza alla proliferazione di colonie batteriche di *S. Epidermidis* infatti la concentrazione misurata ha raggiunto valori di $2,45*10^{10}$ CFU/ml

In corrispondenza del rivestimento1W60min è subentrato un problema nelle diluizioni: infatti i brodi di Muller-Hinton in cui sono stati immersi i campioni, dopo essere stati incubati per 24 ore mostravano un indice di McFarland inaspettatamente elevato. Anche ad occhio nudo i brodi risultavano molto torbidi. Questo tuttavia non era dovuto ad una eccessiva proliferazione batterica, ma più probabilmente al rilascio da parte dei campioni di parte del rivestimento o di sostanze da parte del campione.

Ipotizzando che la torbidità dipendesse dai batteri, sono state eseguite troppe diluzioni, che infatti non ci hanno restituito alcun valore di CFU/ml poiché erano stati raggiunti ordini di grandezza troppo alti e pari a 10^9 - 10^{10}

Il campione Pelle3-4W5min dimostra invece una debole azione antibatterica, le colonie aumentano rispetto al valore iniziale, non raggiungendo però un valore alto come nel caso del campione tal quale: si ottiene un valore pari a $1,48*10^8$ CFU/ml a dimostrazione del fatto che vi è una debole azione di inibizione batterica.



In Figura 63 si possono invece valutare i batteri che hanno aderito al substrato:

Figura 63: confronto tra i valori di CFU/ml valutati per le soluzioni Vortex contenenti i campioni di pelle3, pelle3-1W60min e pelle3-4W5min.

La presenza di un coating contenente agente antibatterico, riduce l'adesione batterica sui substrati anche se in quantità molto contenuta: i CFU/ml passano da un valore di $7*10^6$ nel caso della pelle3 senza rivestimento a valori di $3,33*10^6$ e $1,87*10^6$.

4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi, sono stati sviluppati rivestimenti nanostrutturati compositi costituiti da nanoclusters di argento immersi in una matrice di silice o zirconia, depositati via co-sputtering su vari substrati tessili (tessuti, pelli ed ecopelli), forniti dal Centro Ricerche Fiat.

Dopo una serie di deposizioni preliminari, eseguite seguendo una formula precedentemente ottimizzata per altre applicazioni, sono stati eseguiti test presso il Centro ricerche Fiat per valutare la resistenza del trattamento superficiale a simulazioni di invecchiamento luminoso, invecchiamento termico e abrasione.

Poiché il coating depositato inizialmente è risultato non idoneo nè in termini di resistenza ai trattamenti realizzati, nè da un punto di vista estetico, sono stati ottimizzati i parametri di processo, in particolare la potenza applicata al target di Ag e il tempo di deposizione, per ottenere dei rivestimenti il più possibile trasparenti.

L'obbiettivo è infatti ottenere un rivestimento che abbia un effetto antibatterico, pur rimanendo trasparente o poco impattante da un punto di vista estetico: il rivestimento di ZrO₂/Ag, pur venendo depositato con parametri ottimizzati presenta una colorazione complessivamente grigia ed argentea, mentre il rivestimento di SiO₂/Ag presenta una colorazione marrone.

La riduzione di potenza sul target di Ag introduce una minore quantità di argento all'interno del rivestimento, limitando potenzialmente la colorazione scura dovuta alla risonanza plasmonica dei nanoclusters di argento. Dall'altra parte la riduzione dei tempi di deposizione da 60 minuti a 5 e 10 minuti induce la deposizione di un rivestimento con uno spessore molto ridotto (inferiore a 20nm) e quindi aumenta la possibilità di avere un rivestimento trasparente. In generale, per ogni rivestimento studiato, la caratterizzazione morfologica fatta con FESEM, e l'analisi EDS hanno confermato, la presenza, sui substrati, di un coating, costituito da una matrice globulare in cui sono dispersi in modo omogeneo i nanoclusters metallici di argento. Il rilascio di ioni Ag+ è il responsabile del comportamento antibatterico dei tessuti, che viene verificato attraverso il test di alone di inibizione batterica sia con batteri Gram positivi, *S. Epidermidis* che con batteri Gram negativi, *E. Coli*.

