

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sistemi complessi a base DNA applicati con
tecnica Layer by Layer su tessuti per il
ritardo alla fiamma**



Relatore: Prof. Alberto Frache

Correlatore: Ing. Federico Carosio

Candidata: Chiara Paravidino

Ottobre 2017

Introduzione	1
1. Storia dei tessuti con proprietà di ritardo alla fiamma	3
1.1 Impatto economico sociale	5
1.2 Il ruolo dei ritardanti alla fiamma	6
1.2.1 I ritardanti con effetto termico-endotermico	7
1.2.2 Effetto barriera	7
1.2.3 Inibizione alla fiamma	8
1.2.4 Formazione dello strato carbonioso	8
1.2.5 Comportamento intumescente	9
1.2.6 Gocciolamento	9
1.3 Infiammabilità dei tessuti	9
1.3.1 Trattamenti non durevoli	10
1.3.2 Trattamenti semidurevoli	10
1.3.3 Trattamenti durevoli	11
1.4 Fibre intrinsecamente ritardate alla fiamma	12
2. Nanotecnologie per il ritardo alla fiamma	15
2.1 Tecniche per ottenere tessuti con proprietà di ritardo alla fiamma	15
2.2 Layer by layer	17
2.2.1 Varianti della deposizione layer by layer	21
2.3 Rivestimenti con biomacromolecole	22
3. Materiali e metodi	23
3.1 Materiali	23
3.2 Preparazione campioni e soluzioni	24
3.3 Deposizione layer by layer	25
3.4 Tecniche di caratterizzazione	26
3.4.1 Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR)	26
3.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a energia diffusa (EDS)	27
3.4.3 Analisi Termogravimetrica (TGA)	29
3.4.4 Test di combustione mediante calorimetria al cono a consumo d'ossigeno	30
3.4.5 Prove di infiammabilità	32
4. Risultati e discussione	35
4.1 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione idrotalcite-DNA	35
4.1.1 Morfologia	35
4.1.2 Stabilità termica	37
4.1.3 Ritardo alla fiamma	38
4.2 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA 0,1%	41
4.2.1 Morfologia	42
4.2.2 Stabilità termica	43
4.2.3 Ritardo alla fiamma	44
4.3 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA 1%	47
4.3.1 Morfologia	47
4.3.2 Stabilità termica	49
4.3.3 Ritardo alla fiamma	51
4.4 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA 1% - HT 0,1%	56
4.4.1 Morfologia	56
4.4.2 Stabilità termica	59

4.4.3	Ritardo alla fiamma	60
4.5	Confronto PDAC-DNA 1% vs. PDAC-DNA 1%-HT 0,1%	64
4.5.1	Morfologia	64
4.5.2	Stabilità termica	65
4.5.3	Ritardo alla fiamma	66
4.6	Effetto concentrazione di idrotalcite	69
4.6.1	Morfologia	69
4.6.2	Ritardo alla fiamma	70
5.	Conclusioni	75

Introduzione

L'ignifugazione delle fibre tessili nasce dall'esigenza di tutelare la sicurezza dell'uomo, basti pensare che la prima causa d'incendi domestici siano i materiali d'arredo, da qui la necessità di creare dei rivestimenti sui tessuti in grado di agire da barriera all'insorgere e al propagare delle fiamme. In questo contesto, si inserisce lo studio svolto che si propone di migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma di un tessuto 100% cotone, depositando un rivestimento superficiale con la tecnica layer by layer (LBL).

La tecnica layer by layer negli ultimi anni ha generato grande interesse da parte del mondo scientifico in quanto, attraverso essa, è possibile depositare rivestimenti in grado di conferire al materiale sottostante diverse proprietà come: anti-riflesso, barriera ai gas, super idrofobicità e ritardo alla fiamma.

Questo procedimento si basa sull'attrazione elettrostatica che si genera immergendo il substrato alternativamente in una soluzione acquosa carica positivamente e negativamente. L'obiettivo di questo lavoro è creare un rivestimento intrinsecamente intumescente sul cotone, utilizzando come specie positiva il Polidialildimetilammoniocloruro (PDAC) e negativa il DNA. A seguire è stato studiato l'effetto della post diffusione di nanoparticelle inorganiche d'idrotalcite (HT) sul rivestimento deposto sul cotone. La composizione del rivestimento è stata scelta in modo da poter adsorbire in superficie un polielettrolita forte, il PDAC, che favorisce a sua volta l'adsorbimento del DNA al substrato; un componente a comportamento intrinsecamente intumescente, il DNA, grazie alla sua struttura a doppia elica e alla presenza di gruppi fosfato e infine, l'idrotalcite di cui già è stata comprovata l'azione ritardante alla fiamma. Quindi, sono state prese in considerazione due diverse combinazioni: PDAC-DNA 0,1% in peso e PDAC-DNA al 1% in peso, a cui è seguita una post diffusione di idrotalcite a bassa concentrazione 0,1% in peso e ad alta concentrazione 1% in peso. Le deposizioni sono state eseguite per 5, 10 e 20 bilayers (BL).

La crescita del rivestimento è stata indagata attraverso la spettroscopia infrarossa (IR), mentre i cambiamenti della morfologia superficiale del cotone, sia dopo la deposizione sia dopo la post diffusione di nanoparticelle, sono stati valutati tramite la Scanning Electron Microscopy (SEM). Le proprietà di ritardo alla fiamma sono state studiate, invece, attraverso le prove d'infiammabilità UL94 e analizzando il comportamento alla combustione con l'utilizzo del cono calorimetro. Per completezza sono state analizzate anche le proprietà termiche dei tessuti trattati, attraverso l'analisi termogravimetrica per valutarne la degradazione.

1. Storia dei tessuti con proprietà di ritardo alla fiamma.

La storia dei tessuti con proprietà di ritardo alla fiamma può essere suddivisa in tre periodi a partire dal 1950. [1] - [2]

Il primo periodo che va dal 1950 al 1980 è definito come: “Periodo dell’oro”, infatti, è da riferirsi proprio a questi anni lo sviluppo dell’utilizzo dei ritardanti alla fiamma anche ad uso civile. Si pensi, ad esempio, alla seconda guerra mondiale dove la protezione dei soldati diventata di primaria importanza, fu uno stimolo per la ricerca di nuovi ritardanti. La sicurezza della persona, in questi anni, acquisì maggior rilievo, tanto da diventare argomento di legislazione. L’Inghilterra prima, nel 1967, gli Stati Uniti dopo, nel 1971 promulgarono una legge in cui era richiesto che i pigiami dei bambini dovessero avere un livello minimo di infiammabilità per ridurre il pericolo in caso di incendio. [3] Sono da riferirsi al 1950 i primi brevetti che definiscono la chimica di alcuni trattamenti sul cotone, durevoli nel tempo basati su composti organici contenenti fosforo, incentrati sul legame tra il sale di idrossimetilfosfonio e N-alchil sostituito da fosfonopropionammide. Un altro impulso fu dato dall’industria che oltre a focalizzare la sua attenzione sulla ricerca e definizione di nuovi ritardanti alla fiamma, promosse lo sviluppo di fibre intrinsecamente ritardanti e resistenti al calore, spesso basate su polimeri con struttura aromatica. Nel 1960 Du Pont produsse per la prima volta il Nomex poli (meta-aramidi) utilizzato, per esempio, nei filtri per gas caldi; fu seguito nel 1970 dal kevlar poli (para-aramidi), sempre prodotto dalla Du Pont, queste ultime sono fibre che presentano un’elevata tenacità e una resistenza al calore superiore.

Un ulteriore sviluppo delle fibre sintetiche con un’elevata resistenza al fuoco si ebbe negli Stati Uniti nel 1970 con il primo uomo sulla Luna, questo perché fino all’incidente dell’Apollo 11 con il conseguente incendio, l’atmosfera all’interno della navicella era ossigeno al 100%, a seguito di questo, si è passato a livelli di ossigeno più simili all’ambiente e la Nasa a partire dal 1971, specificò l’utilizzo esclusivo del Nomex per la tuta degli astronauti.

Questo periodo vide anche lo sviluppo di specie contenenti fosforo come candidati per nuovi ritardanti alla fiamma, ed è proprio durante questi anni che ricercatori come Ed Weil svilupparono e brevettarono la chimica su cui si basano un gran numero di prodotti commerciali. Alla luce di quanto detto, questo fu senza ogni dubbio un momento in cui l’interesse dell’industria da una parte e la ricerca di una maggior sicurezza della persona in caso d’incendio dall’altra, contribuirono a una fase di grande sviluppo in campo chimico, industriale e commerciale di nuovi ritardanti alla fiamma. Fase destinata però a finire quando nel 1977 uno dei più efficienti ritardanti, il tris (2,3 dibromopropil) fosfato fallì i test chimici. Questo ritardante, come in seguito altri, mostrò un comportamento cancerogeno. Parallelamente l’industria, in questi anni, promosse la ricerca per arrivare a produrre fibre intrinsecamente ritardanti; diverse vie sono state seguite per creare varianti delle convenzionali fibre [4] ma poche tra queste hanno superato il test sul tempo di combustione e sono utilizzate ancora oggi, vedi Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Fibre ritardanti alla fiamma

Substrato	Durabilità	Formula generica
Cellulosa (cotone, viscosa)	Non-durevole	Fosfato di ammonio e miscele con altri Sali, bromuro di ammonio e solfonato di ammonio polifosfato, fosfato Organofosforici, Sali organici contenenti azoto.
	Durevole	Sale Tetrakis (idrossimetil) fosfonio (Proban [®]) (THPX), N0-dimetilol dialchil fosfonopropionammide e derivati (Pyrovatex [®] .)
Rivestimento (applicabile alla maggior parte di substrati tessili)		Halo-organici ossido d'antimonio III (ATO) formulazioni (e.g. decaBDE/HBCD) sistemi intumescenti per rivestimenti superficiali (durabilità è relativa al sistema scelto.)
Lana	Durevole al lavaggio a secco	Complessi di esafloruro di zirconio e titanio, Anidride Tetrabromoftalica (TBPA)
Poliestere	Durevole	Organofosfati ciclici (applicati con termofissazione.)
Poliammide	Durevole	Policondensati contenenti N e S tipicamente basati su formulazioni di formaldeide
Acrilico	Durevole	Rivestimenti superficiali basati su formulazioni alogene.

Tra queste fibre riportate in Tabella 1, soltanto la viscosa e le fibre modacriliche, hanno la proprietà di formare durante la combustione uno strato carbonioso che ritarda la propagazione della fiamma. Le prime presentano la possibilità di essere utilizzate in applicazioni molto simili a quelle del cotone ritardato, con il vantaggio di poter essere addizionate ad altre fibre con le stesse proprietà come per esempio le fibre aramidiche; le modacriliche, invece, presentano un costo elevato rispetto alle normali fibre sintetiche difficile da giustificare. Per quanto riguarda invece, le fibre di polipropilene e poliesteri, queste durante la combustione non sono in grado di formare lo strato carbonioso, ma il ritardo alla fiamma è garantito o dal gocciolamento seguito dall'autoestinzione delle fibre stesse o dall'introduzione di una fase gassosa ritardante.

Negli anni compresi tra il 1980 e il 2000, furono registrati pochi progressi, infatti, dopo trent'anni di ricerche scientifiche incontrollate molti ritardanti di fiamma mostrarono, durante i test, grossi rischi per la salute, sviluppando comportamenti cancerogeni, e problemi di impatto ambientale con la possibilità di rilasciare diossina durante lo smaltimento.

Questa fu solo una battuta d'arresto, la ricerca di nuovi ritardanti alla fiamma proseguì, spinta anche da nuove norme. L'Inghilterra sancì nel 1980 e successivamente nel 1983, l'obbligo che tutti i tessuti di rivestimento degli arredamenti dovessero resistere alla fiamma di una sigaretta, questo, promosse lo sviluppo di rivestimenti superficiali ritardanti alla fiamma, con

il principale vantaggio di poterli applicare su qualunque tipo di tessuto. Si assistette, quindi, a un aumento del bisogno di ritardanti per rivestimenti barriera nei tessuti ma anche a una ricerca di promotori della formazione dello strato carbonioso durante la combustione, da qui nacque l'interesse per l'applicazione di agenti intumescenti nel tessile.

Dal 2000 a oggi diverse aree hanno avuto uno sviluppo significativo.

Si è cercato con diversi tentativi di formulare ritardanti più sostenibili da un punto di vista ambientale, con l'obiettivo principale di sostituire due dei maggiori ritardanti alla fiamma Proban e Pyrovatex. Il problema primario da risolvere è relativo al rilascio di formaldeide.

Per questo motivo sono stati stabiliti dei requisiti a cui ciascun ritardante alla fiamma deve rispondere:

- deve avere equivalente o maggiore facilità nell'applicazione;
- non rilasciare formaldeide;
- avere medesime proprietà in termini di durabilità;
- avere costi comparabili;
- avere impatto ambientale e tossicologico non superiore.

Un altro grande cambiamento è rappresentato dalla necessità di sviluppare rivestimenti superficiali privi di alogeni (rivestimenti a base fosforo) al fine di rimuovere il non ecologico decabromodifenil etere e l'esabromociclododecano entrambi usati in combinazione con l'ossido III di antimonio.

Un altro aspetto tenuto in maggior considerazione è la valutazione del rischio ambientale di ritardanti alla fiamma per tessuti, con particolare attenzione alle specie contenenti Bromo.

Uno dei maggiori problemi che l'industria chimica ha dovuto affrontare negli ultimi 15 anni è cercare di eliminare quei ritardanti che hanno evidenziato un livello inaccettabile per quanto riguarda il rischio ambientale. Un vasto studio su sedici dei più comuni ritardanti alla fiamma è stato condotto dall'US National Academy of Science nel 2000, ma il dibattito è ancora aperto. In breve sono stati presi in esame tutti gli alogeni, in particolare quelli contenenti Bromo, mentre alcuni come il penta e l'ottobromodifenilettere sono stati vietati, altri come il decabromodifenilettere e il tetrabromobisfenolo A sono stati sottoposti a una valutazione di rischio e in conclusione considerati sicuri. Per l'esabromododecano è stato accertato un certo grado di tossicità, nessun rischio per chi viene a contatto direttamente con il prodotto finito ma possibili rischi per il personale esposto durante il processo di lavorazione.

I tentativi di sostituire i ritardanti alla fiamma contenenti Bromo permangono così come continua il lavoro per trovarne un'alternativa, nel 2009 infatti, l'US Environmental Protection Agency (EPA) ha annunciato l'accordo per eliminare gradualmente la produzione, vendita e importazione di decabromodifenilettere.

1.1 Impatto economico-ambientale

Per analizzare l'impatto economico-ambientale bisogna partire dal numero elevato d'incendi che si verificano annualmente e dalla diretta conseguenza in termini di mortalità e costi. Basti pensare che all'inizio del ventunesimo secolo la Terra contasse 6.300.000.000 abitanti, annualmente in media si sono registrati tra i 7.000.000 e gli 8.000.000 d'incendi di questi circa 75.000 mortali e tra i 500.000 e gli 800.000 con feriti gravi. [5] Un dato ancora più preoccupante è che circa il 30% degli incendi avvengono in abitazioni domestiche e circa l'80% di questi ha conseguenze mortali sulle persone coinvolte. Molte volte la causa principale è il comportamento scorretto da parte dell'uomo: il mozzicone della sigaretta non spento con attenzione, una candela lasciata accesa, il malfunzionamento di una stufa a gas possono scatenare un incendio, che unito all'eventuale presenza di tappezzerie piuttosto che elementi di arredo imbottiti, può assumere dimensioni ingenti con conseguenze, come si è visto, gravi.

La conseguenza diretta di tutto ciò è data dall’impatto economico che si ha nella società, Figura 1.1, ripartito tra il costo per cercare di prevenire e contenere, una volta sviluppato, l’incendio e il costo relativo ai danni ed eventualmente ai feriti, provocati. Si pensi che gli incendi nelle abitazioni domestiche siano la prima causa di morte nelle famiglie americane, con 300 vittime, 500 feriti gravi e 1,6 bilioni di danni.

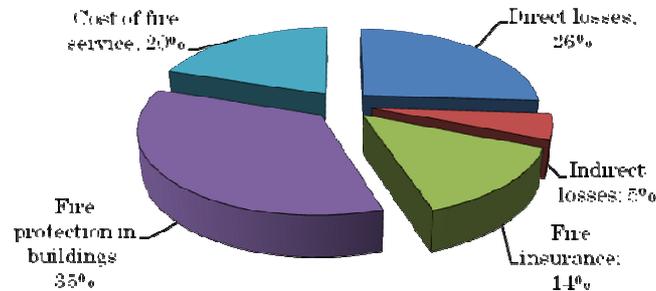


Figura 1.1 Ripartizione dei costi dovuti a un incendio

Oltre ai danni causati dalle fiamme di un incendio, un fattore da non tralasciare è l’effetto del fumo che si sprigiona durante la combustione. La quantità e la tossicità dei fumi rilasciati sono fattori aggravanti, possono, infatti, se inalati causare gravi conseguenze come la perdita di conoscenza, limitare la capacità di reagire fino alla morte per asfissia. Per questo durante le prove di combustione effettuate in laboratorio, oltre alla velocità di propagazione della fiamma e al tempo di innesco si valuta anche la quantità dei fumi rilasciati.

1.2 Il ruolo dei ritardanti alla fiamma

[1] Il processo di combustione poiché molto complesso, può essere così schematizzato, Figura 1.

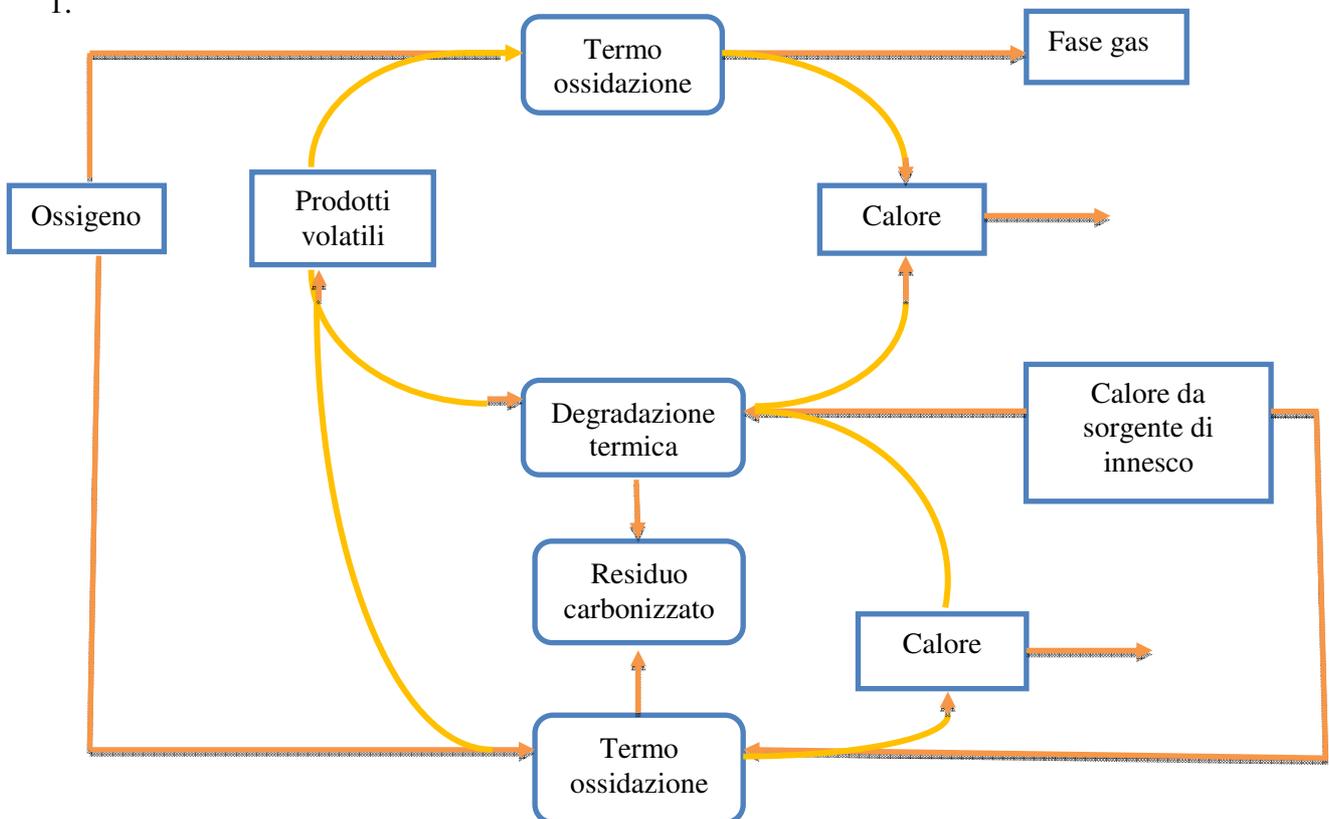


Figura 1.2: ciclo di combustione

I ritardanti alla fiamma nel ciclo di combustione, possono agire, nella fase condensata o direttamente sulla fiamma e il loro meccanismo d'azione può essere chimico o fisico, in base a ciò si possono classificare come:

- ✓ Ritardanti con effetto termico-endotermico,
- ✓ Ritardanti con effetto barriera
- ✓ Ritardanti che inibiscono la fiamma
- ✓ Ritardanti che promuovono la formazione dello strato carbonioso
- ✓ Intumescenti
- ✓ Ritardanti che promuovono o evitano il gocciolamento.

1.2.1 Ritardanti con effetto termico-endotermico.

Additivi come l'argilla, il talco, la silice o il magnesio rappresentano materiali non combustibili che devono essere riscaldati per portare la parte combustibile della massa alla temperatura di accensione. Questa modalità d'azione richiede grandi quantità di carica e risulta particolarmente efficace negli elastomeri, che riescono a tollerare questi livelli di concentrazione senza compromettere le proprietà meccaniche. Altri additivi come l'idrossido di alluminio ATH (che inizia a rilasciare acqua intorno ai 200°C) o il di-idrossido di magnesio MDH (che rilascia acqua intorno ai 300°C) decompongono con assorbimento di calore, decomposizione endotermica, l'acqua rilasciata, infatti, assorbe il calore irradiato dalla fiamma e nel decomporsi non rilasciano vapori infiammabili.

1.2.2 Effetto barriera

S'ipotizza come un meccanismo di ritardo alla fiamma, per i sistemi alogeni e alogeni-antimonio, la presenza di uno strato di gas non combustibile sulla superficie del polimero esposta al fuoco, escludendo l'ossigeno. In alcuni casi la superficie esposta al fuoco, risulta impoverita di ossigeno a tale punto da assumere che la pirolisi del polimero sia anaerobica e che la fase di ossidazione abbia luogo nella zona della fiamma. Alcuni studi hanno evidenziato la non completa veridicità di questa teoria, mostrando una maggior ossidazione superficiale, dovuta a uno strato di aria tra la superficie e la fiamma, nel caso del polipropilene.

Un altro modo d'azione fisica è la formazione di una barriera che trasferisce calore. In particolare, alcuni polimeri che hanno ossigeno o azoto nelle catene, in presenza di ritardanti alla fiamma, per esempio, contenenti fosforo, mostrano la tendenza a formare in superficie uno strato carbonioso che protegge il materiale sottostante. La formazione di questo strato è spesso una reazione endotermica e il rilascio di acqua è un contributo aggiuntivo all'estinzione della fiamma. Lo strato carbonioso per essere efficace deve essere coerente e continuo sulla superficie, la presenza di vuoti o cricche lo rende inefficace come barriera. Può essere definito strato "turbo statico" quando è composto dalla fase amorfa del carbon black (nerofumo), che fondendo ad alta temperatura mantiene lo strato flessibile e fluido e da zone ricche di grafite che proteggono il materiale dall'ossidazione. I ritardanti alla fiamma contenenti fosforo possono inoltre rivestire la superficie del polimero con acido fosforico e polifosforico. Ciò è molto importante nei sistemi intumescenti, dove additivi tipici come polifosfato di ammonio possono dare per reazione l'acido polifosforico che ricopre lo strato, agendo come barriera alla diffusione di ossigeno verso la superficie o alla diffusione di combustibile verso la fiamma.

Altre categorie di materiali con effetto barriera sono:

- ✓ I materiali silicei: il gel di silice ad esempio, migliora l'azione di ritardo alla fiamma promuovendo la formazione di una barriera silicea e modificando la viscosità del polimero fuso, i siliconi, invece sono utilizzati come adiuvanti ad esempio il fenil-metil-silossano, nei componenti epossidici e nel policarbonato.
- ✓ I borati: in combinazione con ATH o altri additivi minerali solidi (borati di zinco), possono formare una massa sinterizzata che agisce da barriera al fuoco. L'acido borico nel cotone se esposto alla fiamma rilascia acqua, reazione endotermica, e forma uno strato protettivo vetroso, così come il borato di sodio (borax), che possiede una lunga storia come ritardante alla fiamma nella cellulosa, per la formazione di un rivestimento vetroso che può essere espanso attraverso il rilascio di vapore acqueo.
- ✓ Argille: come la montmorillonite formata da lamelle sovrapposte di 1 nm di spessore che agiscono formando una barriera di protezione superficiale al polimero che brucia, riducendo la quantità e la velocità di calore svolto. Le argille, generalmente, agiscono sempre in combinazione con altri ritardanti alla fiamma.

1.2.3 Inibizione della fiamma

La formazione di una fiamma è il risultato di una serie di reazioni di ossidazione, dove l'ossigeno atmosferico O_2 reagisce con il radicale dell'atomo d'idrogeno $H\bullet$ per formare un atomo di ossigeno O e un radicale idrossido $OH\bullet$, specie molto reattiva. L'atomo O può attaccare una molecola d'idrogeno oppure un legame C-H e dare un radicale OH e un atomo d'idrogeno o un radicale di carbonio, con un'ulteriore ramificazione.

Per inibire la fiamma, quindi, bisognerebbe limitare la quantità di ossigeno ad esempio attraverso una barriera, ma ciò risulta complicato poiché l'ossigeno atmosferico è sempre presente in quantità sufficiente da alimentare la fiamma. Un'alternativa, quindi, potrebbe essere quella di far ricombinare i radicali $H\bullet$ per dare H_2 , specie meno reattiva, ad esempio facendoli reagire con acido bromidrico (HBr) in modo da ottenere H_2 e $Br\bullet$ radicale. L'atomo di $H\bullet$ può reagire anche con il tribromide o triclorige di antimonio per dare $SbBr_2\bullet$ o $SbCl_2\bullet$ che a loro volta possono reagire con $H\bullet$ per dare $SbBr$ e $SbCl$. Oltre l'antimonio e gli alogeni altre specie che inibiscono la fiamma nella fase vapore sono a base fosforo, come per esempio il dimetil-metil-fosfonato e il trifenil fosfato, essi agiscono analogamente agli alogeni. Molti altri ritardanti alla fiamma a base fosforo, non intervengono direttamente nella zona della fiamma, ma piuttosto nella fase condensata promuovendo, come già visto nel paragrafo precedente, la formazione di una barriera.