Lo stesso test antibatterico viene ripetuto anche per i campioni su cui è depositato il coating ZrO₂/Ag: il meccanismo di rilascio dell'agente è il medesimo e pertanto anche l'efficacia riscontrata. Non si è proceduto con ulteriori analisi per investigare la resistenza del rivestimento in quanto, nonostante risulti essere molto efficace è impattante dal punto di vista cromatico.

L'efficacia del coating SiO₂/Ag viene quindi ulteriormente testata attraverso il test delle conte delle Unità formanti Colonie, CFU: viene valutato che grazie alla presenza dell'agente antibatterico incorporato nella matrice di silice, il numero di CFU adese sulla superficie diminuisce, rispetto al tessuto non rivestito, e al contempo la concentrazione di batteri nei brodi di coltura diminuisce nel caso in cui negli stessi brodi vengano immersi i campioni rivestiti con coating antibatterico.

Fra tutti i tessuti e le pelli fornite per lo studio, le analisi si sono concentrate su 3 substrati di colore nero: infatti su di essi il rivestimento risulta essere poco impattante dal punto di vista estetico.

La resistenza del coating in ambiente acquoso e l'efficacia dell'agente antibatterico in soluzione di acqua bi-distillata, vengono valutati tramite test di rilascio ionico. I risultati ottenuti mostrano
che non solo la struttura amorfa della silice, ma anche la struttura del substrato tessile influenza il rilascio di Ag+: il tessuto2 ha dato maggior rilascio di ioni poiché presenta una superficie discontinua, caratterizzata da intreccio di fibre. Il coating infiltrandosi nei punti di incontro tra le fibre riesce a penetrare a maggiore profondità. Si può concludere quindi che la presenza di una matrice amorfa di silice arricchita con nanocluster di Ag, depositata su substrati di natura tessile conferisce carattere antibatterico ai tessuti attraverso il rilascio, presumibilmente, di una corretta quantità di ioni Ag+. Nonostante l'efficacia antibatterica dimostrata, non è stato raggiunto un compromesso accettabile per quanto riguarda l'estetica. Si aprono dunque nuove possibilità che devono essere approfondite: la deposizione di nuove matrici, piuttosto che l'incorporazione dei nanoclusters di Ag direttamente nei tessuti e nelle pelli durante la loro produzione o processo di rifinitura.

Bibliografia

1. Developing Novel Antimicrobial and Antiviral Textile Products. Zeynep Ustaoglu lyigundogdu, Okan Demir, Ayla Burcin Asutay & Fikrettin Sahin. 181, 2017, Applied Biochemistry and Biotechnology, pp. 1155–1166.

2. Sustainable textile materials in interiors. Fathy, A.

3. *Research advances in the fabrication of biosafety and functional leather: A way-forward for effective management of COVID-19 outbreak.* **RameshRenganath Rao, Jonnalagadd Raghava Rao.** 2021, Journal of Cleaner Production, Vol. 310.

4. Advanced collagen nanofibers-based functional bio-composites for high-value utilization of *leather: A review.* Youyou Wang, Huie Jiang. 2, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, Vol. 6, pp. 153-166.

5. *Investigation of Antibacterial Activity of Footwear Leather Obtained from Different Tanning.* **Levent Inanc, Nazime Mercan Dogan.** 3, 2020, TEKSTIL VE KONFEKSIYON, Vol. 30, pp. 184-189.

6. PoltronaFrau. [Online]

7. *Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture: A Review.* **Tian, Saiqi. polymers.**

8. Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market. **Diana Santos Morais, Rui Miranda Guedes and Maria Ascensão Lopes.**

9. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **RoyaDastjerdi, MajidMontazer.** 1, 2010, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 79, pp. 5-18.

10. *Highly effective antibacterial textiles containing green synthesized silver nanoparticles.* **A.Hebeish, M.H.El-Rafie.** 2, 2011, Carbohydrate Polymers, Vol. 86, pp. 936-940 .

11. Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. **Jafar Hasan, Russell J. Crawford, Elena P. Ivanova.** 2013. pp. 295-304. Vol. 31.

12. Antimicrobial textile: recent developments and functional perspective. Rehan Gulati, Saurav Sharma & Rakesh Kumar Sharma. 2021, Polymer Bulletin .

13. Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. Jafar Hasan Russell, J.Crawford Elena, P.Ivanova. Trends in Biotechnology.

14. *Emerging nanomaterials for antibacterial textile fabrication.* **Swetha Andra, Satheesh kumar Balu, Jaison Jeevanandam & Murugesan Muthalagu.** 2021, Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology, Vol. 394, pp. 1355–1382.