1.2.4 Formazione dello strato carbonioso.

Polimeri come poliimmidi e poliammidi, se portati alla temperatura di combustione, in presenza di aria, formano sulla superficie uno strato carbonioso. Questo comportamento intrinsecamente ritardante alla fiamma è giustificato dalla formazione di questo strato di materiale carbonioso che limita il calore di combustione e svolge una funzione di barriera a protezione del materiale sottostante. Nei polimeri che contengono ossigeno, la formazione dello strato carbonioso è accompagnata da rilascio di acqua o nel caso del policarbonato rilascio di anidride carbonica.

Una classe importante di polimeri, come poliesteri e poliammidi, che contengono ossigeno e azoto, possono formare lo strato carbonioso se opportunamente additivati con sostanze in grado di generare acidi poco volatili. Gli acidi ideali per catalizzare lo strato sono l'acido fosforico e polifosforico che sostanzialmente sono non volatili. Poiché gli acidi di solito non sono adatti come additivi nei polimeri, si utilizzano esteri e sali che provengono dalla decomposizione dell'acido fosforico, ad esempio fosfato di ammonio, solubile in acqua, oppure fosfato di melammina. La formazione dello strato carbonioso

dipende dal tipo di reticolazione, per esempio, una reticolazione che contiene gruppi aromatici, ne favorisce la formazione, i gruppi alifatici invece, decompongono facilmente. Le poliolefine, i polimeri stirenici, che contengono basse quantità di ossigeno e azoto tendono a pirolizzare e a non formare lo strato carbonioso se esposti alla fiamma, è necessario, quindi, additarli in modo appropriato, anche in questo caso con composti a base fosforo.

1.2.5 Comportamento intumescente

Per molto tempo questo metodo è stato considerato il migliore per formare il classico strato carbonioso a protezione del materiale sottostante. La classica formulazione prevede: come precursore il pentaeritritolo o il tris(2-idrossietil)-isocianurato, un catalizzatore come il polifosfato d'ammonio e un buon agente schiumogeno per produrre bolle e favorire l'espansione del polimero fuso. Altri additivi come le zeoliti, il talco o il biossido di titanio possono migliorare le prestazioni del suddetto sistema sia cataliticamente sia formando uno strato vetroso inorganico.

1.2.6 Gocciolamento

Alcuni polimeri se esposti alla fiamma diretta possono dare come fenomeno il gocciolamento.

Il test utilizzato per studiare questo comportamento è l'UL 94, mediante il quale si valuta oltre il tempo di combustione del provino, l'eventuale caduta di gocce di materiale incandescente con l'accensione dello strato sottostante di cotone (causa di propagazione delle fiamme).

I materiali sono classificati:

- ✓ V0: il tempo di combustione dopo l'applicazione della fiamma non supera i 10 secondi e non si ha gocciolamento di particelle infiammate;
- ✓ V1: il tempo di combustione dopo l'applicazione della fiamma non supera i 30 secondi e non si ha gocciolamento di particelle infiammate;
- ✓ V2: il tempo di combustione dopo l'applicazione della fiamma non supera i 30 secondi ed è permesso che alcune gocce infiammate incendino il cotone idrofilo sottostante.

Nello studio pubblicato nel 2012 da Dow, dei ricercatori hanno osservato il comportamento di otto polimeri che bruciano alle condizioni imposte dalla prova UL 94 e hanno stabilito, in base al loro comportamento due modi di gocciolamento. Nel primo modo le gocce sono piccole e il tempo del fenomeno è ridotto, ciò è dovuto a una scissione casuale delle catene, mentre nel secondo caso le gocce sono irregolari, grandi e il tempo è più lungo.

1.3 Infiammabilità dei tessuti

[7]Esiste una grande varietà di tessuti impiegati in vari settori dall'abbigliamento alla tappezzeria ed è proprio a causa di questa pluralità di fibre che l'infiammabilità cambia in modo radicale, dalle fibre in cellulosa altamente infiammabili alle comuni sintetiche a quelle intrinsecamente ritardanti alla fiamma.

Volendo schematizzare l'azione dei ritardanti alla fiamma, si può classificare come:

- ✓ Inibitori della fiamma: sistemi alogeno e alogeno-antimonio;
- ✓ Formatori dello strato carbonioso come barriera: sistemi a base boro e fosforo;
- ✓ Reazione endotermica: idrossidi metallici.

Alcuni componenti aggiunti ai tessuti come i coloranti possono avere effetti dannosi sul ritardo alla fiamma, per esempio nelle fibre in poliestere aumentano la velocità di propagazione della fiamma del circa 100%.

1.3.1 Trattamenti non durevoli

Si definiscono trattamenti ritardanti alla fiamma non durevoli, quei trattamenti che non resistono al lavaggio di solventi non acquosi, si utilizzano per dispositivi monouso come quelli medicali, possono venir applicati anche a tendaggi o divise da lavoro ma vanno riapplicati dopo ogni lavaggio. Questi trattamenti sono applicati alle fibre, partendo da soluzioni acquose, per mezzo del padder, dove il tessuto è fatto passare attraverso due rulli corotanti che lo impregnano per pressione, oppure per spruzzatura.

L'obiettivo è quello di ottenere non soltanto un rivestimento superficiale, ma di riuscire a penetrare all'interno della trama del tessuto per ottenere un risultato migliore.

Il fosfato d'ammonio è largamente utilizzato come ritardante, è solubile in acqua, ha un basso peso molecolare e ha il vantaggio di non cristallizzare subito.

In combinazione con il fosfato di ammonio è possibile utilizzare anche il bromuro di ammonio per ottenere un'azione ritardante alla fiamma nella fase vapore, particolarmente d'aiuto quando il tessuto da trattare è sintetico. Un'efficienza maggiore si ottiene con la combinazione fosforo-zolfo.

L'ammonio polifosfato invece, presenta un peso molecolare maggiore ed è insolubile in acqua, è disponibile sotto forma di polvere e va sospeso in soluzione o in uno slurry, di solito con un legante acrilico e per migliorarne la resistenza in acqua con una resina melamina-formaldeide. Questo trattamento di solito viene applicato sui tendaggi, tappezzeria, tappeti e come rivestimento intumescente.

1.3.2 Trattamenti semidurevoli

Questi trattamenti resistono in immersione ma solo a pochi lavaggi domestici, un tipico test è il BS 5852, dove il tessuto è immerso per 30 minuti in acqua a 40°C.

Esistono, tuttavia dei trattamenti semidurevoli, che reagiscono con la cellulosa e perdono la loro efficacia con detergenti alcalini. Scaldando la cellulosa, infatti, con acido fosforico o solfato d'ammonio alla temperatura di evaporazione dell'acqua, attraverso la fosforilizzazione si produrrà fosfato di cellulosa, il tessuto si indebolirà perdendo alcune delle sue proprietà come la resistenza allo strappo o cambiando colore; regolando l'acidità è possibile limitare il danno.

Numerosi studi sono stati svolti e da questi si è scoperto che applicando l'urea con l'acido fosforico o il sale di ammonio, la fosforilizzazione procede più lentamente, il tessuto non scolorisce e si ottiene un buon ritardo alla fiamma.

I trattamenti semidurevoli non resistono al lavaggio con detergenti alcalini che distruggono il ritardo alla fiamma causando in parte lo sfaldamento dei fosfati dalla cellulosa e in parte lo scambio ionico dei cationi sodio. La struttura della cellulosa così ottenuta, è solo parzialmente ritardante alla fiamma perché il rilascio effettivo di acido fosforico/polifosforico durante la combustione, necessario per la formazione dello strato carbonioso, in parte viene neutralizzato dal sale di sodio. Ulteriori miglioramenti si sono ottenuti, utilizzando al posto dell'acido fosforico, l'acido fosfonico del tipo $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$. Si ottiene quindi, un trattamento con un minor scambio di ioni sodio e una tendenza a catturare ioni calcio, un esempio è la cianoguanidina, sale dell'acido metafosfonico. Una maggior efficienza in termini di ritardo alla fiamma è possibile ottenerla con la combinazione acido borico e urea.

Il fosfato di guanidina Flammetin® FMB, è solubile in acqua applicabile attraverso il padder, il tessuto trattato, successivamente è asciugato a 150°C per 5 minuti.

Pyrovatim® PBS, è un ritardante alla fiamma semidurevole a base fosforo e può essere utilizzato anche nei trattamenti non durevoli, il tessuto trattato deve essere scaldato a 160°C per 160 secondi o a 170°C per 90 secondi secondo una procedura opportunamente studiata, è adatto per il trattamento di tappeti e tappezzeria.

Un altro approccio ai rivestimenti semidurevoli è quello che prevede un rivestimento successivo, ad esempio nel caso del cotone si può utilizzare polifosfato di ammonio e successivamente, un additivo che promuova la formazione dello strato carbonioso. Se è necessaria, una maggior resistenza all'acqua calda è possibile utilizzare Clariant Exolit ® AP 462.

Da un punto di vista dell'impatto ambientale, questi trattamenti sono definiti non inquinanti, vanno infatti, a sostituire l'uso del decabromodifenil etere.

I rivestimenti a base fosforo sono utilizzati anche per conferire al tessuto comportamento intumescente, in grado di formare una barriera che lo protegge quando esposto alla fiamma; è stato dimostrato come quelli a base di ammonio polifosfato siano in grado di penetrare anche all'interno del tessuto. I tappeti, per esempio, sono trattati con uno strato intumescente per migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma, una formulazione classica prevede polifosfato di ammonio pentaeritritol e melammina.

1.3.3 Trattamenti durevoli

Il sale tetrachis-idrossimetil-fosfonio (THPX) è il prodotto commerciale con sessant'anni di storia, ancora oggi oggetto di studio. Questo trattamento è stato in origine sviluppato dall'Albright & Wilson in Inghilterra con un progetto parallelo alla Hooker Chemical a New York e da numerose ricerche condotte al Department of Agriculture a New Orleans. Il processo prende il nome di Proban (Rhodia, Solvay Division). La chimica si basa su un prodotto di reazione ottenuto aggiungendo formaldeide a una fosfina in presenza di un acido, di solito idrocloridrico o solforico.

In principio, il processo prevedeva di far reagire il THPC o il THPS con l'urea e dopo aver stabilizzato il pH della soluzione tra 5 e 8, si procedeva al trattamento delle fibre di cotone. Numerosi studi hanno portato a modificare la procedura come segue: le fibre una volta impregnate e asciugate sono esposte ad ammoniaca gassosa in un'apposita camera, nella quale si conclude il trattamento del tessuto. A questo punto il rivestimento è costituito da un reticolo di N-CH₂-P, dove il fosforo si trova nel più basso stato di ossidazione (organofosfina). Il fosforo per ossidarsi in un ossido fosfina stabile può essere esposto all'aria oppure può essere trattato con un perossido d'idrogeno per accelerare la reazione. Il risultato finale è che all'interno del reticolo non ci sono legami adiacenti idrolizzabili e il fosforo si trova interamente in una struttura molto stabile, questo conferisce al tessuto una resistenza ai detergenti alcalini di circa 100 lavaggi industriali. Trova applicazione in svariati settori, da quello militare all'ospedaliero in virtù anche dell'effetto antimicrobico che conferisce al tessuto.

Le fibre di cotone, inoltre, trattate con il THPX, se esposte alla fiamma carbonizzano non alimentando, quindi, la combustione.

Il Pyrovatex ®, nome commerciale del N-metilol-dimetil-fosfonpropionammide, è un altro trattamento durevole che può essere effettuato sulle fibre in cotone, è solubile in acqua ed è incline a dare reazioni di condensazioni con rilascio di formaldeide, rilascio, che deve essere minimizzato.

Il Pyrovatex ha la capacità di reagire con la cellulosa e di produrre legami amminici attraverso una catalisi di un acido, tuttavia la fosfonpropionammide risulta debolmente legata al cotone, per questo viene utilizzata nel processo anche una resina amminica. Sono stati condotti numerosi studi per migliorare questo trattamento al fine di ridurre la quantità di formaldeide, un composto simile al Pyrovatex ® è Aflammit KWB, che permette di ottenere un prodotto

più puro e di minimizzare l'inquinamento dell'acqua e allo stesso tempo di ridurre il livello di catalisi dell'acido fosforico e la temperatura di trattamento. Un problema mostrato dal ritardante alla fiamma N metilol-dialchil fosfonpropionammide sul cotone è la formazione di catrame in stufa, questo si può ovviare riducendo la temperatura di trattamento, filtrando le specie volatili e riducendo la circolazione d'aria nella stufa.

Altri trattamenti durevoli sono Fyroltex ® HP sempre a base fosforo resistente a circa 25 lavaggi domestici e con il vantaggio di sviluppare meno formaldeide; Noflan® composto a base di sale d'ammonio, acido metil fosfonoammidico e clorato d'ammonio, è solubile in acqua e in grado di resistere a più lavaggi e si può utilizzare sia sul cotone 100% che sul misto cotone-poliestere. Un nuovo trattamento è stato introdotto da Preached e Clariant, si tratta di una soluzione acquosa applicata al tessuto, Perkoflam ECO, che poi è asciugato e scaldato in modo da ottenere legami forti covalenti con il fosforo così che il rivestimento sia resistente sia all'acqua che alla fiamma.

1.4 Fibre intrinsecamente ritardate alla fiamma

[7]Esistono fibre che si definiscono intrinsecamente ritardate alla fiamma:

- ✓ Rayon: l'uso del fosforo come additivo della viscosa è stato sviluppato da Sandoz a Lenzing AG. Il composto utilizzato ha la seguente formula, Figura 1.3.

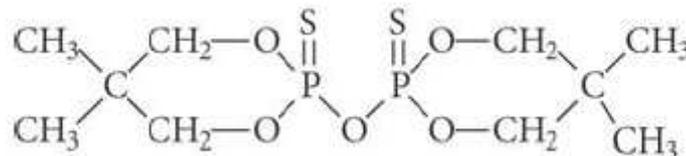


Figura 1.3

Mostra resistenza al lavaggio, anche in presenza, di detergenti alcalini, buone proprietà di ritardo alla fiamma, questo grazie all'ingombro degli anelli aromatici e all'effetto trascurabile degli atomi di zolfo. Recenti studi hanno dimostrato come aggiungendo caolino o talco al composto, sia possibile migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma;

- ✓ PET: il poliestere che incorpora nelle sue fibre fosfina commercialmente prende il nome di Trevira ® CS, questo tessuto non soltanto presenta una resistenza alla fiamma intrinseca ma anche buona stabilità dimensionale, buona resistenza all'usura e facilità nella colorazione.
Si può concludere, in definitiva, che presenta proprietà migliori del PET trattato, per questo trova largo utilizzo negli hotel, nelle forniture d'ufficio, nei trasporti pubblici e nelle applicazioni industriali.
- ✓ Poliammidi, aramidi: il successo delle poliammidi, intese come fibre ritardanti alla fiamma, sono le aramidi, ad esempio il Nomex® o il Kevlar® prodotti dalla DuPont's. Il Nomex viene utilizzato ad esempio, nelle divise dei vigili del fuoco o dei militari, se combinato con il Kevlar permette di ottenere oltre che elevate prestazioni termiche e al fuoco, comfort e un'ottima resistenza all'abrasione. Il Kevlar è la fibra più resistente al fuoco delle aramidi, è utilizzata negli indumenti protettivi dei militari e nei veicoli.
- ✓ Poliimmidi: fibre di poliimmidi termoplastiche amorfe Ultem® e Extem® trovano utilizzo in applicazioni come tessuto non tessuto o nei compositi plastici.
- ✓ Fibre melamminiche: Basofil® è una fibra melamminica, chimicamente si ha una reazione tra formaldeide e ammina che può essere sostituita anche con un'altra

sostanza in grado di reagire con la formaldeide, trova utilizzo ad esempio nei sedili degli aerei, indumenti protettivi e isolamento automobilistico.

- ✓ Fibre modacriliche: fibre Saran, tipicamente sono copolimeri di clorato di vinile, diclorato di vinilidene e acrilonitrile, sono commercialmente disponibili e utilizzate ad esempio nella tappezzeria, sedie da scrivania e arredamento da giardino.

2. Nanotecnologie per il ritardo alla fiamma

Negli ultimi vent'anni le nanotecnologie hanno attirato l'attenzione sia dell'industria sia del mondo della ricerca, in conseguenza degli ottimi risultati ottenuti in diversi campi impiegando oggetti di dimensioni nano. Nel caso specifico dei tessuti sono state definite diverse strategie per migliorare e aumentare le proprietà finali. In particolare nel campo del ritardo alla fiamma i tre approcci che hanno dato i migliori risultati sono:

- la nanostrutturazione delle fibre sintetiche;
- l'introduzione di nanoparticelle nei tradizionali rivestimenti superficiali;
- la deposizione di nano rivestimenti.

Si andrà a discutere quindi, qui di seguito, le tecniche innovative utilizzate per conferire proprietà di ritardo alla fiamma ai tessuti dall'assorbimento di nanoparticelle al layer by layer, dal metodo sol gel all'utilizzo del plasma fino all'impiego, recente, di biomacromolecole come proteine e acido deossiribonucleico che hanno mostrato inaspettate proprietà di ritardo alla fiamma se depositate su substrati di cotone.

2.1 Tecniche per ottenere tessuti con proprietà di ritardo alla fiamma

Gli sforzi in ambito di ricerca scientifica, oggi, si concentrano sullo sviluppo di tecniche che permettono di modificare superficialmente i tessuti, cambiando o conferendo determinate proprietà, e sul tipo di rivestimento organico, inorganico o ibrido organico-inorganico da applicare in modo da ampliare l'utilizzo stesso a qualsiasi tipo di fibra. [8]

✓ Rivestimento da adsorbimento di nanoparticelle, Figura 2.1:

rappresenta il metodo più semplice per ottenere una modifica superficiale del tessuto, semplicemente immergendolo in una sospensione acquosa contenente nanoparticelle in modo da promuoverne il loro adsorbimento sulla superficie. Tale metodologia riproduce su piccola scala il processo industriale di finissaggio.

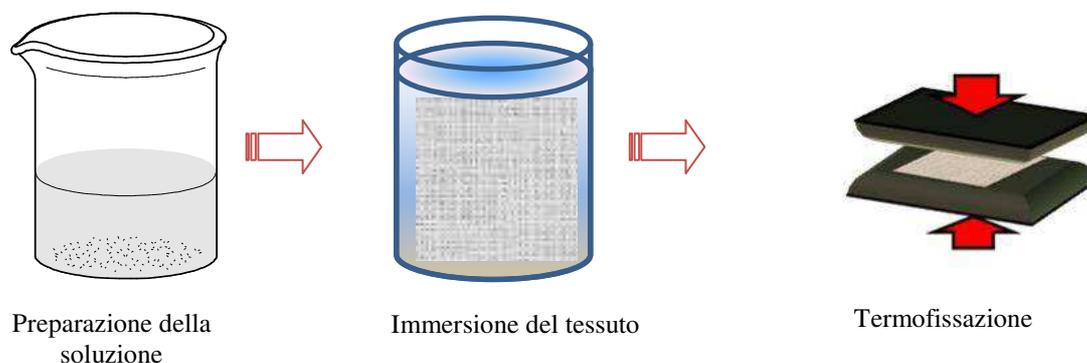


Figura 2.1: processo di finissaggio

I parametri tenuti in considerazione per ottimizzare il processo sono: la concentrazione delle nanoparticelle disperse, il pH della sospensione, il tempo di immersione del tessuto nella soluzione e la tecnica di termofissazione utilizzata dopo l'impregnazione. Il rivestimento così ottenuto, agisce come barriera termica sulla superficie del tessuto, proteggendo il materiale sottostante favorendo la formazione di uno strato carbonioso o inibendo la produzione di specie volatili che potrebbero alimentare la fiamma. Un tipico esempio è la cellulosa, componente principale del cotone, dove la barriera termica può promuovere la deidratazione della cellulosa stessa, con la conseguente formazione dello strato carbonioso e inibire la depolimerizzazione attraverso la produzione di specie volatili come il levoglucosano e derivati del furano. Questo metodo è stato applicato con successo sia a fibre naturali sia a

fibre sintetiche utilizzando diverse nanoparticelle, ed è stato dimostrato che il tempo d'immersione ottimale varia in funzione della carica utilizzata; il cotone per esempio ha mostrato il miglior comportamento di ritardo alla fiamma se caricato: con silice per un tempo d'immersione di 30 minuti e con idrotalcite con un'immersione per 60 minuti.

✓ Metodo sol-gel:

è un metodo relativamente nuovo nel campo del tessile, utilizzato per conferire oltre che proprietà di ritardo alla fiamma anche stabilità termica, idrofobicità e antistaticità. Attraverso questa tecnica è possibile ottenere un rivestimento omogeneo direttamente sui tessuti e negli ultimi anni ha mostrato un notevole potenziale per quanto riguarda la sintesi di nuovi materiali con un elevato grado di omogeneità a livello molecolare e con ottime proprietà fisico-chimiche. Il processo coinvolge due reazioni: una d'idrolisi e una di condensazione a temperatura ambiente, che da alcossidi metallici portano alla formazione di un rivestimento inorganico o ibrido organico-inorganico. I parametri di processo che vanno considerati sono: la natura del precursore, il pH della soluzione, la temperatura, il tempo di reazione e la presenza di co-solventi; la combinazione di queste variabili determina la struttura e la morfologia del reticolo. Il metodo sol gel è stato utilizzato nel campo tessile per conferire proprietà multifunzionali in particolare per ottenere protezione antimicrobica e alle radiazioni UV, immobilizzazione di biomolecole e proprietà fotocatalitiche. Nonostante questo processo sia conosciuto già dagli anni 50', solo recentemente ha visto la sua applicazione per ottenere proprietà di ritardo alla fiamma; è stato dimostrato, infatti, che l'architettura ibrida che deriva dal metodo sol gel è in grado di proteggere la superficie del polimero esercitando una barriera termica che impedisce il trasferimento di calore e ossigeno ostacolando la formazione di specie volatili, che alimenterebbero ulteriormente la degradazione, favorendo quindi la formazione di uno strato carbonioso.

In considerazione del ridotto spessore dei tessuti, il rivestimento depositato esercita un effetto barriera limitato sul polimero sottostante, il ritardo alla fiamma è un effetto congiunto ottenuto dal metodo sol gel in combinazione con altre specie ritardanti come composti contenenti fosforo o azoto. Un'evoluzione del metodo sol gel è il processo utilizzato per la preparazione di un rivestimento ibrido organico-inorganico attraverso una reazione di fotopolimerizzazione seguita da un trattamento termico per promuovere la formazione di ossido di silicio.

✓ Trattamento al plasma:

è un processo di superficiale attraverso cui gruppi funzionali possono essere innestati sul substrato sottostante; questa tecnica non altera e non modifica le proprietà interne del materiale trattato ma agisce solo a livello superficiale. Questo trattamento ha differenti variabili che si possono seguire:

- Attivazione della superficie del materiale e/o sua funzionalizzazione in presenza di gas non polimerizzabili come ossigeno, idrogeno, azoto, argon... ecc.;
- Deposizione di un film sottile di polimero o strati inorganici sulla superficie del materiale, a questo scopo il plasma è generato da un composto volatile organico, organometallico o organosilicico;
- Processo di polimerizzazione in due fasi, dove inizialmente il plasma è sfruttato solo per attivare la superficie del materiale, su cui è in seguito innestato un polimero preformato.
- Polimerizzazione indotta da plasma a bassa pressione, dove una singola fase del processo coinvolge l'attivazione della superficie e simultaneamente l'innesto e la polimerizzazione di un monomero non volatile.

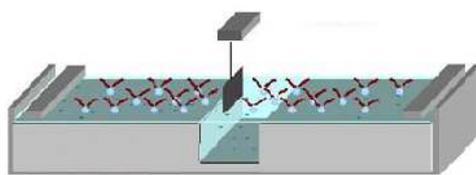
La tecnologia al plasma è stata usata per trattare fibre e o tessuti da circa 40 anni, oggi è utilizzata in alcuni specifici settori industriali come il campo delle vernici o della

microelettronica. L'applicazione del trattamento al plasma in campo tessile necessita l'utilizzo del plasma a pressione atmosferica che solo recentemente è diventato commercialmente disponibile. Il plasma a pressione atmosferica può essere usato efficacemente per migliorare il processo di finissaggio su tessuti in cotone, in particolare recentemente è stato dimostrato che può essere considerato un primo passaggio a cui sottoporre il tessuto prima del trattamento di ritardo alla fiamma con un composto organico fosforoso in combinazione con una resina melamminica, acido fosforico e idrossido di zinco. I tessuti così trattati, rimossa la fiamma, si estinguono subito senza bruciare.

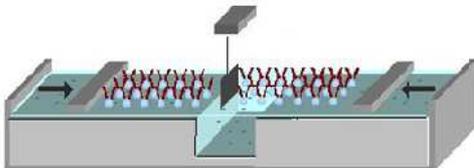
2.2 Layer by layer

I primi studi effettuati sulla modificazione superficiale mediante la formazione di rivestimenti monomolecolari risalgono al 1920 ad opera di Irvin Langmuir. Nel 1935 Katharine Blodgett sviluppò la tecnica ideata da Langmuir e per circa sessantacinque anni la fabbricazione di film nanostrutturati, controllati a livello molecolare, è stata dominata dalla tecnica Langmuir Blodgett (LB) nella quale i monostrati sono formati su una superficie di acqua e poi successivamente trasferiti su un supporto solido, Figura 2.2. [9]

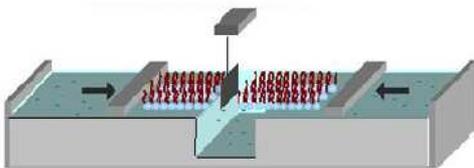
1 Disposizione disordinata dei tensioattivi sulla interfaccia liquido-gas



2 Compressione dei tensioattivi attraverso barre



3 Monolayer perfettamente organizzato



4 Trasferimento sul substrato

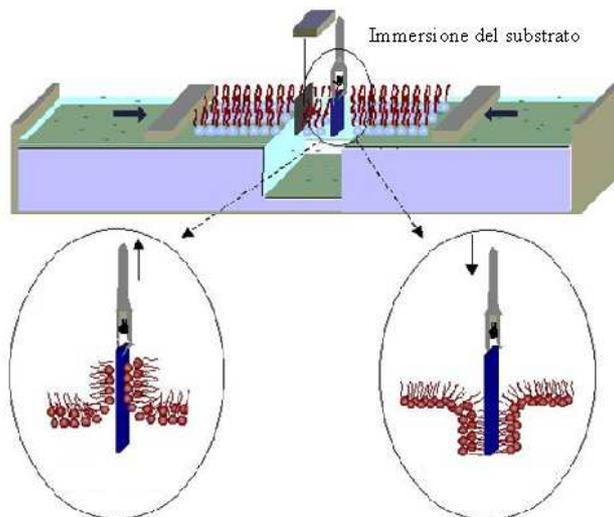


Figura 2.2: descrizione processo Langmuir Blodgett.

In particolare come è possibile vedere in Figura 2.2 nella fase iniziale (1) si ha una disposizione disordinata dei tensioattivi, caratterizzati da teste polari e code apolari, sull'interfaccia liquido-gas. Dopo di che (2) le molecole sono forzate per compressione ad avvicinarsi da due barre in modo da formare il monostrato, quindi, le molecole si dispongono in modo da avere le code orientate nella stessa direzione, (3) si ottiene dunque uno strato perfettamente organizzato. Segue (4) l'immersione del substrato da rivestire nel monostrato creato e per interazioni idrofobiche, quest'ultimo è trasferito sul substrato.

Uno dei pionieri di questa tecnica fu Kuhn nel 1960 con un lavoro su scala nanometrica su composti di molecole organiche, con manipolazioni che hanno permesso di considerare separatamente strati molecolari con una precisione dell'ordine degli Angstrom.

Gli svantaggi principali di questa tecnica sono:

- ✓ la bassa qualità dei film prodotti;
- ✓ il numero limitato di specie utilizzabili per le deposizioni;
- ✓ le dimensioni del substrato trattato.

A partire da questa tecnica sono stati condotti numerosi studi per migliorarla fino ad arrivare al 1966 quando R.K. Iler osservò per la prima volta che specie di carica opposta potevano essere adsorbite su substrati di vetro dando origine a rivestimenti multistrato (layer by layer), ma solo negli anni 90' Gero Decher dimostrò l'effettivo utilizzo di questa tecnica per ottenere rivestimenti nanostrutturati attraverso una serie di adsorbimenti successivi alternati in soluzioni acquose a carica opposta.

Il Layer by Layer come tecnica di deposizione risulta più veloce e affidabile rispetto all'autoassemblaggio più incerto e difficile da controllare.

La deposizione LBL può essere adatta a diversi materiali senza speciali modifiche chimiche e permette di ottenere film multistrato attraverso:

- ✓ interazioni superficiali: ogni oggetto interagisce con l'ambiente circostante attraverso la superficie, tutte le proprietà che dipendono da questa interazione sono dettate dalla funzionalità della superficie che può essere adattata in base alle necessità (protezione alla corrosione, rivestimenti antistatici, antiriflesso poi ancora idrofobicità, idrofilicità, biocompatibilità, proprietà antibatteriche e sensori chimici o biochimici);
- ✓ fabbricazione della superficie stessa attraverso una sequenza di deposizione di materiali differenti, che definisce l'architettura del multistrato e quindi in definitiva ne determina le proprietà. Il controllo della disposizione dei gruppi funzionali permette di ottenere elevate proprietà ingegneristiche (membrane di reattori, apparecchi fotonici).

La fabbricazione di film multicompositi con tecnica LBL significa letteralmente: assemblaggio nanoscopico di strati di materiali differenti su un'unica superficie utilizzando tecniche ecologiche e a basso costo, Figura 2.3. I materiali adsorbiti possono essere piccole molecole organiche o composti inorganici, macromolecole o biomacromolecole come le proteine o il DNA o colloidali di metalli o ossidi. La tecnica può essere applicata a qualunque tipo di superficie di qualunque forma.

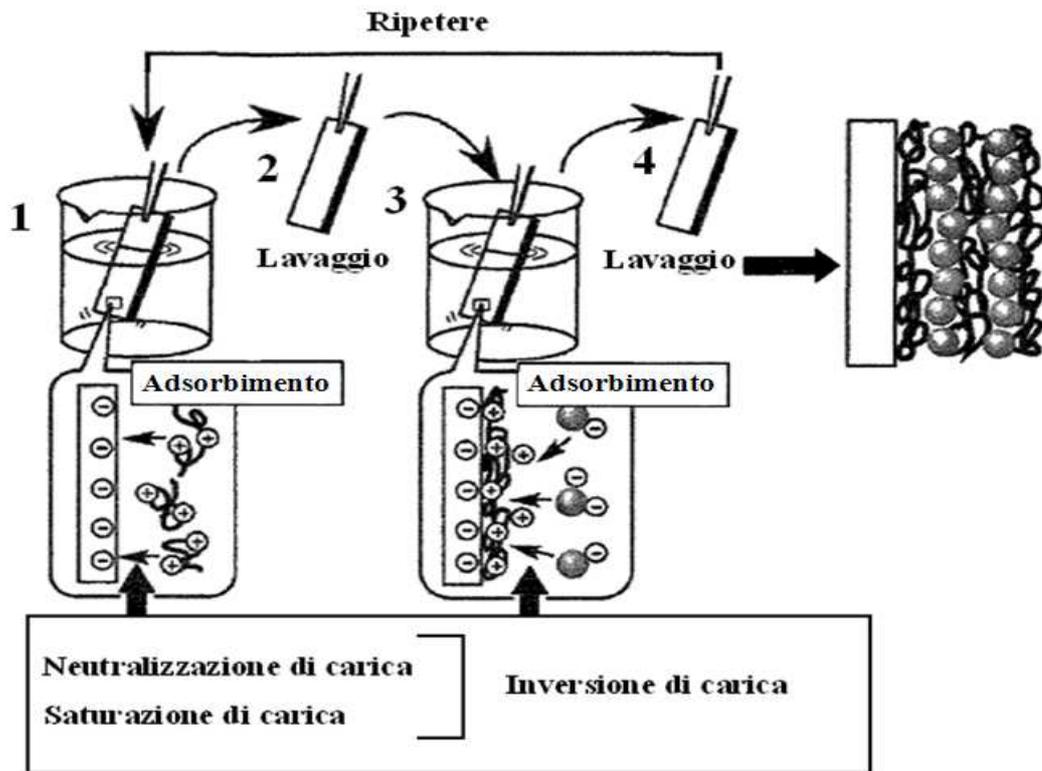


Figura 2.3: descrizione del processo Layer by Layer

La Figura 2.3 mostra la tecnica LBL considerando per semplicità i primi due strati di adsorbimento, in linea generale si ha l'immersione alternata di un substrato in soluzioni di polielettroliti caricate in modo opposto, dunque, la driving force del processo è l'attrazione elettrostatica tra specie cariche positivamente e negativamente.

- 1) Adsorbimento del policatione: il substrato è immerso nella soluzione contenente specie cariche positivamente per un tempo opportuno in modo da favorirne l'adsorbimento, si forma così il primo monolayer, questo porta alla neutralizzazione di carica e poi alla sua saturazione il che comporta l'inversione di carica sul substrato.
- 2) Lavaggio in acqua deionizzata per rimuovere il materiale adsorbito in eccesso.
- 3) Adsorbimento del polianione: il substrato è immerso nella soluzione contenente specie cariche negativamente per depositare un secondo layer con carica opposta al primo.
- 4) Segue un ulteriore lavaggio come al punto 2 ed un'eventuale asciugatura.

Questi passaggi ripetuti n volte costituiscono l'architettura del film. La deposizione LBL può essere considerata al pari di una sequenza di reazioni chimiche, mentre una reazione chimica tra differenti specie porta alla formazione di una molecola dopo ogni passaggio; la deposizione LBL comporta l'adsorbimento di una singola specie a ogni passaggio fino a ottenere il multistrato voluto con una sequenza di strati definita. Mentre le molecole sono sintetizzate in una serie di reazioni consecutive così, un film multistrato è fabbricato attraverso una serie di adsorbimenti successivi, Figura 2.4.

Sintesi classica	Deposizione LbL
Reagenti	Superficie del campione
↓	↓
Serie di reazioni	Serie di deposizioni
↓	↓
Prodotti (tipicamente singole specie)	Film multistrato

Figura 2.4: analogia tra sintesi classica e deposizione LBL

Nella deposizione LBL i reagenti possono essere scelti tra una grande varietà di materiali
Figura 2.5:

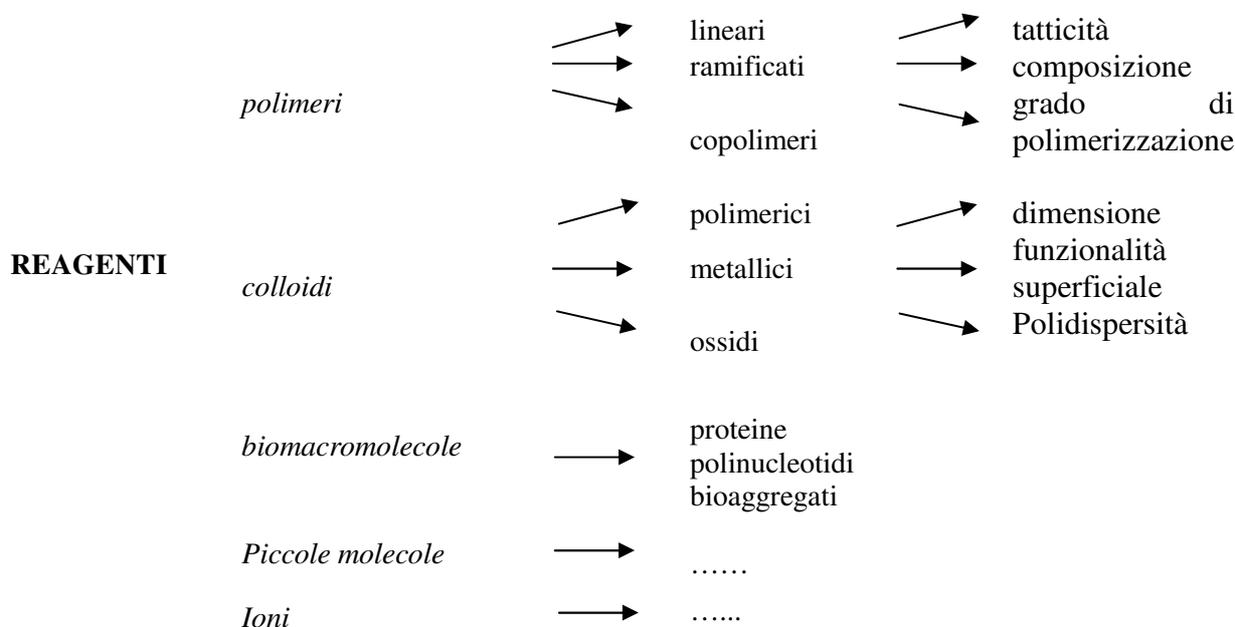


Figura 2.5: reagenti nella deposizione LBL

A oggi la maggior parte dei film multistrato sono fabbricati, come già detto in precedenza, utilizzando come driving force l'attrazione elettrostatica, tuttavia questo non è l'unico tipo d'interazione possibile, anche donatore-accettore, legame idrogeno e legame covalente hanno dato buoni risultati. L'interazione necessaria tra le specie può essere verificata a priori prima di effettuare la deposizione, valutando se entrambi i costituenti sono solubili nello stesso solvente; se si ha flocculazione, la fabbricazione del multistrato è possibile.

Il successo di questa tecnica risiede, come già detto, nella possibilità di effettuare un rivestimento su qualunque tipo di superficie e di qualunque forma ma come in tutte le reazioni è necessario tenere in considerazione alcuni parametri di controllo:

- concentrazione;
- tempo di adsorbimento;
- forza ionica;
- pH;
- temperatura.

2.2.1 Varianti della deposizione LBL.

- ✓ Dipping: questa tecnica consiste nell'immergere in modo alternato del campione in due soluzioni polielettrolitiche caricate in modo opposto, cosicché cambia la carica superficiale del substrato a ogni immersione. Si crea così una sequenza di strati positivi-negativi alternati; la driving force è quindi l'attrazione elettrostatica. Ogni immersione implica la diffusione delle specie cariche ed è necessario quindi mantenere il campione per un tempo sufficiente e stabilito in immersione. Presenta numerosi vantaggi è un processo semplice che non richiede particolari attrezzature, adatto a rivestire molte superfici di diverse forme, in cui si possono utilizzare una grande varietà di polielettroliti ed è possibile controllare lo spessore del rivestimento depositato. Si possono depositare sul cotone, attraverso questa tecnica, rivestimenti inorganici come laponite (strato negativo)-polietilenimina ramificata (strato positivo), architettura sviluppata dal gruppo di ricerca di Grulan, oppure rivestimenti organico-inorganico e intumescenti.
- ✓ Spray coating: la soluzione è spruzzata ad alta velocità sul substrato, attraverso un ugello che provvede a nebulizzarla, Figura 2.6.
Il vantaggio di questa tecnica, rispetto al layer by layer è poter ricoprire aree maggiori riducendo il tempo di deposizione, mantenendo elevata la qualità del risultato finale.

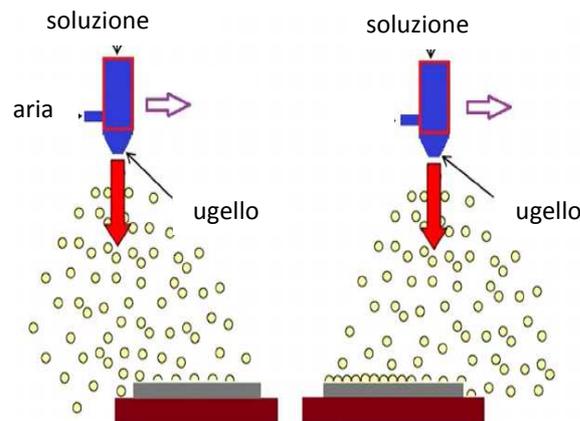


Figura 2.6: descrizione processo spray coating.

- ✓ Spin coating: il campione è posizionato su un opportuno supporto, dopo di che si deposita al centro del substrato la soluzione, si mette in rotazione il supporto con velocità angolare costante così che la forza centrifuga permette la formazione di un sottile film, segue quindi un'ultima fase nella quale è prevista l'evaporazione del solvente, Figura 2.7. I fattori che influenzano la qualità e le proprietà del film finale sono: la velocità, il tempo di rotazione e la concentrazione del solvente. Il processo può essere ripetuto n volte.

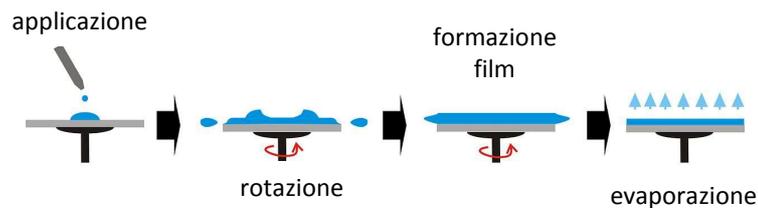


Figura 2.7: descrizione processo dip coating

In definitiva si può affermare che la tecnica del layer by layer ha trovato largo impiego in vari settori, il rivestimento che si ottiene può essere utilizzato con proprietà: [10]- [13]

- barriera;
- antiriflettente;
- biocompatibile;
- antibatterica;
- antistatica.

Nello studio effettuato in questa tesi, è stata utilizzata la tecnica layer by layer per immersione al fine di ottenere un multistrato con proprietà di ritardo alla fiamma su campioni 100% cotone utilizzando soluzioni a diverse concentrazioni di PDAC (poly-diallyl-dimethyl-ammonium-chloride) e DNA.

2.3 Rivestimenti con biomacromolecole

La ricerca industriale e accademica di nuovi ritardanti alla fiamma “green” in grado di sostituire quelli chimici tradizionali ha portato allo sviluppo di soluzioni innovative. In particolare l’uso di ritardanti “halogen free” basati su proteine e acidi nucleici possono rappresentare un’alternativa efficace. [14] -[16]

In particolare sono state valutate come potenziali ritardanti alla fiamma per substrati cellulosici alcune proteine che contengono caseina che a loro volta contengono gruppi fosfati e unità di disolfuro. Queste componenti, infatti, sono capaci di influenzare la pirolisi della cellulosa favorendo la formazione di uno strato carbonioso.

In questo scenario la doppia elica dell’acido deossiribonucleico DNA può essere considerata come una formulazione intumescente intrinsecamente ritardante alla fiamma, che contiene:

- gruppi fosfati capaci di produrre acido fosforico;
- anelli di deossiribosio che agiscono come fonte di carbonio;
- “blowing agent”, agenti che ad alta temperatura possono deidratare rilasciando acqua e formando uno strato carbonioso;
- basi azotate (guanina, timina, citosina, adenina) che possono rilasciare ammoniaca.

Numerosi hanno consolidato il ruolo del DNA come ritardante alla fiamma attribuendo proprio ai gruppi fosfati il ruolo di catalizzatore della deidratazione della cellulosa favorendo il cross-linking tra gli anelli aromatici portando, quindi, alla formazione dello strato carbonioso e riducendo la produzione di specie volatili.

3. Materiali e metodi

3.1 Materiali

- Cotone 100%, grammatura 200 g/m², rappresenta un ideale substrato per la deposizione layer by layer per la sua idrofilicità e intrinseca rugosità e irregolarità delle sue fibre. Prima della deposizione il cotone è stato lavato con sapone di Marsiglia, etanolo e dietilere per eliminare eventuali impurezze, successivamente è stato asciugato in stufa a 80°C per un'ora.

- DNA: è utilizzato nella tecnica layer by layer per ottenere un rivestimento naturale che possieda efficienti proprietà di ritardo alla fiamma. Il DNA per la sua struttura chimica può essere considerato intrinsecamente ritardante alla fiamma, come un sistema intumescente. La doppia elica, infatti, contiene i gruppi fosfato, che producono acido fosforico e polifosforico, e il deossiribosio che promuove la formazione di uno strato carbonioso, invece, le basi azotate (adenina, guanina, citosina e timina) possono rilasciare ammoniaca.

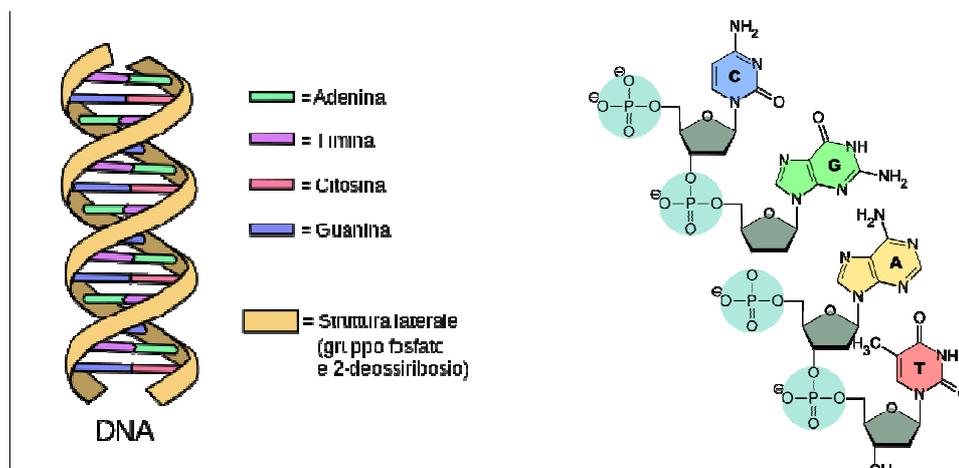


Figura 3.1: struttura del DNA

Il DNA utilizzato, prodotto dalla Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, USA) è sotto forma di polvere, estratto dallo sperma di aringhe e conservato in frigo alla temperatura di 4°C.

- L'idrotalcite (HT), Figura 3.2 è un'argilla anionica con una struttura lamellare, dove sono presenti due strati, aventi carica positiva, formati da idrossido di zinco e idrossido di alluminio. Questi due strati sono intercalati da molecole di acqua e da anioni interstiziali, in questo caso nitrati, per compensare i due strati di carica positiva.

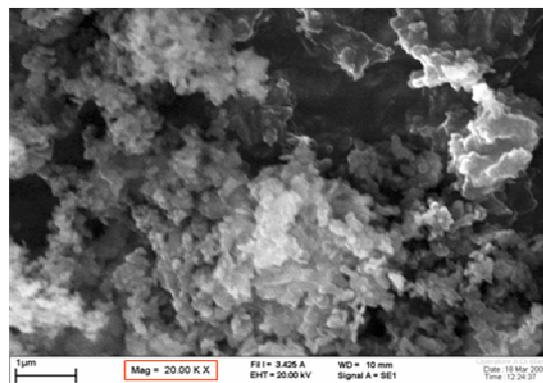


Figura 3.2: immagini Sem dell'idrotalcite a ingrandimenti 20 KX

Quella utilizzata, con formula $Zn_2Al(OH)_6(NO_3)$ è prodotta da Prolabin & Tefarm (Università di Perugia, Perugia, Italia).

- Polidialildimetilammoniocloruro (PDAC) è il polimero utilizzato come fonte di particelle cariche positivamente nella deposizione layer by layer, peso molecolare 400,000-500,000 in soluzione al 20% in peso.

- Polietilenimina ramificata (BPEI), utilizzata come fonte di particelle cariche negativamente nella crescita su disco di silicio FTIR, peso molecolare 25,000 prodotta da Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, USA)

3.2 Preparazione campioni e soluzioni

Le soluzioni sono state preparate utilizzando acqua deionizzata 18.2 M Ω fornita dal sistema Q 20 Millipore (Milano, Italia), Figura 3.3, con le concentrazioni in peso indicate in Tabella 3.1.



Figura 3.3: Q 20 Millipore

Tabella 3.1: soluzioni preparate

Formulazione	HT % peso	PDAC % peso	DNA % peso
HT-DNA	0,5	-	0,5
PDAC-DNA	-	0,1	1
PDAC-DNA	-	1	1
PDAC-DNA-HT	0,1	1	1
PDAC-DNA-HT	1	1	1

3.3 Deposizione Layer by Layer

La deposizione layer by layer è stata eseguita su un tessuto di dimensioni 30x35 cm dal quale poi si sono ottenuti quattro campioni 10x10 cm, utilizzati per il cono calorimetro, otto campioni 5x15 cm per le prove d'infiammabilità e un campione 5x10 cm per le analisi morfologiche.

Primo ciclo di deposizione:

- ✓ Immersione del tessuto nella soluzione carica positivamente (HT o PDAC) per 5 minuti;
- ✓ Lavaggio in acqua deionizzata 18.2 MΩ Millipore Q per 1 minuto.
- ✓ Immersione nella soluzione carica negativamente: DNA per 5 minuti.
- ✓ Lavaggio in acqua deionizzata 18.2 MΩ Millipore Q per 1 minuto.

Cicli di deposizione successivi al primo: cambiano i tempi di immersione, ridotti da 5 min a 1 min, rimane invariato il tempo di lavaggio.

Le deposizioni effettuate sono:

- ✓ 5 bilayers (BL), ottenuti alternando per cinque volte consecutive l'immersione nelle soluzioni;
- ✓ 10 bilayers (BL),
- ✓ 20 bilayers (BL).

Per quanto riguarda le formulazioni PDAC-DNA-HT, queste sono state ottenute tramite deposizione layer by layer del PDCA-DNA, a seguire è stata effettuata una post diffusione di idrotalcite, immergendo il tessuto per 30 minuti nella soluzione.

Il processo di deposizione è schematizzato in Figura 3.4.

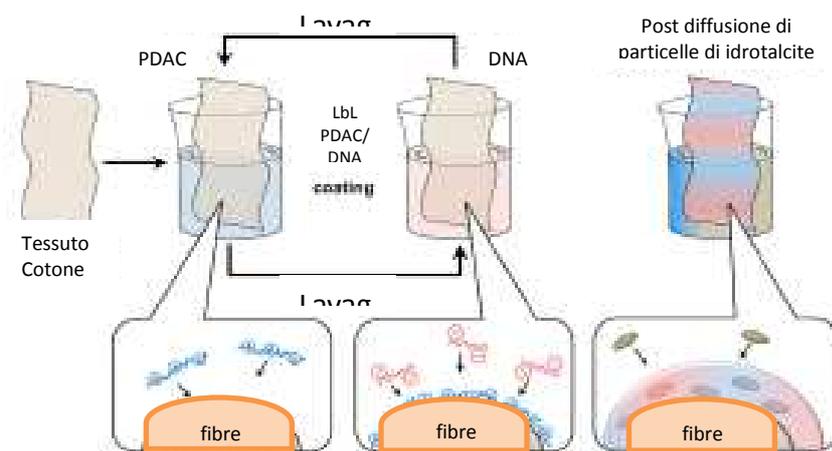


Figura 3.4: rappresentazione del processo di preparazione del tessuto DNA-PDAC-HT

Una volta completata la deposizione, i tessuti vengono asciugati a 80°C in stufa per un'ora.

3.4 Tecniche di caratterizzazione

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

- ✓ FTIR per valutare l'effettiva crescita del substrato;
- ✓ ATR: per verificare l'effettiva deposizione degli strati;
- ✓ SEM ed EDS per considerazioni a livello morfologico
- ✓ TGA per comprendere la degradazione termica;

Per valutare il comportamento alla combustione, invece, si sono utilizzate due tecniche diverse:

- ✓ UL 94 configurazione orizzontale e verticale per prove di infiammabilità
- ✓ Cono calorimetro: per studiare il comportamento alla combustione.

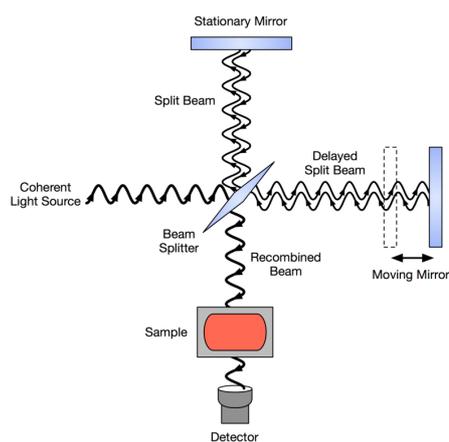
3.4.1 Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR)

Modello dello strumento: Perkin Elmer FTIR Spectrometer FRONTIER.

La Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier è un metodo di analisi non distruttivo utilizzato per l'identificazione dei materiali tramite l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici, si basa sull'assorbimento da parte del campione della radiazione infrarossa. Lo spettrometro focalizza il fascio di luce sul campione attraverso un sistema di specchi, il detector misura l'intensità della luce trasmessa o riflessa come funzione della lunghezza d'onda. Il segnale prodotto è un interferogramma che grazie all'operazione matematica della trasformata di Fourier è convertito in uno spettro infrarosso. Le lunghezze d'onda assorbite dal campione sono caratteristiche dei gruppi chimici presenti mentre, l'intensità di assorbimento a una determinata lunghezza d'onda indica la concentrazione del gruppo chimico responsabile dell'assorbimento stesso, Figura 3.5.



(a)



(b)

Figura3.5: (a) Spettrofotometro, (b) schema funzionamento

Lo Spettrofotometro è stato utilizzato, in questo studio, per verificare l'effettiva crescita del rivestimento al procedere delle deposizioni.

La crescita è stata eseguita su un disco di Silicio opportunamente attivato con una soluzione di BPEI, su cui si è effettuata la deposizione layer by layer descritta nel paragrafo 3.2. Dopo ciascuna deposizione il disco è stato asciugato tramite aria compressa ed è stata eseguita l'analisi; si è potuto quindi stabilire se all'aumentare del numero di strati, l'intensità delle bande di assorbimento rilevate aumentava.

Si riporta in Tabella 3.2 e in Tabella 3.3 i picchi caratteristici del DNA [17] e del PDAC.