15. *Antibacterial properties of nanoparticles.* **Mohammad J.Hajipour, MortezaMahmoudi. 10, 2012, Trends in Biotechnology, Vol. 30, pp. 499-511.**

16. A new method to stabilize nanoparticles on textile surfaces. Roya Dastjerdi, Majid Montazer, Shadi Shahsavan. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

17. Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol–gel method. **Yanjun Xing, Xiaojun Yang, Jinjin Dai. J** Sol-Gel Sci Technol.

18. Development of automotive textiles with antiodour/antimicrobial properties. Islam, Saniyat. 2008.

19. Improvement of Multifunctional Automotive Textile. **Başyiğit, Zeynep Ömeroğulları. 2, TEKSTİL VE KONFEKSİYON,** Vol. 29.

20. Functional Investigation on Automotive Interior Materials Based on Variable Knitted Structural Parameters. **Mao Siyao, Su Liu, Zhang Peihua and Long Hairu.** 2020, Polymers .

21. Effects of Layer Thickness and Thermal Bonding on Car Seat Cover Development. **Stana** Kovačević, Jacqueline Domjanić, Samir Pačavar.

22. Antibacterial Activity of Chitosan-Based Systems. Jana, Sougata Jana and Subrata. 2020.

23. The Market Research of Antibacterial Textiles. Wu Dy, Liu S, Bai XE, Zhang WG.

24. *THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY.* **Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki** Adachi.

25. Deposition Technologies John A. Thornton and Joseph E. Greene. p. 275

26. *The Material Science of Thin Films.* **Milton Ohring. s.l. :** Academic Press, 1992.

27. Deposition Technologies. Bunshah, Rointan F.

28. Antibacterial coating on polymer for space application. Cristina Balagna, Sergio Perero, Sara Ferraris, Marta Miola, Giacomo Fucale, Chiara Manfredotti, Alfio Battiato, Daniela Santella, Enrica Vernè, Ettore Vittone, Monica Ferraris. Materials Chemistry and Physics.

29. SPUTTERED SILVER NANOCLUSTER/SILICA COMPOSITE COATINGS FOR ANTIBACTERIAL APPLICATIONS. Cristina Balagna, Sara Ferraris, Sergio Perero, Marta Miola, Francesco Baino, Alfio Battiato, Chiara Manfredotti, Ettore Vittone, Enrica Vernè, and Monica Ferraris. Comprehesive Guide for Nanocoatings Technology., Vol. 4.

30. SCALA DEI GRIGI UNI EN ISO 105 A02 / A03. CAIMI. [Online]

31. Abrasimetro Cesconi . Soraco test equipment. [Online]

32. Camera Xenon per prove d'invecchiamento accelerato – BGD 862. AMSE. [Online]

33. *Comparison on the Aging of Woods Exposed to Natural Sunlight and Artificial Xenon Light.* **Ru Liu, Hanwen Zhu, Kang Li andZhong Yang. 2019,** Polymers.

34. Application of Silver Antibacterial and Antifungal Nanolayers for Ocular Prostheses Coating. Krassimir Koev, * Nikolai Donkov, Nadya Stankova, Emil Moraliiski, Hristo Najdenski, Timerfayaz Nurgaliev, Maya Zaharieva, and Latchezar Avramov. Ocular Prostheses Coatings.

35. Chemical, Mechanical, and Antibacterial Properties of Silver Nanocluster–Silica Composite Coatings Obtained by Sputtering . Monica Ferraris, Sergio Perero, Marta Miola, Sara Ferraris, Giovanna Gautier, Giovanni Maina, Giacomo Fucale, Enrica Verne.

36. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. **Seifollah Nasrazadani, Shokrollah Hassani. 2016,** Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry.

37. Antimicrobial functionalization of cotton fabric with silver nanoclusters/silica composite coating via RF co-sputtering technique. Muhammad Irfan, Sergio Perero, Marta Miola, Giovanni Maina, Ada Ferri, Monica Ferraris, Cristina Balagna. 2017, Cellulose.

38. *Microstructure and adhesive properties of TiO2 coating on PU and PVC leathers.* **Dagang Miao, Shouxiang Jiang, Diandong Zhao & Ronghui Guo.** 2014, The Journal of The Textile Institute.