Tabella 3.2: bande di assorbimento del DNA

Banda cm^{-1}	Gruppi chimici
1232,1063,967	gruppi fosfati: P=O, PO_2^- , C-O-C, P-C-O
1500-1350	Stretching C=C e C=Nella pirimidina e purina
1695	Vibrazione di C=O di guanina citosina e timina

Tabella 3.3: bande di assorbimento del PDAC

Banda cm^{-1}	Gruppi chimici
1477	✓ Deformazione del legame C-H in gruppi CH_2 CH_3 ✓ Deformazione asimmetrica del legame O-H che si riferisce all'acqua assorbita.
1640	Deformazione simmetrica O-H
1136	Stretching simmetrico del gruppo C-N

3.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia ad energia diffusa (EDS)

Strumento: 1450 VP

Produttore: Leo

Il campione da analizzare deve essere conduttivo, per evitare la formazione di cariche elettrostatiche che possono disturbare la rilevazione del segnale. Nel caso in cui il campione non sia conduttivo, si procede con la metallizzazione in un'apposita camera, dove dopo aver applicato il vuoto, si depone uno strato di circa 10 nm.

La superficie del campione è analizzata da un fascio elettronico, prodotto nel SEM per effetto termoionico attraverso un filamento di carburo di tungsteno, nel FE-SEM (Field Emission SEM) attraverso un cannone elettronico a emissione di campo con un monoblocco appuntito di tungsteno, Figura 3.6.

Il fascio primario di elettroni colpisce il campione e genera:

- ✓ Elettroni retrodiffusi: dovuti a urto elastico, gli elettroni incidenti sono attratti dalle cariche positive dei protoni con conseguente deviazione dalla loro traiettoria, più si avvicinano al nucleo più marcata sarà la deviazione dalla loro traiettoria, alcuni risulteranno diffusi in direzione opposta a quella iniziale, saranno cioè retrodiffusi. L'immagine che si ottiene è strettamente legata alla composizione del materiale, elementi con maggior peso atomico, infatti, generano più facilmente urto elastico.

- ✓ Elettroni secondari generati dall'urto anelastico di un elettrone, sono a più bassa energia poiché sono emessi a livello più superficiale e possono fuoriuscire dal materiale ed essere rilevati dal detector. L'immagine che si ottiene riguarda la topografia della superficie del campione.
- ✓ Emissione dei raggi X si ha a seguito dell'emissione di un elettrone secondario, dipende dall'elemento, ogni elemento, infatti, ha una sua radiazione caratteristica e l'intensità del picco dipende dalla sua concentrazione nel campione. Restituisce, quindi, informazioni sulla composizione del campione.

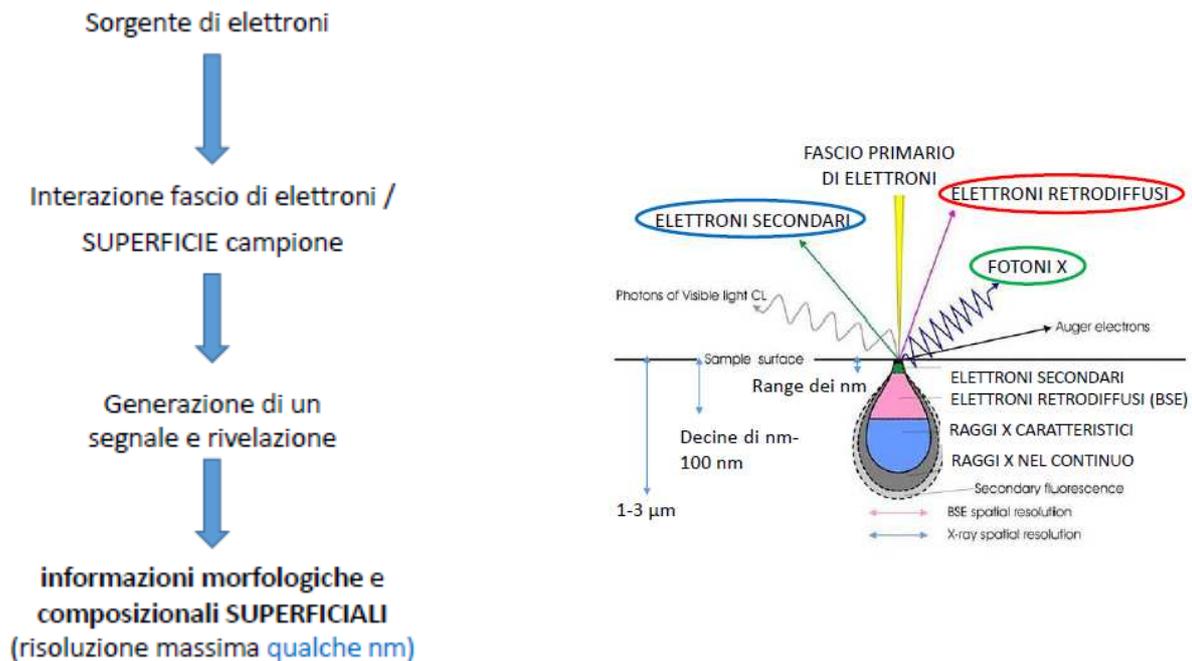


Figura 3.6: schema di funzionamento SEM

La superficie può essere più o meno lucidata ma deve essere elettricamente conduttiva, sui materiali non conduttivi deve essere applicato un film molto sottile di metallo in genere si usa l'oro. L'immagine può essere catturata a diversi ingrandimenti da 10 a 50000 volte, con un'elevata profondità di campo. Mediante specifici dispositivi è possibile effettuare anche un'analisi quantitativa e qualitativa della composizione elementare del materiale anche su superfici molto localizzate. In conclusione le immagini che si ottengono sono ad alta risoluzione e sono una buona rappresentazione tridimensionale della superficie del campione. E' una tecnica che non danneggia i campioni analizzati, ed è dotata di una grande camera che consente l'alloggiamento simultaneo di più campioni, motorizzata su cinque posizioni.

Di solito si affianca al SEM, l'EDS (Spettroscopia ad energia diffusa).

Si tratta di una sonda a raggi X, che incide il materiale andando ad eccitare gli elettroni più interni che danno una risposta in termini di energia. Questo segnale, caratteristico di ciascun elemento che compone il materiale in esame, è riportato su un diagramma nel quale ogni picco corrisponde a un elemento diverso. E' possibile inoltre, eseguire una mappatura che fornisce la dispersione di ogni singolo elemento del materiale. Questo tipo di analisi può essere condotta puntualmente oppure su una zona selezionata.

Parametri da impostare:

- ✓ Vuoto: SEM 10^{-4} - 10^{-7}

FE SEM 10^{-9} - 10^{-10}

- ✓ Tensione di accelerazione 0-30 kV, corrente del fascio è utilizzata per scaldare il filamento della sorgente.
- ✓ Distanza di lavoro, minore è la distanza minore è lo spot size, maggiore è la risoluzione ma minore è la profondità di campo.



Figura 3.7: SEM utilizzato

L'analisi è stata effettuata sia sui campioni a seguito delle deposizioni effettuate per verificare dal punto di vista morfologico la presenza del rivestimento, sia sui residui dei campioni dopo la combustione.

Parametri utilizzati:

- ✓ voltaggio: 3.5 kV
- ✓ distanza di lavoro: 15 mm
- ✓ ingrandimenti: 2.5KX e 5.00 KX.

3.4.3 Analisi Termogravimetrica TGA

Strumento: Q500 TA Instruments

La TGA, Figura 3.8, è un'analisi termoanalitica che misura la variazione in peso in un materiale quando esso è sottoposto a un graduale e controllato aumento della temperatura. Il campione è riscaldato progressivamente da temperatura ambiente attraverso rampe di salita, programmabili in opportuna atmosfera ossidativa o inerte. La strumentazione è costituita dai seguenti elementi:

- ✓ bilancia analitica sensibile (di portata compresa tra 5 e 20mg);
- ✓ fornace (temperatura dai 25 ai 1500 °C);
- ✓ sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte e la diffusione del calore in ogni punto;
- ✓ elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

Le informazioni che si ottengono attraverso questa tecnica d'analisi sono:

- ✓ stabilità termica del componente;
- ✓ stabilità termo-ossidativa
- ✓ effetto di atmosfere corrosive su un campione.

I parametri che sono impostati sono: la temperatura, l'atmosfera in cui viene eseguita la prova e la velocità di riscaldamento.

Il campione non ha bisogno di particolare preparazione ma il suo peso deve essere circa 10-12 mg per i tessuti.



Figura 3.8: strumentazione TGA

Nello specifico l'analisi è stata condotta sul cotone 100%, come riferimento e sui tessuti trattati per verificare se il rivestimento depositato modifica il comportamento del cotone tal quale e quindi se la degradazione del materiale è influenzata dalla presenza di DNA, PDAC o idrotalcite.

L'analisi è stata condotta sia in atmosfera inerte sia in atmosfera ossidativa.

3.4.4 Test di combustione mediante calorimetria al cono a consumo di ossigeno

Produttore dello strumento: Fire Testing Technology Limited.

Per valutare la resistenza al fuoco dei tessuti preparati, e quindi, il loro comportamento alla combustione è stato utilizzato il cono calorimetro a consumo di ossigeno, Figura 3.9. Il metodo ISO 5660-1 sta acquisendo sempre più importanza, è basato sulla misurazione della quantità d'ossigeno consumata durante la combustione che è proporzionale alla quantità di calore prodotto. Approssimativamente, vengono liberati 13.1×10^3 kJ di calore per ogni kilogrammo di ossigeno consumato. Uno schema dell'apparecchiatura è riportato in Figura 3.9 dove il provino, posizionato sul porta campioni, appoggiato a una bilancia che ne registra il peso, viene esposto a un flusso di calore generato da un riscaldatore conico, che dà il nome allo strumento. La geometria del campione è stata ottimizzata in modo tale che l'irraggiamento sia uniforme su tutta la superficie. Un arco elettrico fornisce la scintilla per l'accensione dei gas di degradazione che si formano a seguito dell'irraggiamento, la potenza del radiatore può essere stimata tra 25-100 kW/m² che rappresentano il calore generato da un incendio di piccole dimensioni ad uno completamente sviluppato.

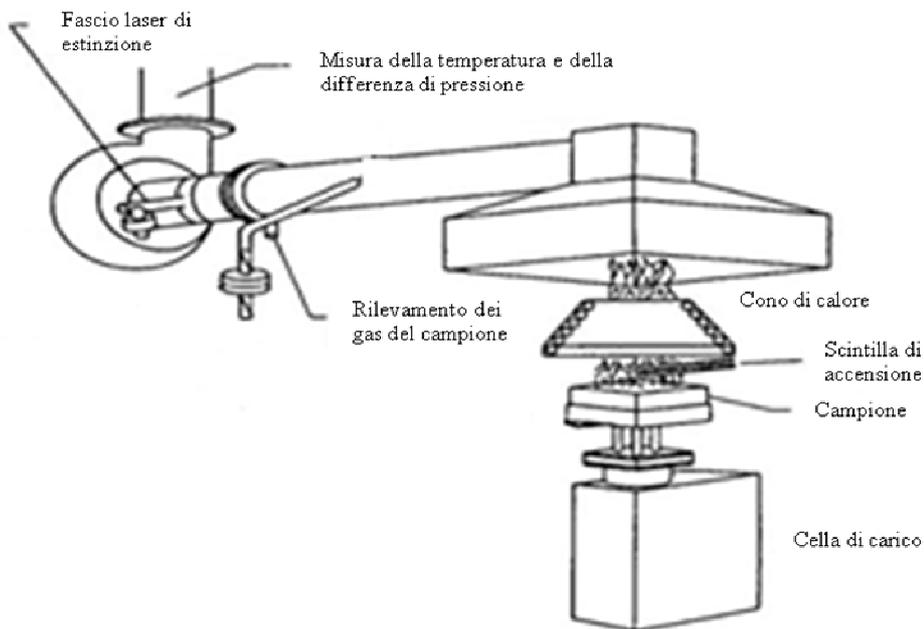


Figura 3.9: cono calorimetro

I fumi prodotti durante la combustione sono raccolti da una cappa e incanalati in un condotto in cui sono campionati per il dosaggio dell'ossigeno dei gas CO e CO₂. Un sistema ottico fornisce la misura del potere oscurante dei fumi. Il residuo del campione, dopo la combustione è nuovamente pesato per determinare la variazione in peso del provino.

Lo strumento permette di ottenere una descrizione esauriente della cinetica di combustione del materiale in funzione del tempo, mediante la quantità di calore svolto (calcolato dalla concentrazione di ossigeno consumato) e la diminuzione del peso. Un fattore importante da considerare durante un incendio è lo sviluppo di fumi, lo strumento è in grado di valutare la quantità e l'opacità dei fumi svolti durante la combustione e la concentrazioni di mono-ossido e bi-ossido di carbonio.

Le dimensioni standard per un provino in tessuto sono 10x10 cm, il campione è avvolto in un foglio di alluminio di dimensioni poco superiori al tessuto stesso e sopra è posta una griglia per mantenerlo fermo durante l'irraggiamento. Figura 3.10 [18]



Figura 3.10: preparazione del campione

I dati verranno riportati tenendo conto dei seguenti parametri:

- ✓ Time to ignition TTI (s)
- ✓ Picco Heat release rate pkHRR (kW/m^2)
- ✓ Total heat release THR (MJ/m^2)
- ✓ Total smoke release TSR (m^2/m^2)
- ✓ Self extinguish area SEA (Kg/m^2)

Per ogni campione è riportata la differenza percentuale rispetto al riferimento, tenendo conto che avendo ottenuto dei risultati variabili sul tempo d'innescò e sul picco del HRR per quanto riguarda il cotone 100%, per ottenere dei dati confrontabili tra loro, si è deciso di normalizzare i risultati ottenuti del pkHRR, assumendo 100 il picco del HRR del cotone tale quale.

3.4.5 Prove d'infiammabilità

Le prove UL 94 sono test utilizzati per valutare l'infiammabilità dei materiali a seguito di esposizione alla fiamma diretta. I campioni possono essere posizionati secondo due configurazioni:

- ✓ Orizzontale Figura 3.11 (a), il porta-campione è inclinato di 45° rispetto all'orizzontale.
- ✓ Verticale, Figura 3.11(b).

Tra le due la configurazione più severa è quella verticale perché facilita maggiormente la propagazione della fiamma.



Figura 3.11: configurazione (a) orizzontale, (b) verticale

Il campione di dimensione 15x5 cm, Figura 3.12, viene messo in camera climatica alla temperatura di 23°C e 50% d'umidità per 24 ore e viene prelevato nel momento in cui si esegue la prova.

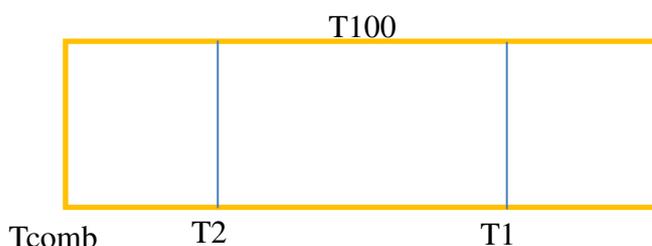


Figura 3.12: modello del campione UL 94

La prova consiste nell'applicare direttamente al campione una fiamma blu bunsen di 2,5 cm per 3 secondi, dopo di che si registra attraverso un cronometro, il tempo T_1 , T_2 e il tempo totale di combustione T_{comb} . Il tempo T_{100} , relativo al tempo di combustione del tratto utile pari a 100 mm, si ottiene per differenza tra T_2 e T_1 . I dati che verranno riportati in tabella sono:

- ✓ Peso iniziale;
- ✓ I tempi descritti in Figura;
- ✓ La velocità calcolata sul tratto utile
- ✓ Peso finale del residuo.

Preparazione dei campioni: tutti i provini testati nelle prove al fuoco, dopo essere stati tagliati delle dimensioni volute 10x 10 cm per il cono calorimetro, 5x15 cm per le prove d'infiammabilità, sono posti in camera climatica prima dell'esecuzione della prova come precedentemente spiegato.

4. Risultati e discussione

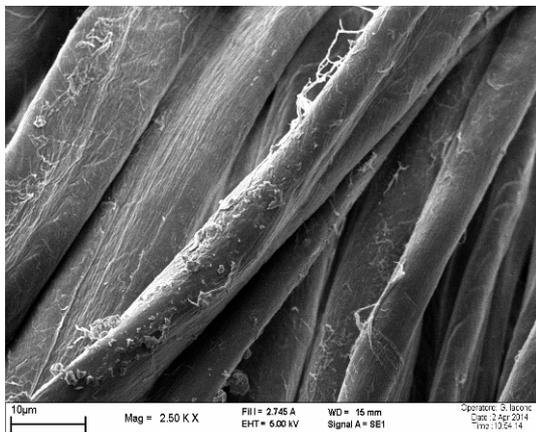
4.1 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione idrotalcite-DNA

Un particolare studio svolto, nell'ambito di un progetto europeo "FRONT", argomento della mia tesi triennale, ha mostrato l'efficacia dell'idrotalcite come ritardante alla fiamma per tessuti 100% cotone. In particolare, si era dimostrato che immergendo il campione verticalmente in una soluzione contenente idrotalcite, per trenta minuti e in seguito asciugando il campione in pressa a 200°C si otteneva, al cono calorimetro, una variazione considerevole del tempo d'innesco del tessuto rispetto al riferimento, pari a circa + 22 secondi. [19]

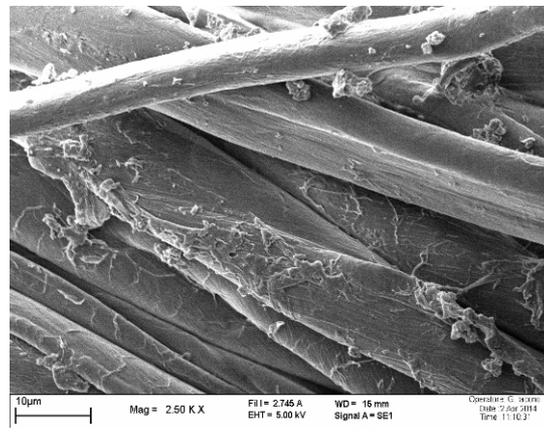
Altre recenti ricerche hanno voluto valutare l'interazione che si crea tra DNA e idrotalcite a seguito di una deposizione layer by layer ripetendo il processo per 5, 10, 20 strati, considerati i risultati ottenuti con l'idrotalcite e il ruolo affermato del DNA come ritardante alla fiamma. Nello sviluppo del lavoro di tesi si è quindi voluto valutare una possibile sinergia tra il DNA e l'idrotalcite e parte dei risultati discussi qui di seguito sono stati pubblicati nel seguente articolo: *"Improving the flame retardant efficiency of layer by layer coating containing Deoxyribonucleic acid by post diffusion of hydrotalcite nanoparticles"* Federico Carosio, Jenny Alongi Alberto Frache, Paravidino Chiara, 2017, *Materials*, 10,709. [20]

La deposizione è stata eseguita su un tessuto in cotone 100%, grammatura 200 g/cm², immergendolo in modo alternato in una soluzione acquosa di idrotalcite e in una di DNA entrambe allo 0,5 % in peso, seguendo lo schema di deposizione spiegato nel paragrafo 3.3. I campioni così preparati sono stati asciugati in stufa a 80 °C.

4.1.1 Morfologia



(a)



(b)

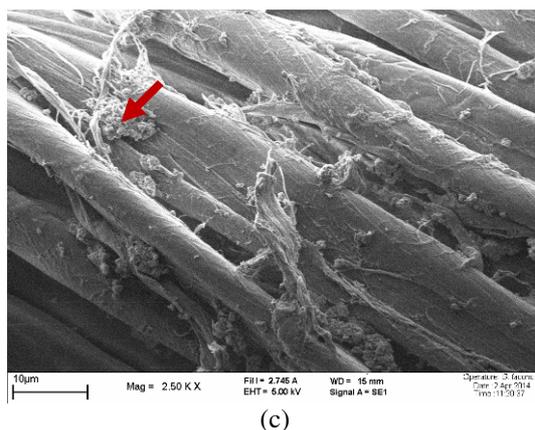
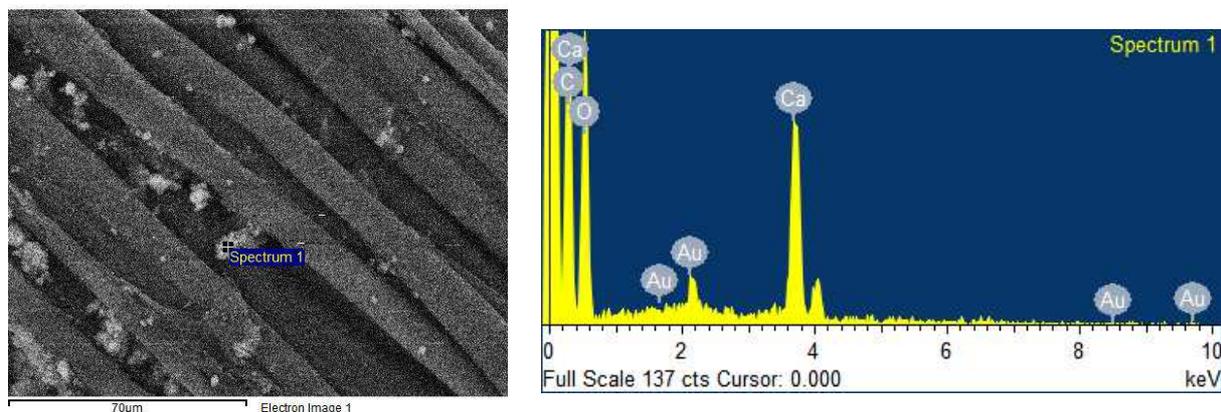


Figura 4.1: immagine SEM a 2.50 KX ingrandimenti di: (a) 5 strati, (b) 10 strati, (c) 20 strati

In Figura 4.1, sono riportate le immagini ottenute al SEM corrispondenti ai campioni ottenuti con 5, 10, 20 strati di deposizione, nell'immagine (a) relativa ai 5 strati la quantità di nanocarica deposta è decisamente inferiore rispetto ai 10 e 20 strati. Tuttavia, anche negli altri due campioni, seppur il rivestimento sia più evidente, non risulta omogeneo, le fibre, infatti, non sono completamente ricoperte ma sono presenti piuttosto degli accumuli di carica, come opportunamente evidenziato dalle frecce.

Si riporta, in base alle considerazioni effettuate, l'analisi EDS, Figura 4.2, solo per il campione a 20 strati.



(a) (b)
Figura 4.2: spettro ottenuto dall'analisi EDS sulla zona (a)

Com'è possibile notare, nonostante l'analisi sia stata effettuata su una zona dove presumibilmente ci fosse un accumulo di nanocarica, lo spettro non ha rilevato nessun elemento significativo, né il fosforo relativo al DNA né lo zinco dell'idrotalcite. L'oro, infatti, è dovuto alla metallizzazione del campione necessaria per effettuare la prova, carbonio e ossigeno sono dovuti alle fibre stesse di cotone e il calcio può essere un'impurezza presente sul campione; tuttavia per completezza si riporta anche la Tabella 4.1 con le percentuali degli elementi rilevati.

Tabella 4.1: elementi rilevati tramite analisi EDS

Elemento	% peso	% atomica
C K	34.42	44.40
O K	53.44	51.75
Ca K	9.37	3.62
Au	2.77	0.22
Totale	100.00	

Questo a ulteriore conferma delle considerazioni fatte in base alle immagini SEM, la deposizione non ha permesso di ottenere un rivestimento sufficiente e uniforme, si prosegue, quindi, con l'analisi dei campioni prendendo in esame il comportamento termico e al fuoco.

4.1.2 Stabilità termica

Le misure termogravimetriche sono state eseguite sia in atmosfera inerte, azoto, per valutare la decomposizione termica dei materiali, sia in presenza di ossigeno per valutare la decomposizione termo-ossidativa, come nelle figure sotto riportate, Figura 4.3 e Figura 4.4.

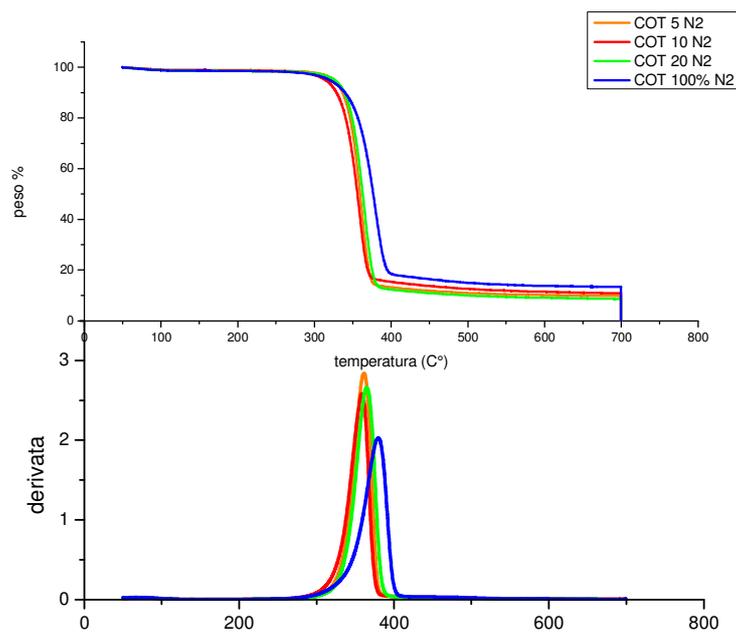


Figura 4.3: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

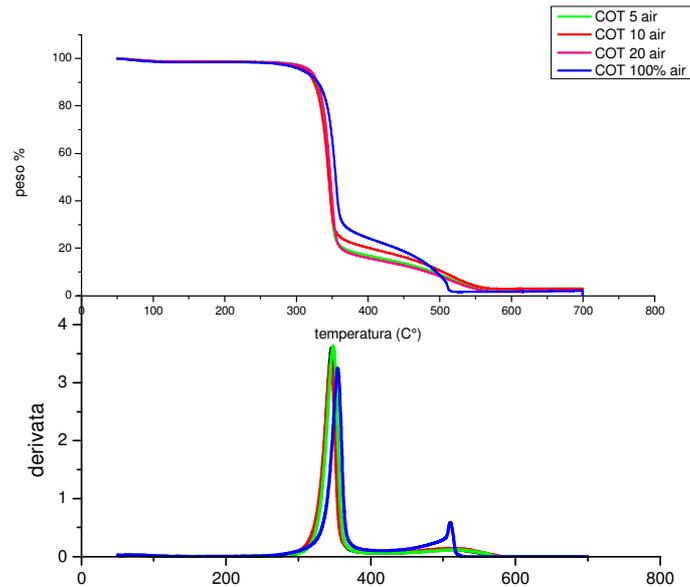


Figura 4.4: variazione in peso e velocità di decomposizione in aria dei campioni rispetto al riferimento

La degradazione del cotone in aria, Figura 4.4, è modificata dalla presenza del rivestimento, mentre quella in azoto non presenta variazioni significative. Il cotone si decompone di solito in aria in tre step, il primo tra i 300-400°C che comporta la formazione di un char alifatico e di prodotti volatili, il secondo tra i 400-800°C con la formazione di strutture aromatiche come conseguenza della simultanea carbonizzazione e ossidazione del char e lo sviluppo di anidride carbonica e monossido di carbonio, il terzo, infine, a 700°C circa con un' ulteriore ossidazione delle specie idrocarburiche rimaste a CO e CO₂.

Le curve relative ai campioni modificati sono pressoché sovrapponibili tra di loro, questo conferma il fatto che anche il rivestimento ottenuto per il campione a 20 strati non ha prodotto un significativo miglioramento, tuttavia è possibile evidenziare un anticipo del processo di degradazione e questo è attribuibile alla presenza dei fosfati che promuovono la formazione di uno strato carbonioso più consistente.

4.1.3 Ritardo alla fiamma

- Prove d'infiammabilità

Si procede quindi ad analizzare tramite il test UL 94 l'infiammabilità dei tessuti trattati.

UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.2: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	P ₁ (g)	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₁₀₀ (s)	T _{tot} (s)	V(mm/s)	P ₂ (g)
Cotone 100%	1,32	20	101	81	136	1,04	0,30
5 BL	1,30	18	88	70	109	1,41	0,36
10 BL	1,29	17	83	66,5	106	1,50	0,32
20 BL	1,31	16	87	71,2	108	1,40	0,39

UL 94 configurazione verticale

Tabella 4.3: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione verticale

	P₁(g)	T₁(s)	T_a(s)	P₂(g)
Cotone 100%	1,31	20	14,6	0,27
Cotone 5 BL	1,28	18	-	0,26
Cotone 10 BL	1,33	19	-	0,27
Cotone 20 BL	1,30	19,5		0,28

In entrambe le configurazioni, Tabella 4.2 e Tabella 4.3 non si sono ottenuti risultati apprezzabili rispetto al riferimento, nessun campione, oltre a non essersi spento nei 100 mm nel caso della configurazione orizzontale, ha presentato un miglioramento in termini di velocità di combustione, mediamente infatti le velocità sono per tutti i campioni confrontabili con il riferimento, anche nel caso dei 20 BL.

- **Comportamento alla combustione**

In considerazione del fatto che la prova UL 94 ha dimostrato che nessun campione ha migliorato le proprietà richieste rispetto al cotone tale quale sono state eseguite le prove al cono calorimetro con conseguente analisi al SEM e EDS sui residui ottenuti.

La caratterizzazione al cono calorimetro è stata effettuata su una serie di quattro campioni per una maggior affidabilità del risultato ottenuto, Tabella 4.4.

Tabella 4.4: risultati al cono calorimetro

	TTI±σ (s)	Δ (s)	pk HRR ±σ (kW/m ²)	HRR norm	Δ (%)	THR ±σ (MJ/m ²)	TSR ±σ (m ² /m ²)	Δ (%)	SEA ±σ (Kg/m ²)	Δ (%)
Cotone 100%	19±5	-	93±7	100	-	2,3±0,2	14,2±3,1	-	43±10	-
5 BL	28±8	+9	109±9	117	+17	2,2±0,3	26,1±14,3	5	23±15	-46
10 BL	29±5	+10	108±7	116	+16	2,3±0,3	32,8±13,8	6	36±6	-16
20 BL	33±6	+14	102±8	110	+10	2,1±0,2	40,4±16,1	7	10±25	-53

I dati ottenuti al cono calorimetro, come si può notare dalla Tabella 4.4 confermano i risultati ottenuti dalle precedenti prove, infatti, seppur l'idrotalcite e il DNA siano utilizzati per la preparazione di rivestimenti con proprietà di ritardo alla fiamma, in questa combinazione e a questa concentrazione non hanno dato nessun evidente miglioramento, a fronte di un tempo d'innesco che aumenta c'è un picco di HRR che ha una variazione percentuale confrontabile con l'errore dello strumento.

Si riporta qui di seguito l'analisi SEM e EDS effettuata sul residuo 20 BL, considerando che essendo il set di campioni con il numero maggiore di strati dovrebbe presentare il miglior risultato.

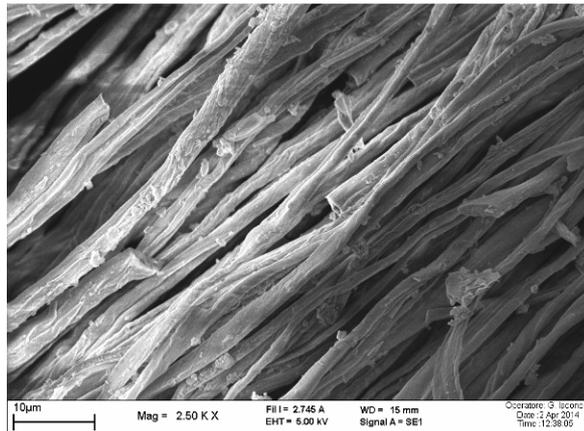
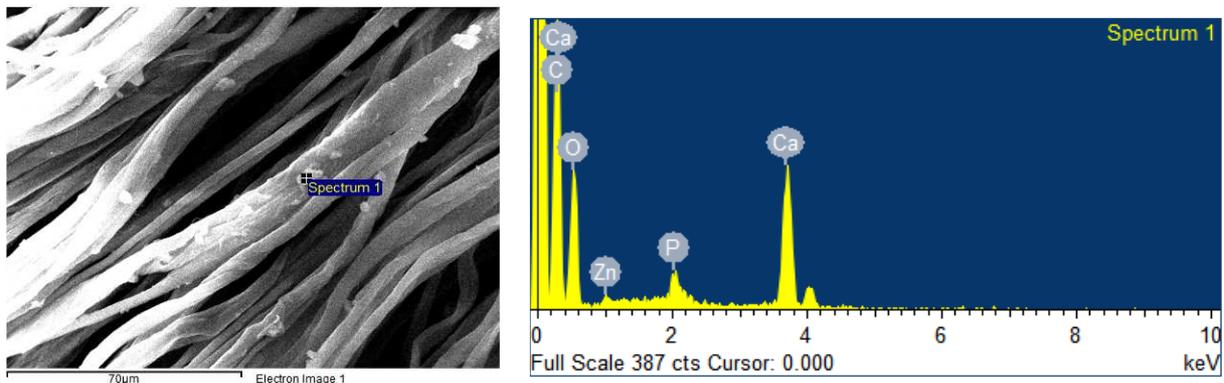


Figura 4.5: immagine SEM a 2.50KX del campione 20 BL

La figura 4.5 evidenzia, tuttavia, una scarsa presenza di nanocariche.



(a)

Figura 4.6: spettro ottenuto dall'analisi EDS sulla zona (a)

Per completezza si riportano, anche, in Tabella 4.5 la percentuale degli elementi rilevati.

Tabella 4.5: elementi rilevati tramite analisi EDS

Elemento	% peso	% atomica
C K	44.99	54.83
O K	45.43	41.56
P K	0.97	0.46
Ca K	8.63	3.15
Zn K	-0.02	-0.01
Totale	100.00	

In conclusione le analisi effettuate su questo set di campioni idrotalcite-DNA non hanno dato i risultati attesi, non si è riusciti infatti a ottenere attraverso la deposizione, un rivestimento omogeneo sulle fibre che fosse in grado di migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma.

4.2 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA 0,1%

Tenendo conto dei risultati ottenuti in precedenza, si è deciso di aumentare la percentuale di DNA in soluzione dallo 0,5% all'1% in peso e di sostituire la soluzione d'idrotalcite con una soluzione di poli-diallil-dimetil-ammonio-cloruro (PDAC) che allo 0,1% in peso che dovrebbe favorire maggiormente l'adsorbimento di DNA al tessuto rispetto all'idrotalcite. Si è proceduto, quindi, alla deposizione layer by layer prendendo in considerazione solo i 5 e 10 strati. I 20 BL sono stati abbandonati in quanto nella precedente combinazione non hanno mostrato un'apprezzabile differenza rispetto ai 10 BL e nell'ottica di un processo industriale, risulterebbero troppo dispendiosi.

Prima di procedere alla preparazione dei campioni si è eseguita la crescita degli strati su disco di Silicio per verificare l'effettiva deposizione del rivestimento. In Figura 4.7 sono riportati gli spettri ATR-FTIR che rivelano la crescita dello spessore all'aumentare di trattamenti ciclici.

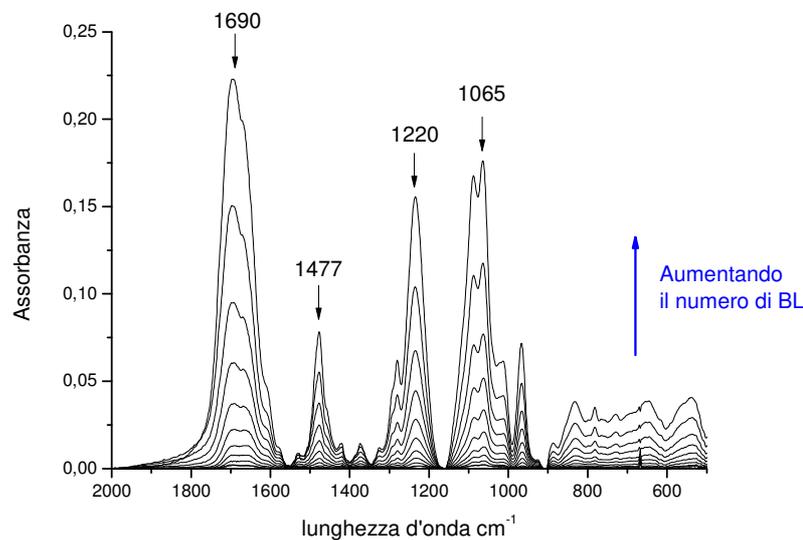


Figura 4.7: crescita su disco di silicio PDAC-DNA 0,1%

Aumentando il numero di strati l'intensità dei picchi aumenta a conferma che effettivamente si sta depositando carica sul substrato, i picchi di maggior interesse sono: il picco a 1690 cm^{-1} relativo ai gruppi citosina, guanina e timina del DNA così anche i picchi, 1220 e 1065 cm^{-1} tutti caratteristici del DNA, il picco a 1477 cm^{-1} , invece, è relativo al PDAC e si riferisce alla deformazione del legame C-H nella vibrazione dei gruppi CH_2 e CH_3 e alla deformazione asimmetrica dei gruppi O-H dell'acqua assorbita. Per ognuno di questi si registra un aumento d'intensità con il crescere del rivestimento depositato.

4.2.1 Morfologia

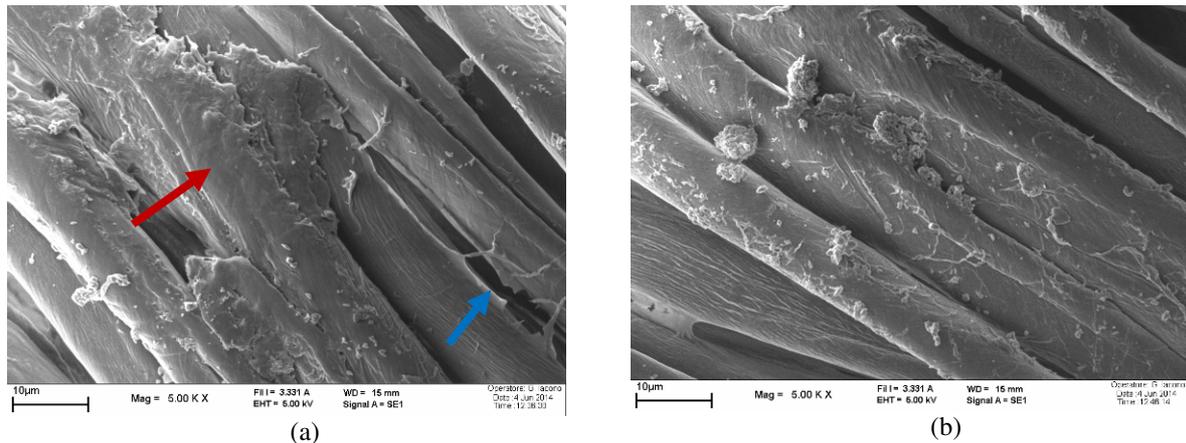
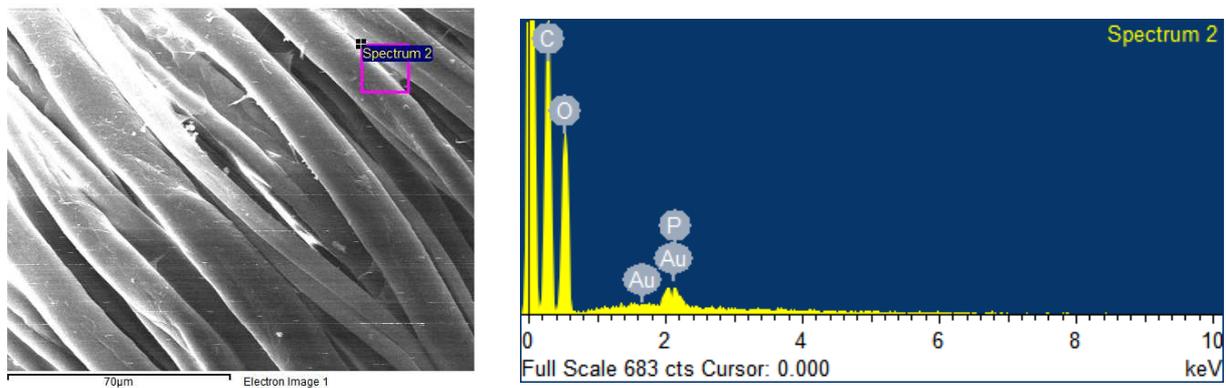


Figura 4.8: immagine SEM a 5.00 KX ingrandimenti di: (a) 5 strati, (b) 10 strati.

La Figura 4.8 (a), mostra, anche in questo caso, come il rivestimento depositato non sia omogeneo, ma siano presenti degli accumuli di carica, freccia rossa, e lo strato depositato, in alcune zone, sia così sottile da rompersi, freccia blu. Il campione a 10 strati, Figura 4.8 (b), evidenzia come le fibre siano maggiormente ricoperte dal rivestimento nonostante, anche in questo caso, siano presenti delle aree a concentrazione di carica maggiore, che non garantiscono quindi, l'omogeneità del coating. Questo risultato deve essere ora indagato attraverso l'analisi EDS. La Figura 4.9 mostra l'analisi EDS effettuata sul campione a 10 BL, l'intensità del picco relativo al fosforo è paragonabile a quello dell'oro utilizzato per la metallizzazione, indice che la quantità deposita sul substrato è esigua.



(a)

Figura 4.9: spettro ottenuto dall'analisi EDS sulla zona (a)

4.2.2 Analisi termogravimetrica

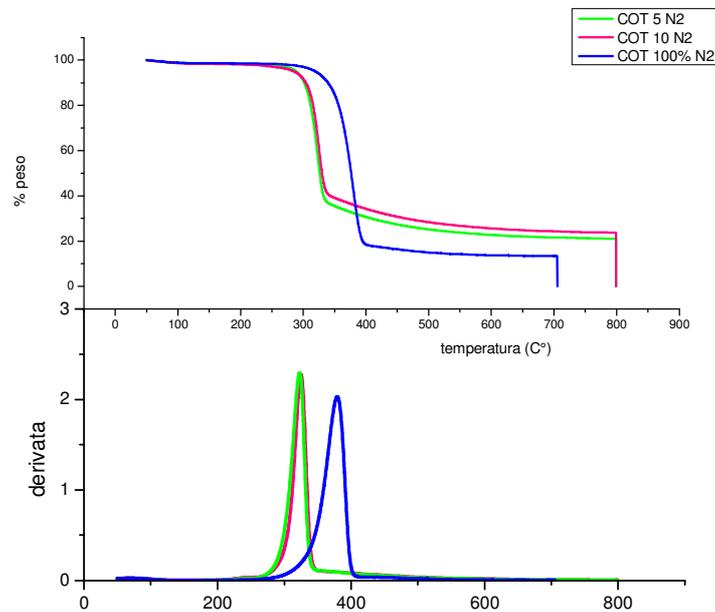


Figura 4.10: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

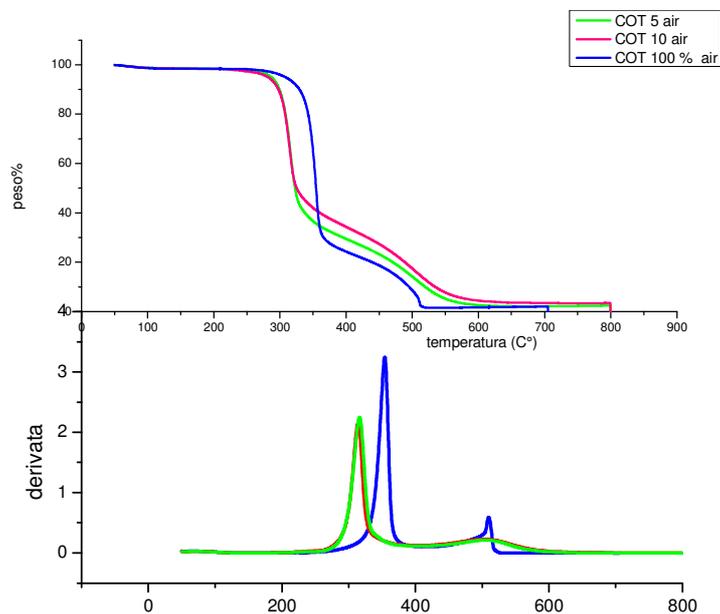


Figura 4.11: variazione in peso e velocità di decomposizione in aria dei campioni rispetto al riferimento

Rispetto a quanto già spiegato nel paragrafo 4.2.1 in merito alla degradazione del cotone, quello che si può evidenziare in Figura 4.11 è lo spostamento più marcato verso sinistra delle curve relative ai campioni 5 e 10 BL rispetto al riferimento, ciò comporta un anticipo della degradazione a una temperatura intorno ai 300°C ma con una velocità di decomposizione minore. La figura 4.10 inoltre, mostra non solo un anticipo della degradazione ma anche la formazione di un residuo carbonioso più stabile rispetto al cotone tal quale, con una

percentuale in peso maggiore siamo nell'ordine del 42 % in peso per il 10 BL e del 38% per il 5BL contro il 12 % per il cotone tal quale.

4.2.3 Ritardo alla fiamma

- Prove d'infiammabilità

Si procede quindi ad analizzare tramite il test UL 94 l'infiammabilità dei tessuti trattati.

UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.6: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	P₁(g)	T₁(s)	T₂(s)	T₁₀₀(s)	T_{tot}(s)	V(mm/s)	P₂(g)
Cotone 100%	1.3	20	85	65	101	1.53	0.2
5 BL	1.32	22	82	64	107	1.56	0.4
10 BL	1.36	18	105	88	140	1.13	0.5

Ciò che si può osservare dalla Tabella 4.6, sono i dati ottenuti per il campione Cotone 10 che registra un tempo di combustione del tratto utile T₁₀₀ pari a 88 secondi con una variazione rispetto al riferimento di +23 secondi e una velocità di combustione di 1,13 mm/s inferiore all'1,53 mm/s ottenuta per il riferimento. Il campione Cotone 5, invece, ha un comportamento confrontabile con quello di riferimento, senza registrare alcun miglioramento.

Si può affermare quindi che seppur tutti i campioni a seguito dell'esposizione alla fiamma siano bruciati completamente, senza spegnersi, il cotone 10 BL è il set di campioni che fin ora ha dimostrato il comportamento alla fiamma migliore, in termini di tempo d'innesco, con una variazione positiva di + 23 secondi rispetto al riferimento.

-UL 94 configurazione verticale

Tabella 4.7: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	P₁(g)	T₁(s)	T_a(s)	P₂(g)
Cotone 100%	1.32	20	17	0,37
Cotone 5	1.32	18	-	0.37
Cotone 10	1.36	16	-	0,49

A differenza di quanto detto per la configurazione orizzontale, in configurazione verticale i risultati ottenuti sono tutti confrontabili con il riferimento, Tabella 4.7 e questo implica che il rivestimento depositato non ha un'azione sufficiente di contrapposizione alla fiamma.

- **Comportamento alla combustione**

Tenendo conto dei risultati ottenuti con la prova UL 94 in configurazione orizzontale, è interessante andare a verificare il comportamento dei campioni al cono calorimetro e capire se il rivestimento deposto offre una buona barriera di protezione al fuoco, Tabella 4.8.

Tabella 4.8: dati ottenuti al cono calorimetro

	TTI±σ (s)	Δ (s)	pk HRR ±σ (kW/m ²)	HRR norm	Δ (%)	THR ±σ (MJ/m ²)	TSR ±σ (m ² /m ²)	Δ (%)	SEA ±σ (Kg/m ²)	Δ (%)
Cotone	29±6	-	109±5	100	-	1,9±0,1	4,1±3,1	-	-41±24	-
5 BL	20±5	-9	106±1	97	-3	1,8±0,3	5,6±2,4	-36	-38±13	-6,8
10 BL	20±6	-9	79±11	72	-28	1,4±0,4	4,6±2,4	-12	-8±28	-80

Di particolare interesse per lo studio, che si sta svolgendo, è il risultato ottenuto con il campione a 10 BL, dove a seguito della deposizione si è ottenuta una riduzione del picco del HRR rispetto al riferimento, del 28%, mentre il tempo d'innesco come gli altri parametri riportati risultano confrontabili rispetto al cotone tal quale.

Si procede quindi alla caratterizzazione morfologica dei residui, Figura 4.12, dove il confronto tra i campioni 5 BL e 10 BL mostra in entrambi i casi, la deposizione del rivestimento sulle fibre. Si nota però un'apprezzabile differenza in termini di quantità di strato deposto, non sono invece presenti bolle, che si potevano aspettare per l'azione intumescente dovuta alla presenza di fosforo. Dalle immagini invece non è possibile osservarle se non ad alti ingrandimenti, Figura 4.12.

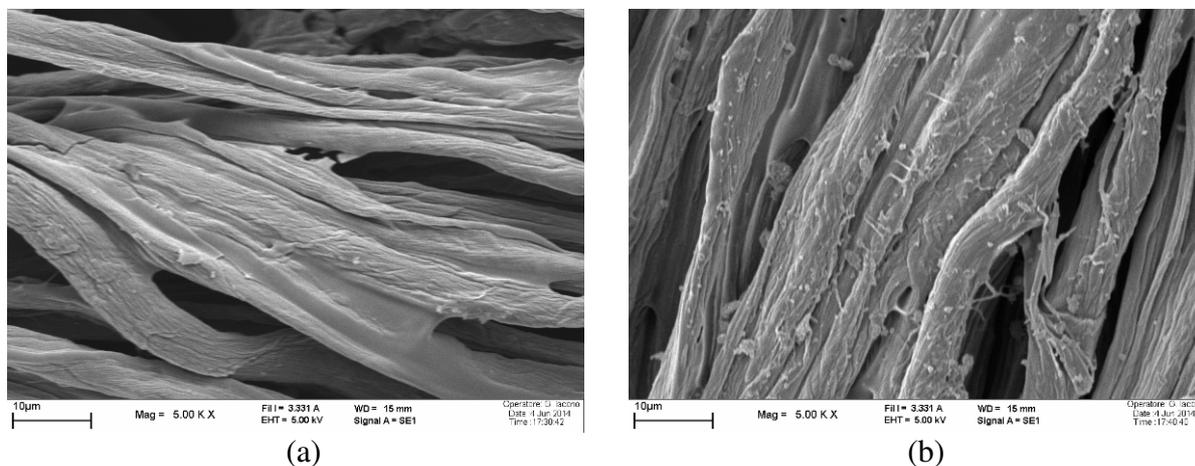


Figura 4.12: immagine residuo SEM a 5.00 KX ingrandimenti di: (a) 5 strati, (b) 10 strati.

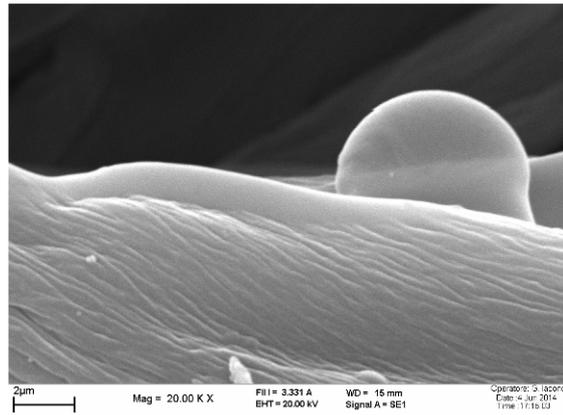


Figura 4.13: immagine residuo SEM 10 BL a 20.00KX ingrandimenti

Tenendo conto delle considerazioni fatte sui residui a livello morfologico, l'analisi EDS verrà riportata solo per il campione 10 BL, Figura 4.14 e Tabella 4.9. Ciò che si vuole indagare non è solo l'effettiva presenza del rivestimento ma anche l'omogeneità sulla superficie delle fibre.

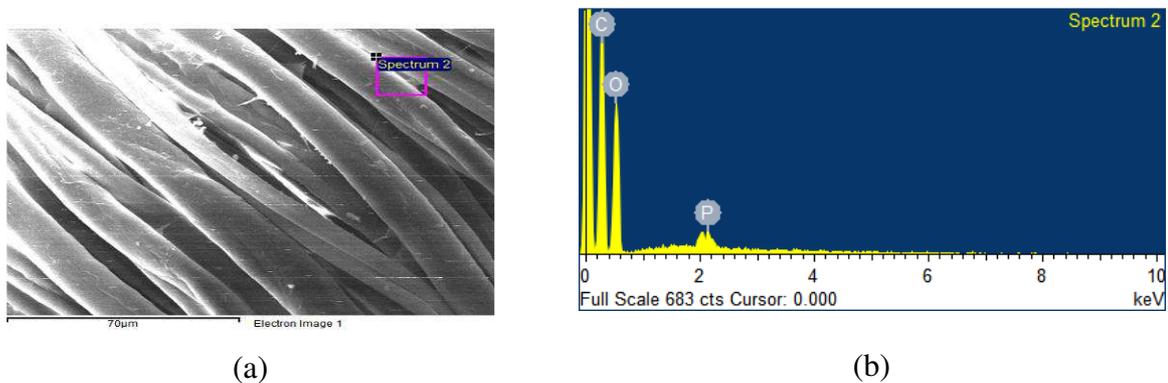


Figura 4.14: (a) immagine EDS su cui è stata effettuata l'analisi,(b) relativo spettro

Tabella 4.9: elementi rilevati mediante analisi EDS

Elemento	Peso %	% Atomica
C K	48.11	55.36
O K	51.43	44.43
P K	0.46	0.21
Totale	100.00	

Si è dimostrato mediante l'analisi EDS, l'effettiva presenza del Fosforo indice dell'avvenuta deposizione del DNA. La mappatura degli elementi rilevati, Figura 4.15, evidenzia come l'elemento più uniformemente distribuito ovviamente sia il carbonio, vista la natura delle fibre, ciò che è interessante è la mappatura del fosforo, che se paragonata al carbonio a livello di quantità dell'elemento presente, risulta notevolmente inferiore, ma a livello di dispersione il risultato ottenuto è soddisfacente, considerata la buona uniformità.

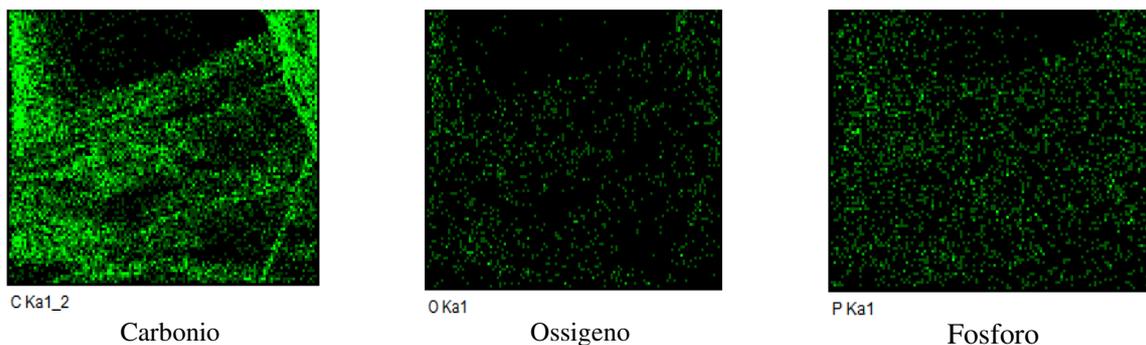


Figura 4.15: mappatura degli elementi rilevati

4.3 Caratterizzazione tessuti ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA 1%

In considerazione dei dati ottenuti nella precedente combinazione, si è ritenuto opportuno provare ad aumentare la concentrazione del PDAC in soluzione dallo 0,1% all'1% per cercare di capire se una concentrazione maggiore favorisca, di conseguenza, un maggior adsorbimento del DNA al substrato di cotone.

Prima di eseguire le prove si è eseguita la crescita su disco di silicio per valutare l'effettiva crescita del coating. In Figura 4.16 sono riportati gli spettri ATR-FTIR che rivelano la crescita dello spessore all'aumentare di trattamenti ciclici.

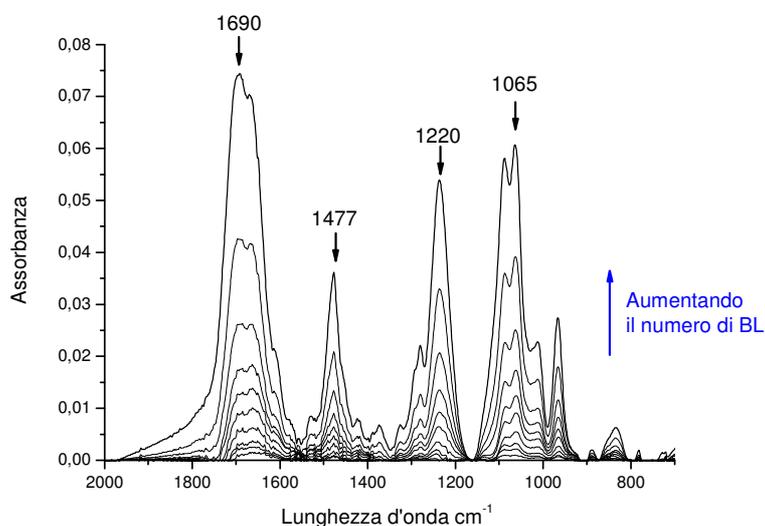


Figura 4.16: crescita su disco di silicio PDAC-DNA 1%

Come già commentato nel paragrafo 4.2 relativo alla caratterizzazione dei campioni DNA-PDAC 0,1% anche in questo caso al procedere della deposizione l'intensità dei picchi relativi al DNA e al PDAC aumenta, indice quindi, dell'avvenuta deposizione.

4.3.1 Morfologia

Osservando con attenzione le immagini al SEM ottenute è possibile stabilire che il risultato migliore si è ottenuto con il campione a 10 BL, dove lo strato depositato non solo è presente sulle fibre, ricoprendole completamente, ma anche tra di esse congiungendole, Figura 4.17.

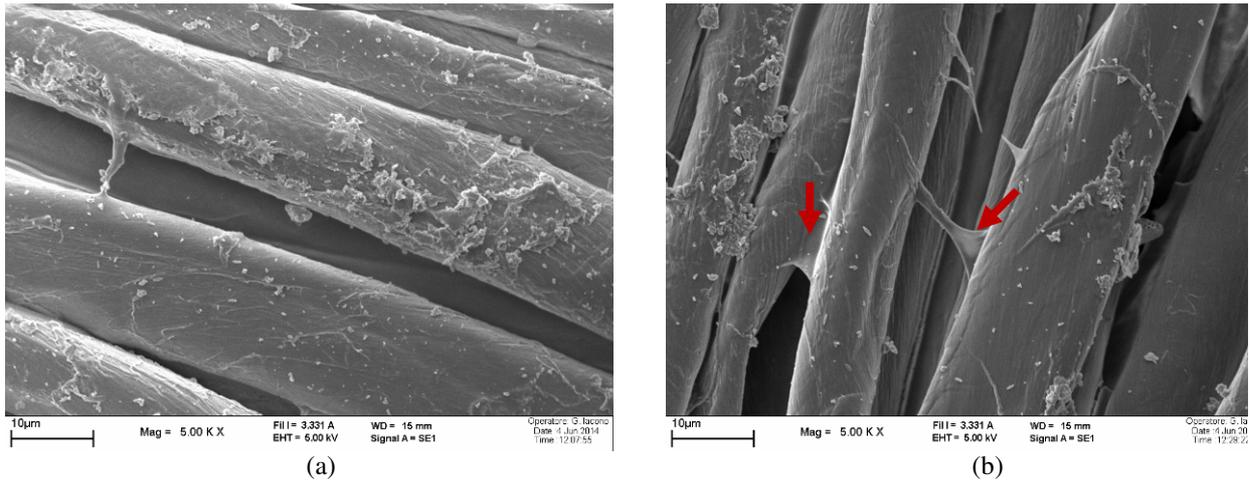


Figura 4.17: Immagine SEM a 5.00 KX ingrandimenti di: (a) 5 strati, (b) 10 strati

Si procede, quindi alla valutazione dei risultati ottenuti tramite analisi EDS, Figura 4.18

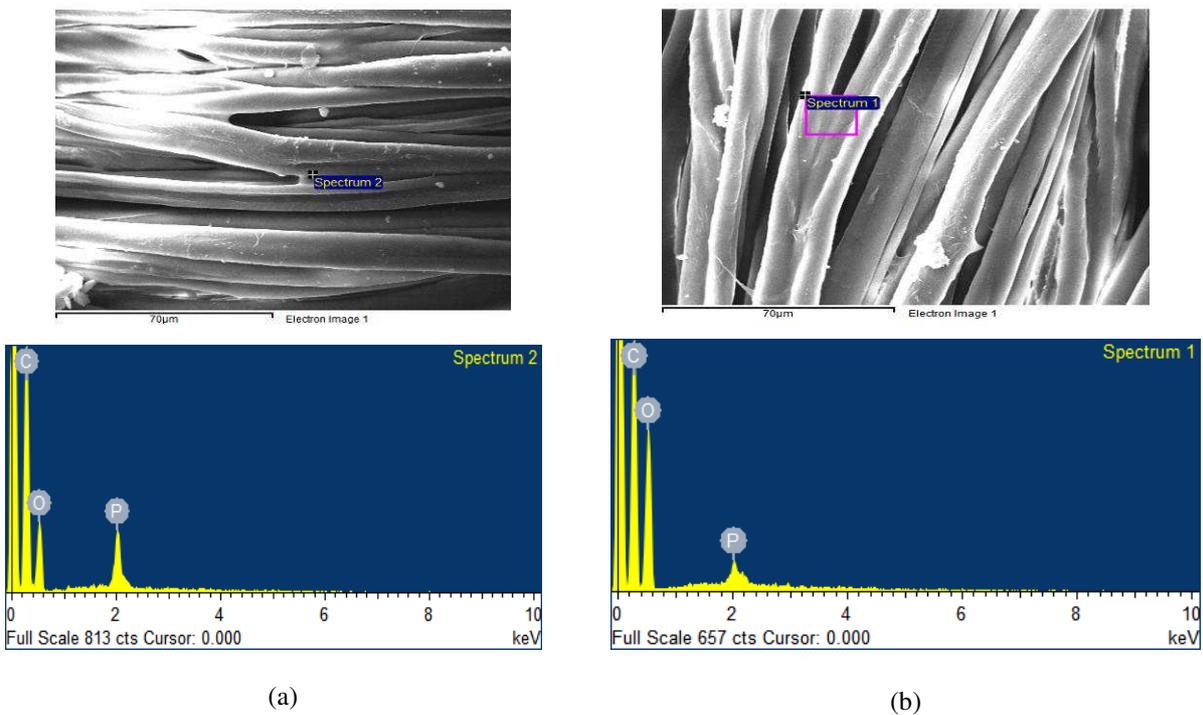


Figura 4.18: spettro ottenuto dall'analisi EDS sulla zona evidenziata sul campione: (a) 5 strati, (b) 10 strati

A dimostrazione di quanto detto in precedenza l'analisi EDS per entrambi i campioni evidenzia la presenza del fosforo. Come si può osservare dagli spettri, Figura 4.18 il picco relativo al fosforo risulta più intenso nel campione 5BL, risultato che trova conferma anche nella Tabella 4.10 che riporta la percentuale degli elementi rilevati. Quanto affermato, tuttavia, non è in disaccordo con quanto affermato per l'analisi morfologica, semplicemente l'analisi EDS è effettuata su una piccola area selezionata e quindi è possibile che localmente il contenuto di fosforo sia maggiore.

Tabella 4.10: elementi rilevati tramite analisi EDS: (a) 5 strati, (b) 10 strati.

Elemento	Peso %	% atomica
C K	61.92	69.33
O K	34.80	29.25
P K	3.27	1.42
Totale	100.00	

(a)

Elemento	Peso %	% Atomica
C K	48.80	56.14
O K	50.35	43.48
P K	0.85	0.38
Totale	100.00	

(b)

4.3.2 Analisi Termogravimetrica

In base alle analisi morfologiche effettuate si è potuta appurare l'effettiva deposizione del rivestimento, ora è interessante andare a studiare l'influenza che esso ha sulle proprietà termiche.

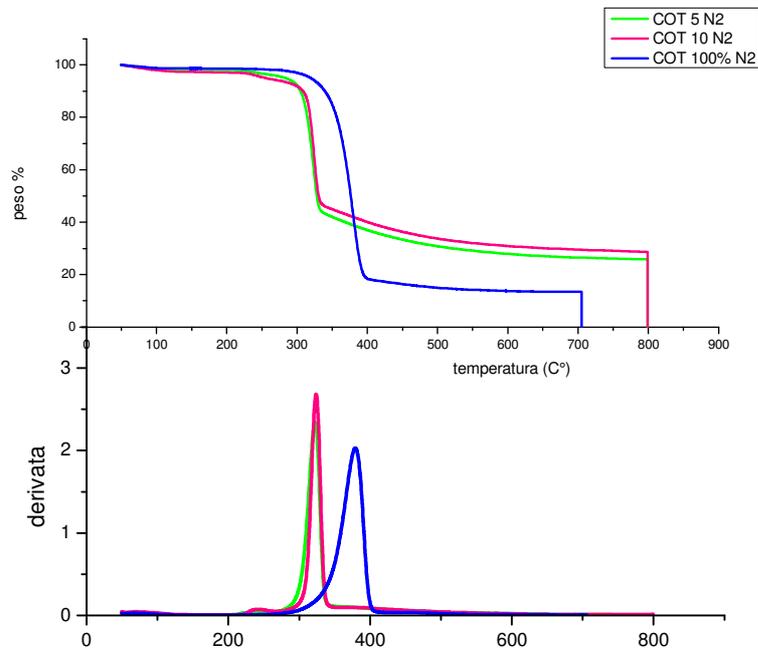


Figura 4.19: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

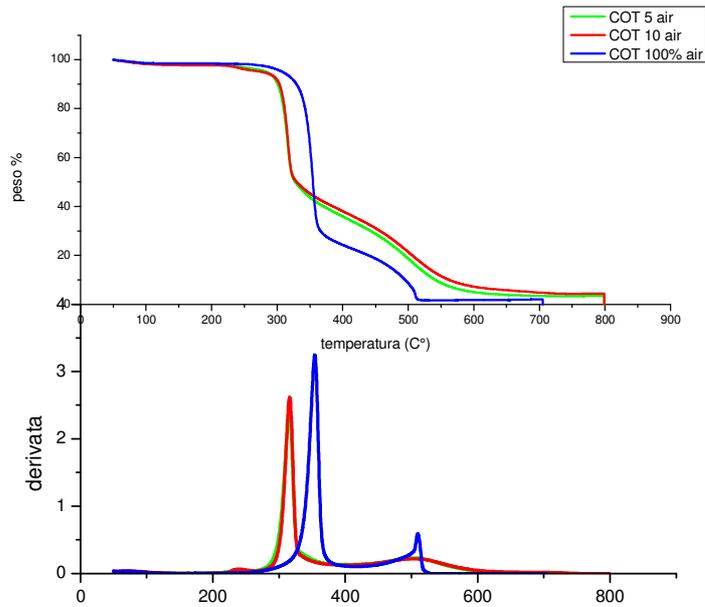


Figura 4.20: variazione in peso e velocità di decomposizione in aria dei campioni rispetto al riferimento.

Tenendo in considerazioni la spiegazione dei grafici, paragrafo 4.1.3, e le valutazioni fatte nel paragrafo 4.2.3, si può concludere che le curve termogravimetriche mostrano lo stesso comportamento del materiale sia per PDAC-DNA 0,1% sia per PDAC-DNA 1%. Le curve rispetto al cotone tal quale risultano spostate verso sinistra con un anticipo della degradazione intorno ai 300°C, una velocità di perdita di peso inferiore il che comporta la formazione di uno strato carbonioso stabile, questo per effetto dei gruppi fosfato del DNA.

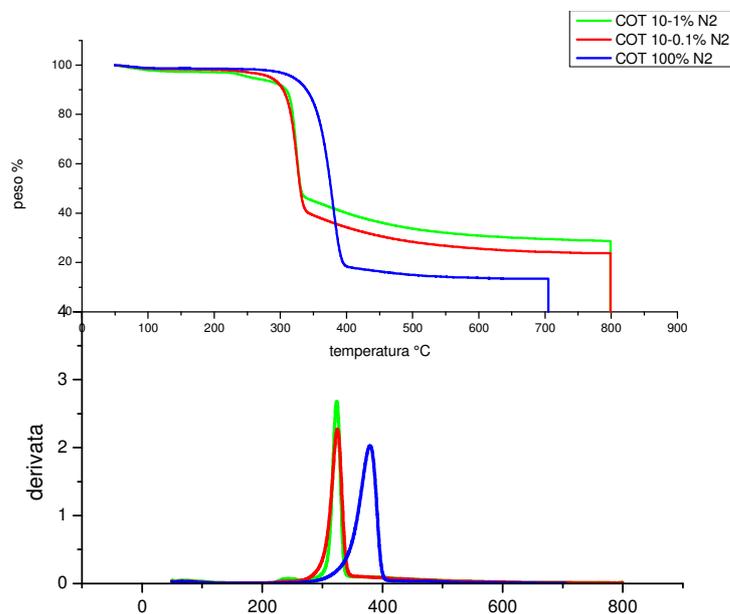


Figura 4.21: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

Può essere utile però, verificare tramite un confronto diretto tra PDAC-DNA 0,1% e PDAC-DNA 1% se ci siano delle differenze in termini di residuo formato dopo la degradazione, Figura 4.21. In entrambi i casi esso è maggiore rispetto a quello ottenuto per il cotone tal

quale e nello specifico il PDAC-DNA 1% forma uno strato carbonioso, in peso percentuale, maggiore al PDAC-DNA 0,1%, indice della protezione che il rivestimento sviluppa sulle fibre.

4.3.3 Ritardo alla fiamma - Prove d'infiammabilità

Dopo aver accertato che il rivestimento è presente in quantità tale da modificare la stabilità termica del campione rispetto al riferimento, si passa ad analizzare il comportamento al fuoco per stabilire se effettivamente il coating depositato conferisca ai campioni un comportamento ritardante alla fiamma.

- UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.11: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	P₁(g)	T₁(s)	T₂(s)	T₁₀₀(s)	T_{tot}(s)	V(mm/s)	P₂(g)
Cotone 100%	1.3	19	93	74	118	1.35	0.2
5 BL	1.3	23	106	82	122	1.20	0.8
10 BL	1.5	19	SPENTO T=35 D=45 mm				1.3

Com'è possibile osservare dai dati riportati in Tabella 4.11 riferita alla configurazione orizzontale, già il campione 5 BL mostra un ritardo alla fiamma se confrontato con il Cotone 100% in particolare, infatti, sul tempo T₁₀₀ del tratto utile c'è una variazione di più 8 secondi. Il risultato migliore si ottiene, però con i campioni 10 BL in cui tutti i campioni analizzati si spengono nel tratto utile, ad una distanza media di 45mm con un andamento della combustione del tessuto differente, Figura 4.22(b) una volta innescato, infatti, la fiamma va subito esaurendosi, lasciando gran parte del campione intatto.

Questo dimostra come il rivestimento depositato abbia rallentato la propagazione della fiamma, nei 5BL, fino allo spegnimento nei 10 BL, tutto ciò porta a concludere che in termini di ritardo alla fiamma la combinazione PDAC-DNA 1% permette di conseguire risultati migliori rispetto a quella PDAC-DNA 0,1% e che l'efficacia del rivestimento aumenta, aumentando il numero di strati.



Figura 4.22: foto campioni ottenuti con la prova UL94 in configurazione orizzontale: (a) 5 Strati, (b) 10 strati.

- UL 94 configurazione verticale, Tabella 4.12

Tabella 4.12: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione verticale

	$P_1(g)$	$T_1(s)$	$T_a(s)$	$P_2(g)$
Cotone 100%	1.32	19	15	0,24
5 BL	1.40	14	-	0.55
10 BL	1.47	16	-	0.63

Per quanto riguarda la prova UL 94 in configurazione verticale, prova più severa perché facilita la propagazione della fiamma, i risultati ottenuti sono meno incoraggianti, tutti i campioni sono bruciati completamente, mostrando velocità di propagazione del tutto confrontabili con il cotone tal quale. Il rivestimento seppur presente, considerato che il residuo in peso per il 10 BL è di circa il 42% a confronto del 18% del riferimento, quindi pari al doppio, non è riuscito a opporre una barriera al fuoco soddisfacente, Figura 4.23.



Figura4.23: foto campioni ottenuti con prova UL 94 in configurazione verticale (a) 5 strati, (b) 10 strati

- Comportamento alla combustione

Le prove al fuoco a fiamma diretta, fin qui eseguite, hanno mostrato un buon comportamento al fuoco dei campioni a 10 BL ora si procede ad analizzarli al cono calorimetro, Tabella 4.13.

Tabella 4.13: risultati al cono calorimetro

	TTI $\pm\sigma$ (s)	Δ (s)	pk HRR $\pm\sigma$ (kW/m ²)	HRR norm	Δ (%)	THR $\pm\sigma$ (MJ/m ²)	TSR $\pm\sigma$ (m ² /m ²)	Δ (%)	SEA $\pm\sigma$ (Kg/m ²)	Δ (%)
Cotone 100%	36 \pm 3	-	79 \pm 5	100	-	1.8 \pm 0.1	13.9 \pm 3.6	-	636 \pm 481	-
5 BL	15 \pm 2	-21	86 \pm 2	108	+8	1.5 \pm 0.1	6.9 \pm 3.5	-7	224 \pm 260	-65
10 BL	16 \pm 1	-20	87 \pm 5	109	+9	1.5 \pm 0.1	8.4 \pm 7.9	-5	80 \pm 642	-84

Come è possibile osservare dai dati riportati in Tabella 4.13 i risultati non sono esattamente quelli attesi, in base alle prove UL 94 ci si aspettava un miglioramento nel comportamento al fuoco, anche se le prove non sono in alcun modo paragonabili il comportamento valutato, infatti, è differente, nell'UL 94 è riferito all'esposizione a fiamma diretta nel cono, invece, a un flusso di calore. In ogni caso, i risultati ottenuti per i campioni rivestiti sono presso che paragonabili al cotone 100% di riferimento, a meno del tempo di innesco che è significativamente diminuito. Tra gli altri parametri la variazione del picco del HRR, infatti, è nell'ordine di errore della precisione dello strumento. Questo risultato può essere spiegato dalla presenza del PDAC che da un lato favorisce l'adesione del DNA al substrato positivo ma dall'altro ne facilita la combustione. Si sono quindi eseguiti, il SEM e l'EDS sui residui, per indagare l'effettiva presenza del rivestimento Figura 4.24 e Figura 4.25.

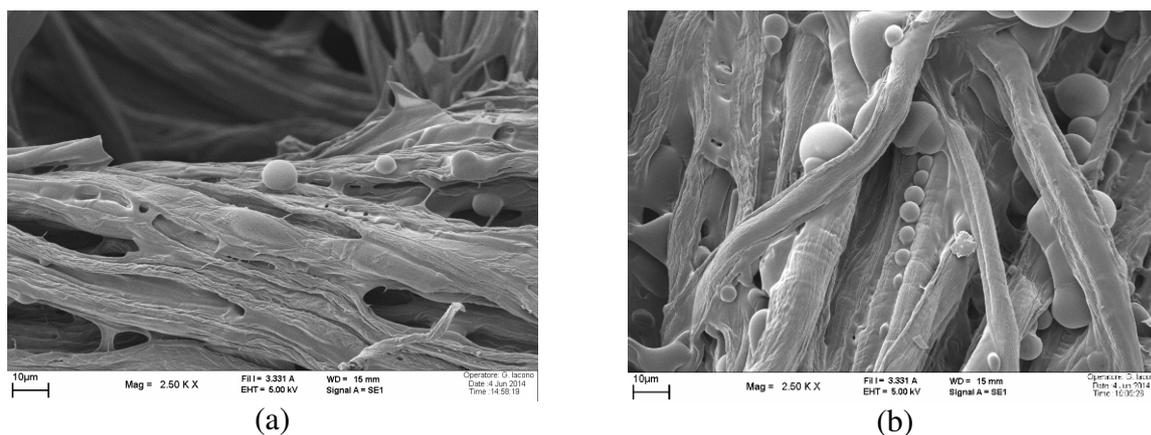


Figura 4.24: immagine al SEM a 2.50KX ingrandimenti: (a) 5 strati, (b) 10 strati.

L'immagine al SEM, Figura 4.22 se confrontata con la Figura 4.12 del paragrafo 4.3.2 rivela una differenza importante: la presenza di bolle, a indicare l'avvenuta reazione del DNA con effetto intumescente durante la combustione delle fibre, le bolle inoltre aumentano dal 5 BL al 10 BL.

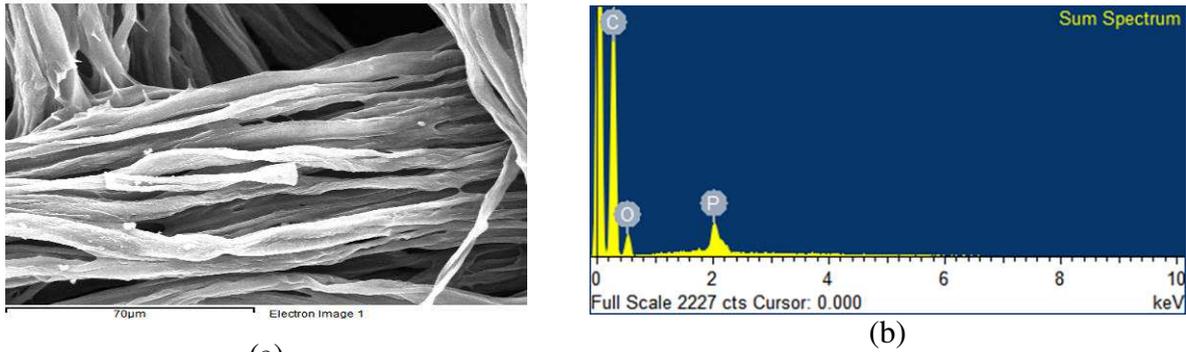


Figura 4.25: (a) immagine EDS su cui è stata effettuata l'analisi,(b) relativo spettro

Ciò che è importante evidenziare dall'analisi effettuata è il picco relativo al fosforo indicativo del DNA, per completezza si riporta anche la tabella con le percentuali degli elementi rilevati.

Tabella 4.14: percentuali elementi rilevati

Elemento	% peso	% atomica
C K	72.82	82.21
O K	21.05	16.91
P K	2.13	0.89
Totale	100.00	

Si è ritenuto opportuno eseguire anche una mappatura degli elementi rilevati durante l'analisi EDS, proprio per dimostrare che nonostante al cono non ci sia stato alcun miglioramento rispetto al riferimento, il rivestimento è presente, in particolare il DNA, e questo spiega i buoni risultati ottenuti per le prove di combustione UL 94 in configurazione orizzontale e per le prove di degradazione termica.

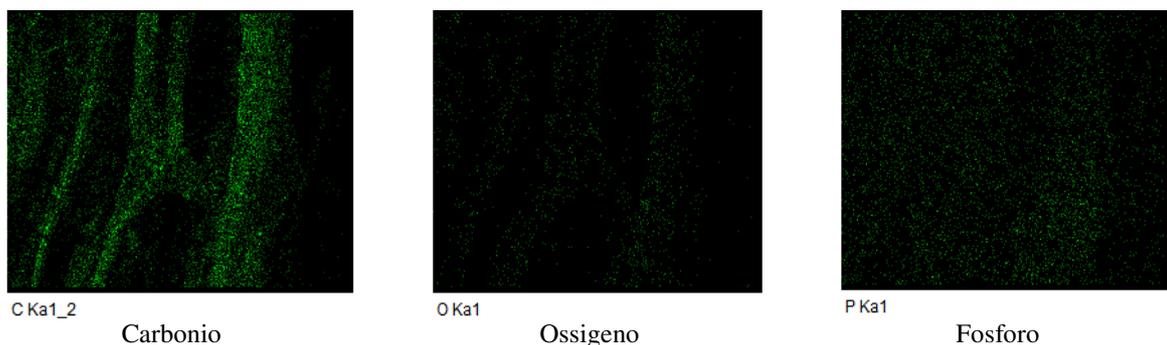


Figura 4.26: mappatura degli elementi rilevati

La Figura 4.26 mostra la dispersione del Carbonio, dell'Ossigeno e del Fosforo sulle fibre, come è possibile osservare quella del Fosforo risulta, seppur non in quantità consistente, omogeneamente distribuita sulle fibre, questo a ulteriore conferma che la deposizione del DNA c'è stata e in quantità sufficiente da riuscire a modificare le proprietà termiche e di ritardo alla fiamma dei campioni.

A conclusione di questa parte di lavoro si può affermare, a fronte dei risultati ottenuti, Tabella 4.15 che la combinazione DNA-idrotalcite non ha mostrato nessun evidente miglioramento, da qui l'alternativa di utilizzare come sorgente di carica positiva una soluzione di PDAC, utilizzando come parametro variabile la concentrazione, per ottenere risultati migliori in termini di comportamento alla fiamma.

Tabella 4.15: comportamento campioni

	Rivestimento	Infiammabilità	Comportamento al fuoco	Comportamento termico
HT-DNA	Scarso, non uniforme	●	●	●
PDAC-DNA 0,1%	Scarso ma uniforme	●	●	●
PDAC-DNA 1%	Consistente e uniforme	●	●	●

● Nessun miglioramento ● Parziale miglioramento ● Effettivo miglioramento

Complessivamente, si può quindi affermare che aumentando la concentrazione di PDAC si ottiene una deposizione uniforme e omogenea sulle fibre che permette al rivestimento di svolgere una barriera termica e al fuoco, efficace.

Un ulteriore sviluppo del lavoro, è stato quello di considerare l'effetto dell'idrotalcite. Si è valutato quindi, se la presenza di PDAC che dovrebbe favorire una deposizione più omogenea del rivestimento Figura 4.27, consenta di ottenere un effetto sinergico idrotalcite-DNA e conseguentemente un miglioramento dei risultati fin qui ottenuti.

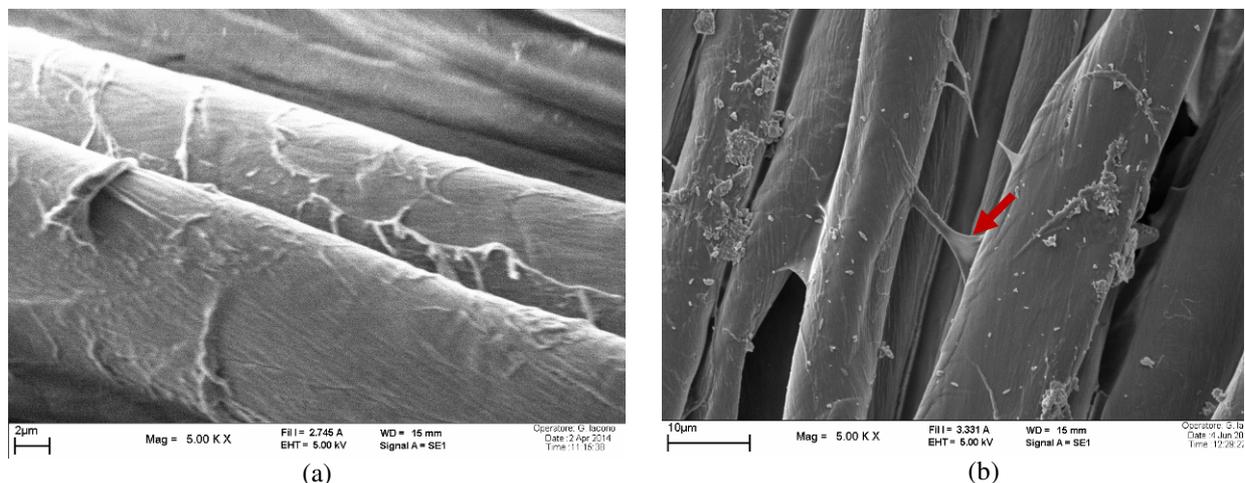


Figura 4.27:immagini SEM a 5.00 KX ingrandimenti di un campione a 10 strati: (a) idrotalcite-DNA, (b) PDAC-DNA 1%

4.4 Caratterizzazione dei campioni ottenuti mediante la combinazione PDAC-DNA all'1% e idrotalcite 0,1%

La metodologia di preparazione prevede, come spiegato nel paragrafo 3.3, in prima istanza la deposizione layer by layer e dopo l'asciugatura, l'immersione dei campioni per 30 minuti in una soluzione di idrotalcite allo 0,1%, dopo di che un'ulteriore asciugatura in stufa.

Anche in questo caso si è voluto verificare prima la reale crescita del substrato attraverso la crescita sul disco di silicio, infatti in Figura 4.28 sono riportati gli spettri ATR-FTIR che rivelano la crescita dello spessore all'aumentare di trattamenti ciclici.

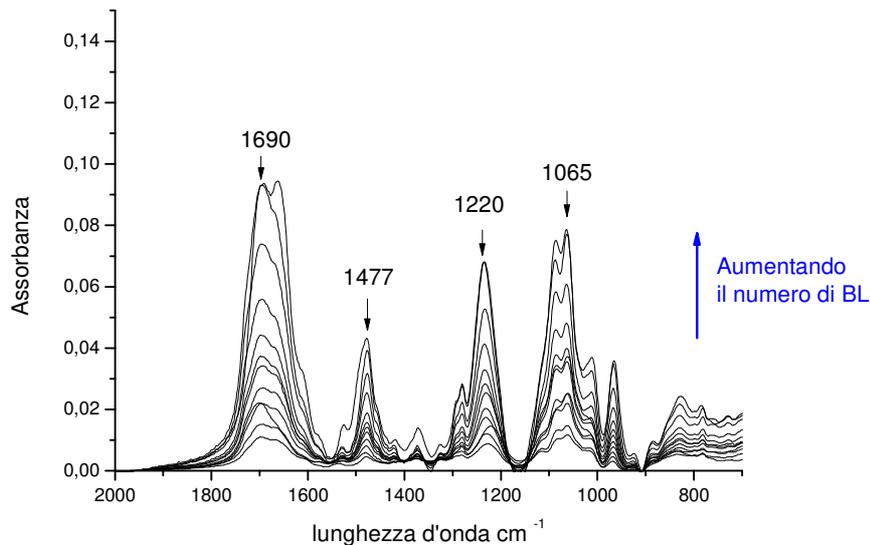
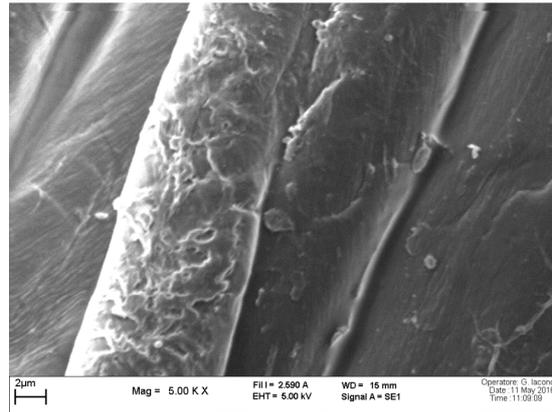


Figura4.28: crescita su disco di silicio set campioni PDAC-DNA-HT

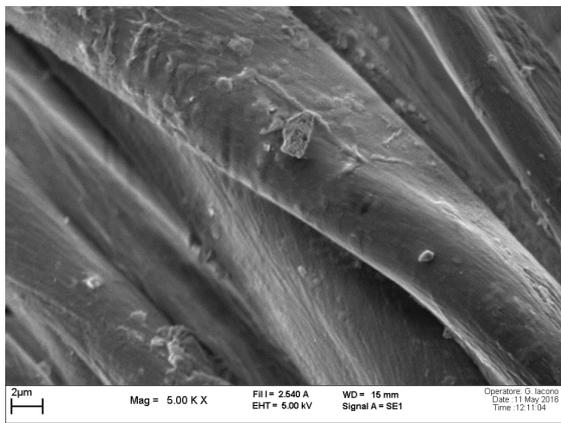
I picchi rilevati mostrano anche in questo caso che aumentando il numero di layer l'intensità aumenta, questo dimostra l'avvenuta crescita, è da evidenziare l'insorgere di un secondo picco a 1690 cm⁻¹ associabile all'idrotalcite, mentre tutti gli altri sono sovrapponibili ai precedenti rilevati per la combinazione DNA-PDAC all'1%, quindi relativi al DNA e al polimero.

4.4.1 Morfologia

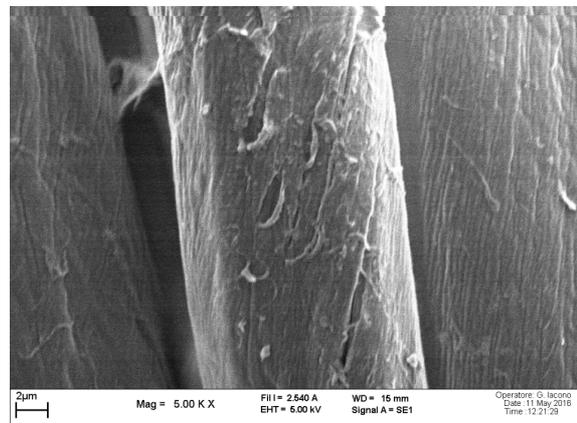
Dal punto di vista morfologico i campioni sono stati indagati sia tramite il SEM sia attraverso il FE-SEM, questo perché attraverso gli ingrandimenti ottenuti tramite il SEM, non è stato possibile individuare l'idrotalcite. Le immagini SEM in Figura4.29, mostrano le fibre ricoperte dal rivestimento in modo uniforme. In prima approssimazione, però, è difficile quantificare e discriminare in quale set di campioni si è ottenuto il risultato migliore, è altresì complicato identificare l'eventuale presenza dell'idrotalcite. A questi ingrandimenti non è possibile identificarla con precisione, tenendo conto anche della bassa concentrazione in cui è presente in soluzione.



(a)



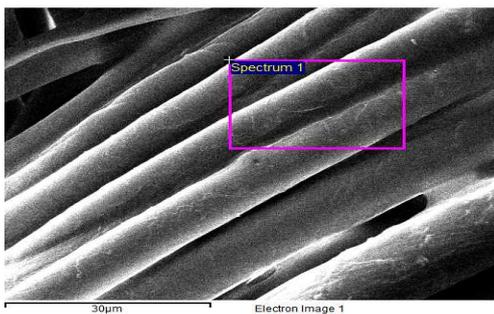
(b)



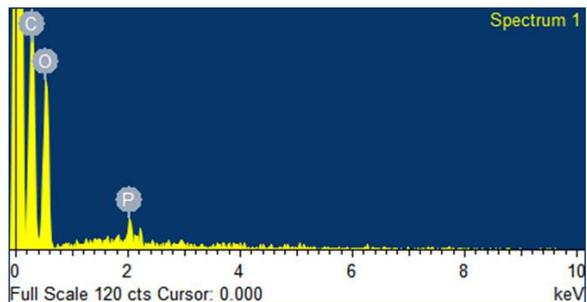
(c)

Figura 4.29: Immagine SEM a 5.00 KX ingrandimenti di: (a) cotone +HT (b) 5 strati, (c) 10 strati

L'analisi EDS è stata effettuata proprio con l'intento di verificare la presenza dell'idrotalcite.



(a)



(b)

Figura 4.30: (a) immagine EDS su cui è stato effettuato lo spettro, (b) relativo spettro

L'analisi EDS, Figura 4.30, mostra la presenza del DNA con il picco relativo al fosforo così come è riportato in Tabella 4.16, ma non c'è traccia dello zinco e dell'alluminio caratteristici dell'idrotalcite, per questo si è deciso di indagare ulteriormente i campioni tramite l'analisi al FE-SEM, Figura 4.31, prima di proseguire con le altre analisi, per cercare di capire se

eventuali miglioramenti rispetto ai risultati ottenuti con la precedente combinazioni sono attribuibili alla reale presenza di idrotalcite.

Tabella 4.16 elementi rilevati tramite l'analisi EDS

Elemento	% peso	% atomica
C K	46.74	54.11
O K	52.32	45.47
P K	0.93	0.42
Totale	100.00	

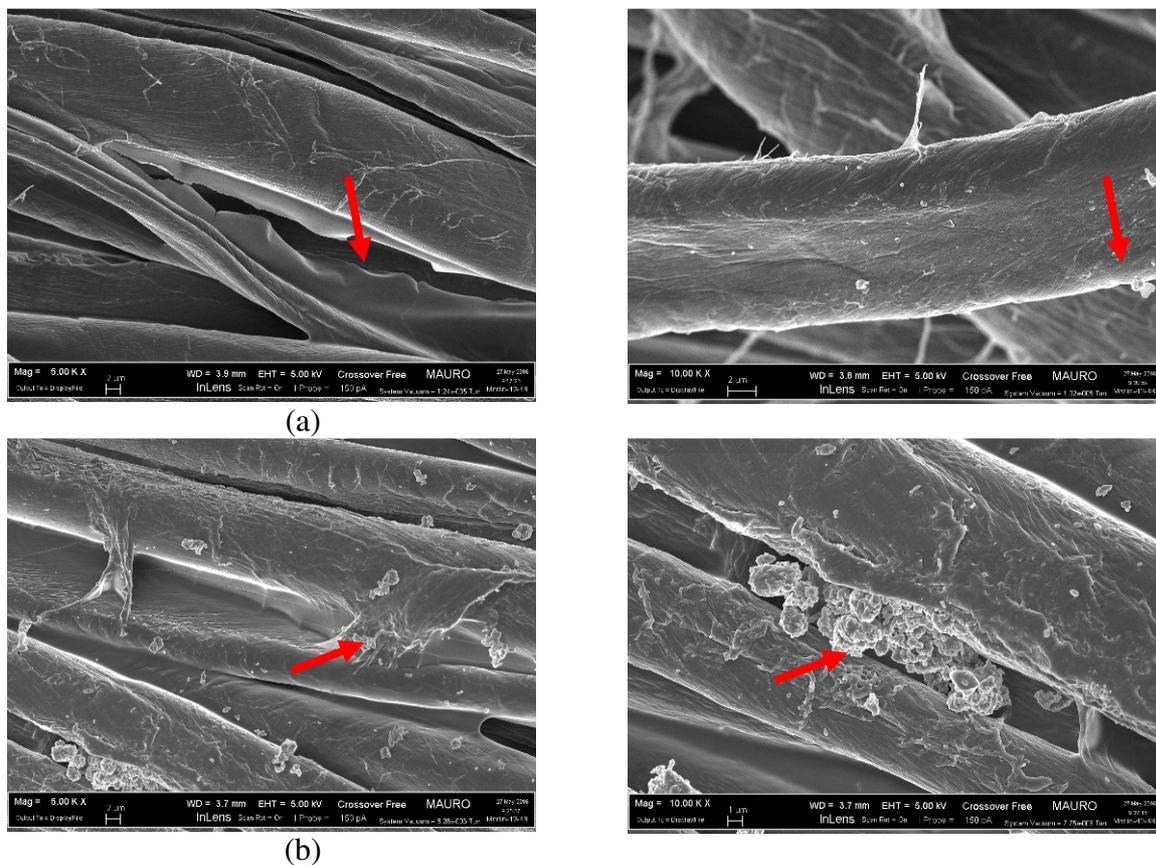


Figura 4.31 : immagini ottenute al FE-SEM: (a) cotone 5 strati (b) cotone 10 strati a 5.00 KX ingrandimenti e un particolare a 10.00 KX.

Quest'analisi permette, grazie agli elevati ingrandimenti effettuati, di rendere evidente che la deposizione ottenuta è uniforme sulle fibre ma che non riesce a coprire in modo continuo la trama del tessuto Figura4.31(a).

Ciò che è importante osservare in entrambi i campioni è la presenza di nanoparticelle di idrotalcite. Il cotone 10 BL presenta una quantità di carica maggiore Figura 4.31 (b), nel particolare a 10.00 KX si vede un accumulo di idrotalcite tra le fibre, queste considerazioni permettono di confermare la presenza della carica deposta seppur le precedenti analisi avessero dato esito negativo.

4.4.2 Analisi Termogravimetrica

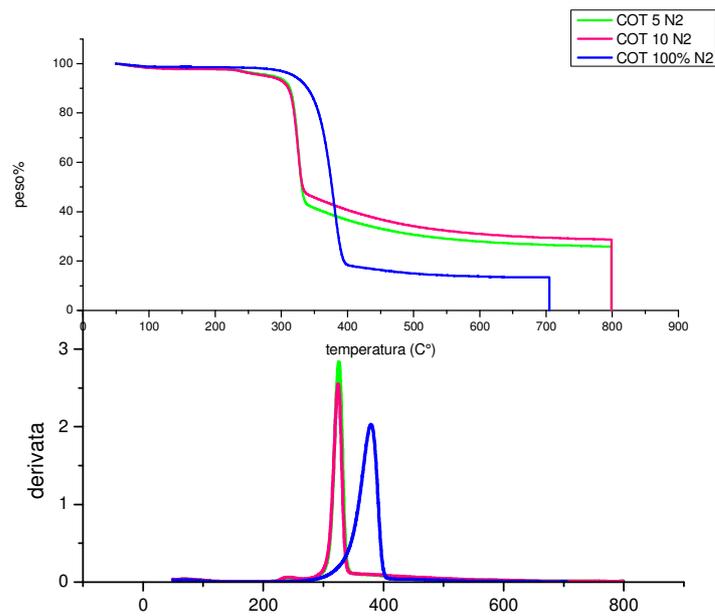


Figura 4.32: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

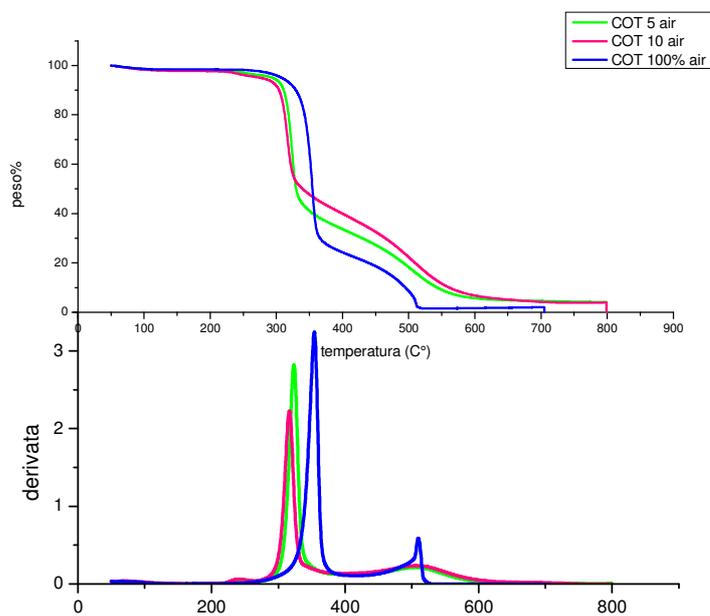


Figura 4.33: variazione in peso e velocità di decomposizione in aria dei campioni rispetto al riferimento

Questi grafici, Figura 4.32 e Figura 4.33 possono essere commentati in base alle considerazioni già fatte nel paragrafo 4.3.2. Il comportamento, infatti, è pressoché analogo e le curve risultano sovrapponibili a quelle per i campioni PDAC-DNA 1%. I gruppi fosfato del DNA portano le curve a traslare verso sinistra quindi, ad anticipare la degradazione e anche il

residuo percentuale ottenuto è confrontabile; questo indica che l'idrotalcite a questa concentrazione non influenza le proprietà termiche del materiale.

4.4.3 Ritardo alla fiamma

- Prove di infiammabilità

Dopo aver analizzato i campioni morfologicamente e termicamente e aver accertato la presenza dell'idrotalcite, seppur in minima quantità, si procede all'analisi del comportamento al fuoco per capire se tal presenza ha modificato e in tal caso, migliorato, il comportamento al fuoco.

- UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.17: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	$P_1(g)$	$T_1(s)$	$T_2(s)$	$T_{100}(s)$	$T_{tot}(s)$	$V(mm/s)$	$P_2(g)$
Cotone HT	1.22	18	122	104	157	0,96	0.20
5 BL	1.39	17	2 su 4 SPENTO				1,17
10 BL	1.44	17	SPENTO T=41 D=53mm	----	-----		1,29

In configurazione orizzontale si sono registrati risultati interessanti, Figura 4.34.



Figura 4.34: foto campioni ottenuti con la prova UL94 in configurazione orizzontale: (a) 5 Strati, (b) 10 strati.

Il risultato più rilevante è quello che si è ottenuto per i campioni 5 BL. Due campioni, infatti, si sono spenti entro il tratto utile, 100 mm, in un tempo medio di 93 secondi a una distanza media di 92 mm e gli altri due campioni si sono spenti entro i 150 mm con un tempo T_2 di 144 secondi, a cui corrisponde un tempo di combustione del tratto utile di 127 secondi che se paragonato al riferimento registra una differenza di più 23 secondi. Ne consegue un miglioramento rispetto alla formulazione PDAC-DNA 1%, l'idrotalcite, infatti, migliora l'effetto barriera del rivestimento LBL deposto, in quanto il numero di layer richiesto per ottenere l'autoestinzione del cotone diminuisce da 10 BL a 5 BL.

- UL 94 configurazione verticale

Tabella 4.18: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione verticale

	$P_1(g)$	$T_1(s)$	$T_a(s)$	$P_2(g)$
Cotone HT	1.21	27	---	0.25
5 BL	1.38	19	-	0,56
10BL	1.46	18	-	0.69

Lo stesso non si può sostenere per la configurazione verticale, Tabella 4.18, dove il riferimento con l'idrotalcite brucia completamente senza nessuna differenza rispetto al cotone 100%, e anche negli altri due set di campioni, il rivestimento non apporta nessun miglioramento, arrivano, infatti, entrambi alla combustione completa. Quello che si può rilevare è una differenza in peso del residuo pari al 55 % per il cotone 5 BL al 63% per il cotone 10 BL, indice della presenza del rivestimento, Figura4.35.

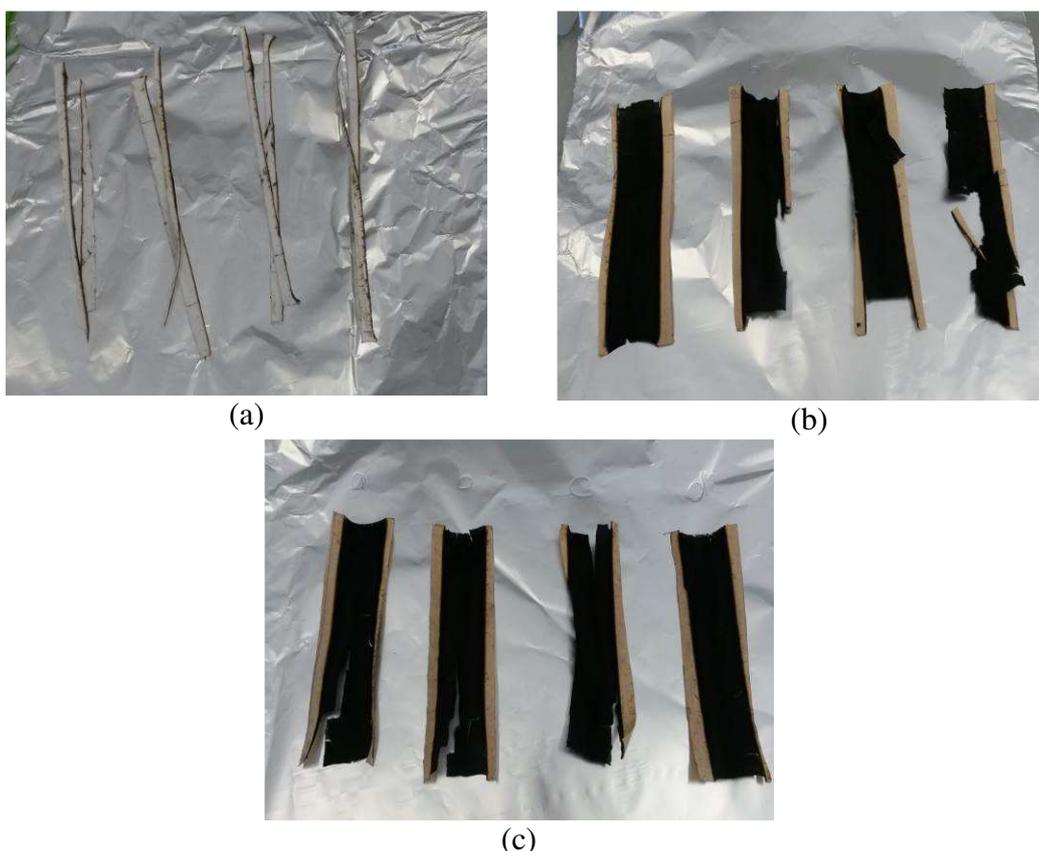


Figura 4.35: foto campioni ottenuti con la prova UL94 in configurazione verticale: (a) cotone + idrotalcite, (b) 5 strati, (c) 10 strati.

Nelle prove d'infiammabilità, soprattutto in configurazione orizzontale, si è centrato l'obiettivo iniziale: trovare una combinazione tra DNA-PDAC e idrotalcite che permettesse di ridurre i tempi di combustione dei campioni se non addirittura all'arresto della stessa.

- **Comportamento alla combustione**

Tabella 4.19: risultati al cono calorimetro

	TTI $\pm\sigma$ (s)	Δ (s)	pk HRR $\pm\sigma$ (kW/m ²)	Δ (%)	THR $\pm\sigma$ (MJ/m ²)	TSR $\pm\sigma$ (m ² /m ²)	Δ (%)	SEA $\pm\sigma$ (Kg/m ²)	Δ (%)
Cotone HT	32 \pm 5	-	109 \pm 4	-	1,9 \pm 0,1	10,8 \pm 3,5	-	36 \pm 44	-
5 BL	14 \pm 2	-18	82 \pm 6	-25	1,6 \pm 0,2	8 \pm 4,7	-26	3,73 \pm 38	-90
10 BL	15 \pm 4	-17	73 \pm 16	-33	1,4 \pm 0,2	16,8 \pm 10,6	56	100 \pm 115	175

Il dato interessante che si può evidenziare dalla Tabella 4.19 è la diminuzione del picco del HRR rispettivamente del 25% e del 33% per i campioni 5 BL e 10 BL, invece il TTI addirittura si riduce e il THR è pressoché confrontabile.

Un campione mostra buone proprietà di ritardo alla fiamma se il picco del HRR diminuisce e il tempo d' innesco alla fiamma aumenta, ciò vuol dire che il campione esposto al flusso di calore impiega più tempo per iniziare la combustione e durante questa la velocità di rilascio del calore è più bassa e il picco diminuisce. Tuttavia, come si può osservare dalla Tabella 4.19, mentre il picco del HRR diminuisce, il TTI non aumenta anzi si riduce quasi della metà rispetto al cotone con l'idrotalcite, come già è accaduto per la combinazione PDAC-DNA alla medesima concentrazione, la causa di questo comportamento è attribuibile al PDAC che a questa concentrazione in queste condizioni ne favorisce l'innesco alla combustione.

La caratterizzazione al SEM del residuo mostra come il rivestimento sia presente su entrambi i campioni analizzati, ma sul campione 10 BL la presenza del DNA è decisamente superiore, il riscontro di quanto affermato è la quantità di bolle formate dai fosfati durante la combustione, Figura 4.36

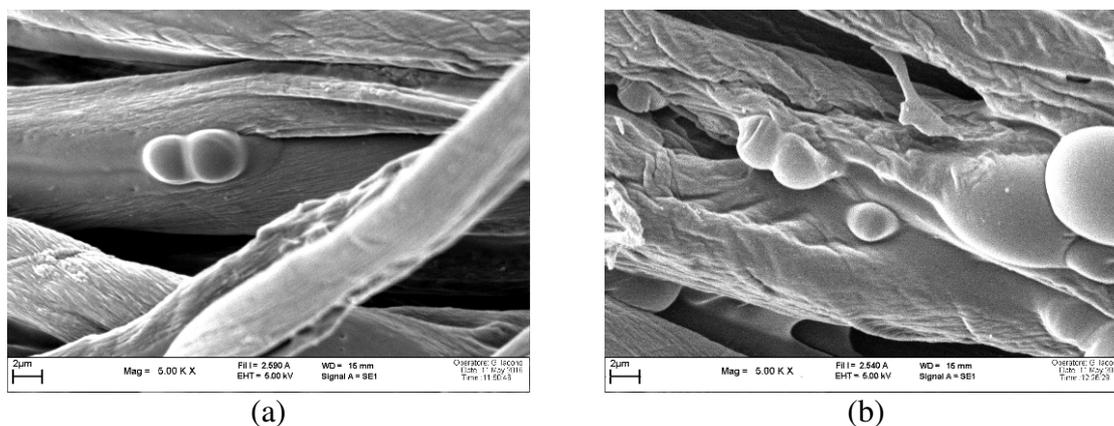
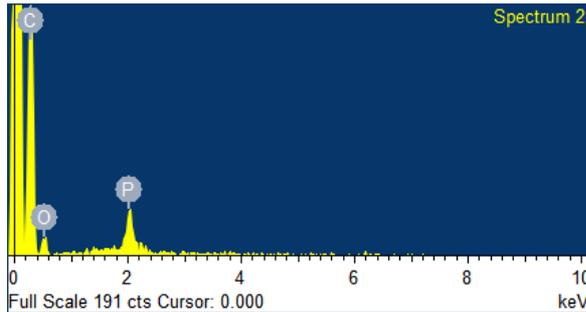
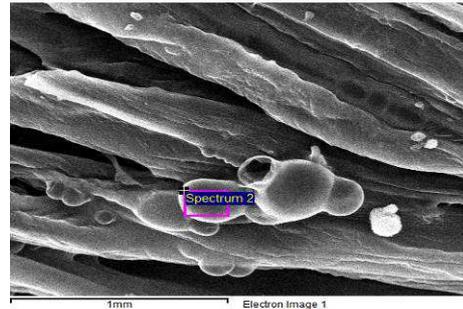
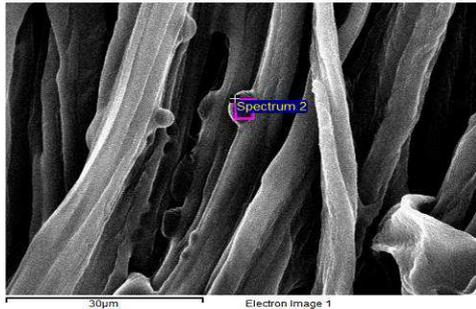
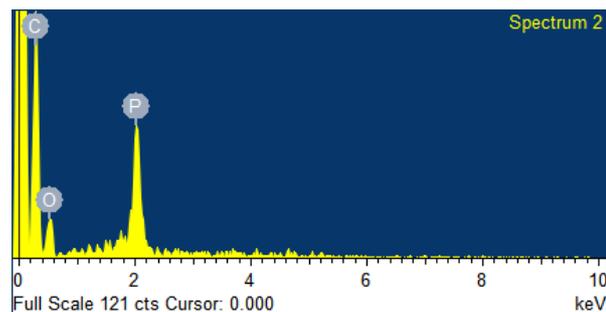


Figura 4.36: immagine al SEM a 2.50KX ingrandimenti: (a) 5 strati, (b) 10 strati.

Ad ulteriore conferma di quanto già detto si riporta l'analisi EDS sul campione Cotone 10, Figura 4.37.



(a)



(b)

Figura 4.37: spettro ottenuto dall'analisi EDS sulla zona evidenziata sul campione: (a) 5 strati, (b) 10 strati

Tabella 4.20: elementi rilevati durante EDS: (a) 5 strati, (b) 10 strati

Elemento	Peso %	% atomica
C K	79.62	84.81
O K	17.54	14.02
P K	2.84	1.17
Totale	100.00	

(a)

Elemento	Peso %	% Atomica
C K	68.94	76.62
O K	24.76	20.66
P K	6.20	2.71
Totale	100.00	

(b)

L'analisi mostra oltre al quantitativo superiore di fosforo nel residuo cotone 10 BL, anche l'assenza dell'idrotalcite, come già evidenziato nell'analisi effettuata prima della combustione.

In conclusione delle analisi svolte, si può concludere che nonostante l'idrotalcite sia presente in bassa percentuale, ha apportato un decisivo miglioramento nelle prove di infiammabilità, riducendo il numero di layer richiesto per l'autoestinzione del campione e ha influenzato il comportamento alla combustione, catalizzando la reazione intumescente e agendo da rinforzo alla fase espansa.

Ciò che si vuole stabilire ora, in base ai dati ottenuti, è quale tra le due formulazioni DNA-PDAC-DNA o PDAC-DNA-Idrotalcite ha permesso di raggiungere il miglior risultato nei termini delle proprietà analizzate.

4.5 Confronto PDAC-DNA 1% vs. PDAC-DNA 1%-HT 0, 1%

Per semplicità il confronto è effettuato prendendo in considerazione solo il campione Cotone 10 BL.

Per stabilire quale delle due combinazioni porta a una crescita maggiore del rivestimento si esegue la crescita su disco di silicio, si è deciso, quindi, di scegliere due picchi significativi in particolare quello a 1065 cm^{-1} e 1690 cm^{-1} e valutare la crescita del picco all'aumentare del numero di layer depositati sul substrato, Figura4.38.

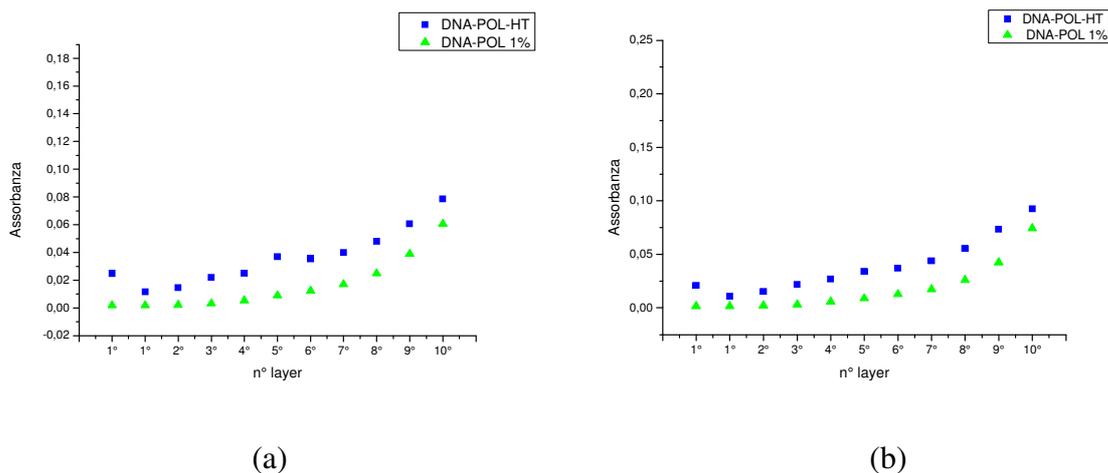


Figura 4.38: crescita su disco di silicio relativa al picco (a) 1065 cm^{-1} , (b) 1690 cm^{-1}

Per entrambe le combinazioni, i picchi crescono all'aumentare del numero di strati, considerato che entrambi sono relativi al DNA, ciò sta a significare che la quantità di DNA depositato aumenta via via che la deposizione procede, tuttavia nel set PDAC-DNA-HT la curva di interpolazione risulta traslata verso l'alto, segno che l'intensità del picco finale sarà maggiore e che si riesce ad ottenere una deposizione maggiore a un numero minore di strati.

4.5.1 Morfologia

Dal punto di vista morfologico, Figura4.39, non sono presenti delle variazioni rilevanti tra le due, in entrambe il rivestimento depositato risulta uniforme sulle fibre.

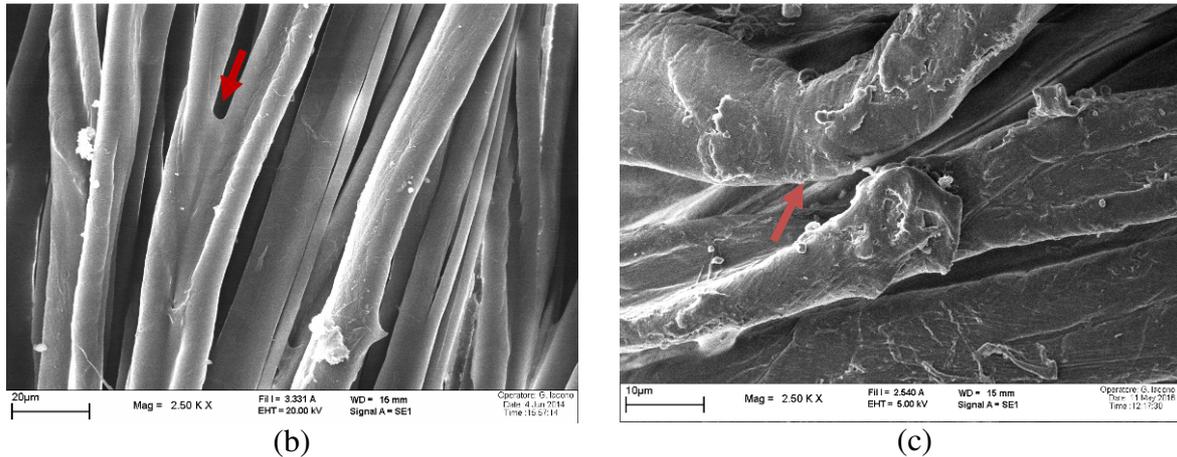


Figura 4.39: immagine SEM a 2.50 KX ingrandimenti di: (a) PDAC-DNA 10, (b) PDAC-DNA-HT

Morfologicamente, si può evidenziare, Figura 4.35 (a) un rivestimento uniforme omogeneo sulle fibre e a tratti anche tra le fibre, nella Figura 4.35 (b) le fibre sembrano rigonfiate, questo potrebbe essere un effetto della disposizione delle nanoparticelle lamellari rigide di idrotalcite all'interno del rivestimento depositato. L'analisi EDS non è riportata, essendo la concentrazione del DNA e del PDAC la stessa della formulazione PDAC-DNA 1%, già discussa nel paragrafo 4.3 e l'idrotalcite non visibile a questi ingrandimenti.

4.5.2 Analisi Termogravimetrica

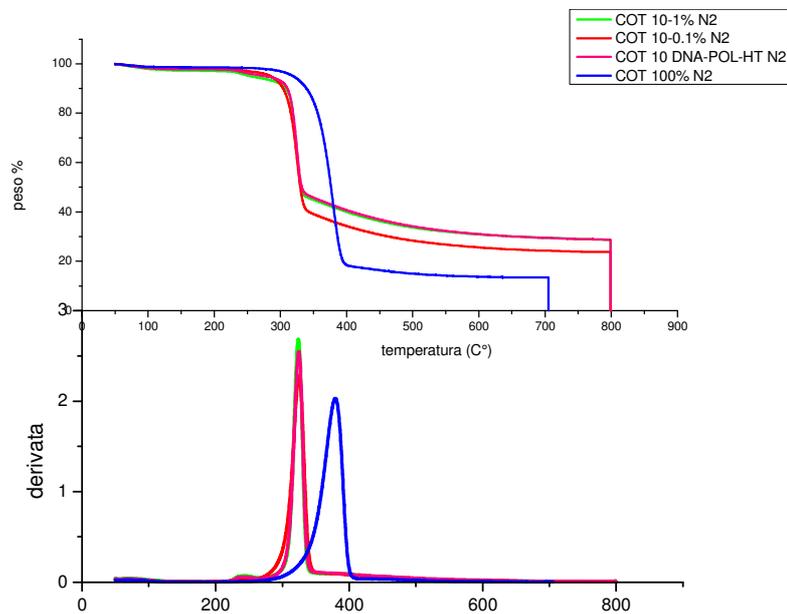


Figura 4.40: variazione in peso e velocità di decomposizione in azoto dei campioni rispetto al riferimento

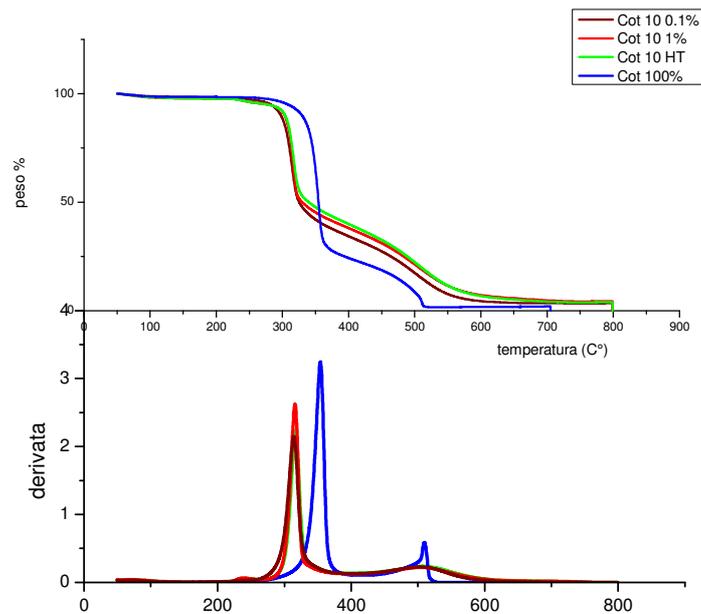


Figura 4.41 variazione in peso e velocità di decomposizione in aria dei campioni rispetto al riferimento

Per quanto riguarda le proprietà termiche la presenza dell'idrotalcite non modifica il comportamento del materiale. In Figura 4.39 e in Figura 4.41 dove sono riportate tutte le formulazioni analizzate, è possibile osservare che per i campioni PDAC-DNA 1% si ottiene un residuo percentuale maggiore rispetto a quelli PDAC-DNA 0,1%, come già commentato nel paragrafo 4.3.2, mentre risulta sovrapponibile alla combinazione PDAC-DNA-HT.

4.5.3 Ritardo alla fiamma - Prove di infiammabilità

La stabilità al fuoco è la proprietà più significativa che si voglia indagare per stabilire con precisione quale delle due combinazioni abbia meglio centrato l'obiettivo dello studio.

UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.21: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	P₁(g)	T₁(s)	T₂(s)	T₁₀₀(s)	T_{tot}(s)	V(mm/s)	P₂(g)
Cotone 100%	1.3	19	93	74	118	1.35	0.2
Cotone 5 BL 1%	1.3	23	106	82	122	1.20	0.8
Cotone 10 BL 1%	1.5	19	SPENTO				1.3
Cotone 5 BL HT	1.39	17	2 su 4 SPENTO				1,17
Cotone 10 BL HT	1.44	17	SPENTO	----	-----		1,29

A parità di concentrazione di DNA e PDAC si può riscontrare in Tabella 4.21 che il risultato migliore si è ottenuto con i campioni che dopo la deposizione layer by layer sono stati immersi mezz'ora nella soluzione contenente idrotalcite. Questo si evince dal fatto che non solo i campioni Cotone 10 BL HT si sono spenti tutti, risultato analogo alla formulazione PDAC-DNA 1%, ma anche i campioni Cotone 5 BL HT, hanno mostrato un buon comportamento alla fiamma. Due su quattro, infatti, si sono spenti nel tratto utile e gli altri due entro i 150 mm con un tempo di combustione superiore del 28% rispetto al Cotone 5 BL 1%, Figura 4.42. Si può, quindi, supporre che questo risultato sia dovuto all'effetto sinergico DNA-idrotalcite che insieme rendono la cinetica di combustione nel complesso più lenta.



Figura 4.42: foto campioni ottenuti con la prova UL94 in configurazione orizzontale: (a) Cotone 5 1% (b) Cotone 5 1% HT.

- UL 94 configurazione verticale

In configurazione verticale, invece come prevedibile, i risultati sono pressoché confrontabili, in tutte le formulazioni studiate, infatti, i campioni sono bruciati completamente senza mostrare significative variazioni rispetto alla combustione del cotone tal quale, Tabella 4.22

Tabella 4.22: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione verticale

	$P_1(g)$	$T_1(s)$	$T_a(s)$	$P_2(g)$
Cotone 100%	1.32	19	15	0,24
Cotone 10 1%	1.47	16	-	0.63
Cotone 10 HT	1.46	18	-	0.69

- Comportamento alla combustione

Un altro dato importante si è ottenuto con le prove al cono calorimetro, Tabella 4.23

Tabella 4.23: dati ottenuti al cono calorimetro

	TTI $\pm\sigma$ (s)	Δ (s)	pk HRR $\pm\sigma$ (kW/m ²)	pkHRR norm	Δ (%)	THR $\pm\sigma$ (MJ/m ²)	TSR $\pm\sigma$ (m ² /m ²)	Δ (%)	SEA $\pm\sigma$ (Kg/m ²)	Δ (%)
Cotone	32 \pm 5	-	109 \pm 4	100		1,9 \pm 0,1	10,8 \pm 3,5	-	36 \pm 44	-
10 BL 1%	16 \pm 4	-20	83 \pm 6	110	+10	1,6 \pm 0,1	7,8 \pm 3,4	-41	224 \pm 260	-65
10 BL HT	15 \pm 4	-17	73 \pm 16	66	-34	1,4 \pm 0,2	16,8 \pm 10,6	56	100 \pm 115	175

La tabella mostra come, nei campioni 10 BL HT il picco del HRR si sia notevolmente ridotto con una variazione percentuale pari a -34% rispetto al riferimento a differenza dei campioni senza idrotalcite che non solo non mostrano una riduzione del picco ma anzi un aumento con una variazione percentuale positiva del 10%.

Come già esposto, nessun risultato rilevante è stato ottenuto per quanto riguarda il tempo d'innesco, dove teoricamente ci si attenderebbe un aumento, indicativo di un ritardo nell'innesco della combustione, dato non ottenuto per nessuna combinazione studiata.

Dal punto di vista morfologico dei residui, il SEM non ha evidenziato particolari differenze, entrambe le combinazioni hanno mostrato soprattutto nei campioni a 10 BL la formazione di bolle, effetto caratteristico del DNA, presenza confermata anche dal fosforo rilevato dall'analisi EDS, Figura 4.43.

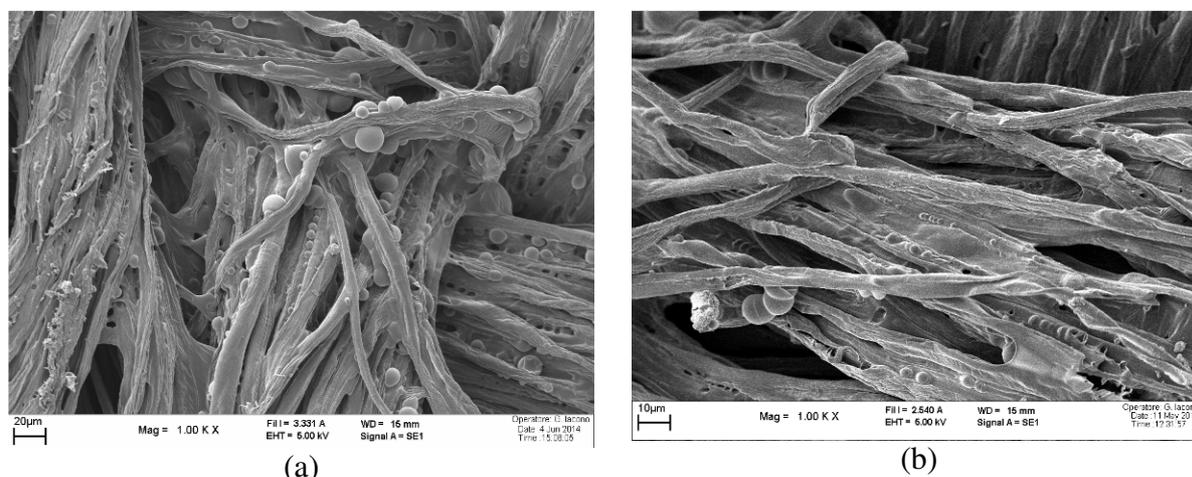


Figura 4.43: immagini SEM a 1.00KX ingrandimenti: (a) Cotone 10 1%, (b) cotone 10 1% HT

I campioni Cotone 10 BL HT sono quelli per cui si sono ottenuti i risultati migliori in termini di ritardo alla fiamma, il rivestimento depositato si è dimostrato uniforme sulle fibre ed efficace nel rallentare la cinetica di combustione dei campioni. In particolare con l'abbassamento del picco del HRR nelle prove al cono calorimetro e nell'UL 94 in configurazione orizzontale, dove sia i campioni a 10 BL che in parte quelli a 5BL, si sono spenti nel tratto utile all'analisi. Le analisi morfologiche hanno confermato: l'omogeneità della deposizione, la presenza di DNA con la formazione di bolle nei residui analizzati dopo la combustione e a elevati ingrandimenti al FE-SEM la presenza di nanocariche di idrotalcite. In conclusione, mentre l'idrotalcite combinata con il DNA non ha permesso di conseguire nessun risultato interessante, dal punto di vista del ritardo alla fiamma, in combinazione con PDAC-DNA 1%

ha portato a raggiungere l'obiettivo previsto: sviluppare un sistema intrinsecamente intumescente in grado di rallentare la combustione del tessuto se non ad arrestarla. A questo punto è interessante valutare l'eventuale influenza della concentrazione d'idrotalcite sul sistema studiato, aumentandola dallo 0,1% in peso all'1%.

4.6 Effetto della concentrazione dell'idrotalcite

Questi campioni sono stati preparati facendo seguire alla deposizione layer by layer PDAC-DNA 1% , la diffusione di idrotalcite a concentrazione 1% in peso.

4.6.1 Morfologia al SEM

Dal punto di vista morfologico, Figura 4.44, ciò che è importante notare è l'elevata concentrazione di carica presente sulle fibre, le particelle d'idrotalcite formano, infatti, degli aggregati sulla superficie del rivestimento.

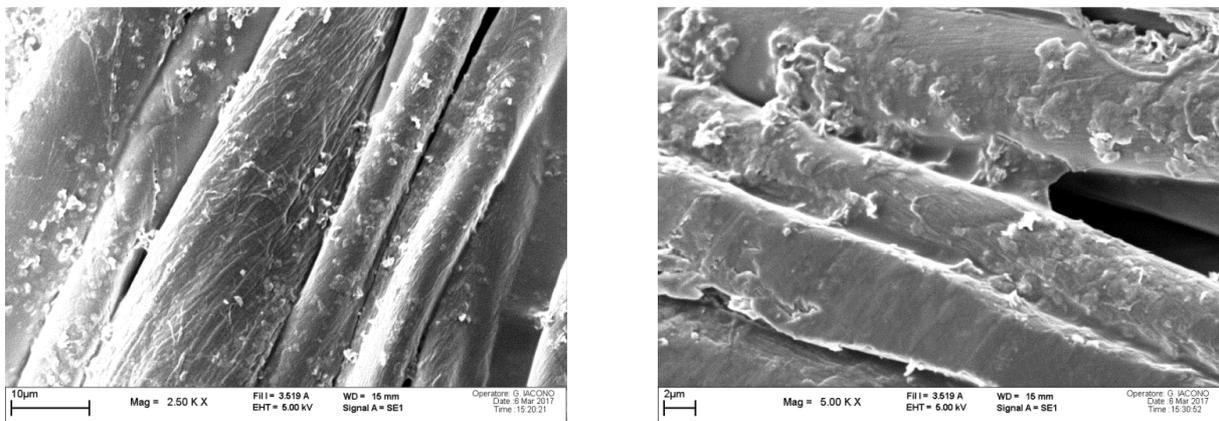


Figura 4.44: immagini al SEM a 2.5 KX e a 5.00 KX di un campione 10 BL

La deposizione di PDAC-DNA, come visto nel paragrafo 4.4, modifica la morfologia superficiale del cotone, il miglior rivestimento si ottiene con il 10 BL, dopo di che se il tessuto è esposto a una soluzione di idrotalcite a diversa concentrazione Figura 4.45 (b) si può concludere che:

- ✓ a bassa concentrazione 0,1% il rivestimento appare più rugoso e rigonfiato, a indicare un possibile cambiamento strutturale dovuto alla post-diffusione dell'idrotalcite;
- ✓ a concentrazione maggiore 1%, Figura 4.45 (c), si ha non soltanto un rigonfiamento del rivestimento ma anche la formazione di aggregati sul rivestimento stesso. Questi aggregati risultano omogeneamente distribuiti sulla superficie delle fibre e rappresentano una sostanziale differenza tra i campioni post trattati con idrotalcite allo 0,1%.

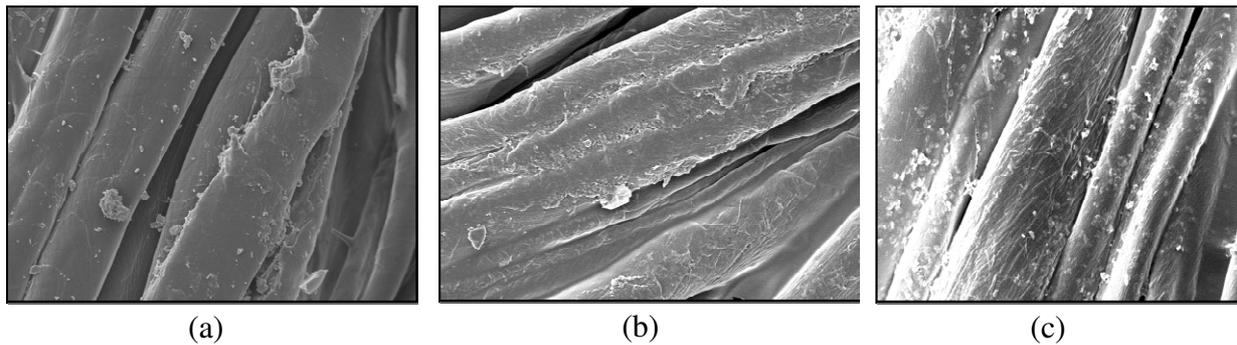


Figura 4.45 immagini SEM (a) PDAC-DNA 1%, (b) PDAC-DNA-HT 0,1%, (c) PDAC-DNA-HT 1%

4.6.2 Ritardo alla fiamma - Prove di infiammabilità

L'obiettivo è capire, quale effetto ha una concentrazione maggiore di nanoparticelle sul rivestimento se, quindi, ne migliorerà il comportamento al fuoco.

UL 94 configurazione orizzontale

Tabella 4.24: dati ottenuti tramite la prova UL 94 in configurazione orizzontale

	$P_1(g)$	$T_1(s)$	$T_2(s)$	$T_{100}(s)$	$T_{tot}(s)$	$V(mm/s)$	$P_2(g)$
Cotone 100	1.19	15	78	62	93	1,61	0.27
Cotone HT	1.27	19	82	62	99	1,61	0.36
Cotone 5	1,30	20	79	60	93	1,67	0.44
Cotone 10	1.24	17	72	55	82	1,82	0,42

Da evidenziare, Tabella 4.24, che nessun campione si è spento Figura 4.46, quindi, al contrario di quanto ci si poteva aspettare aumentando la concentrazione di nanoparticelle in soluzione si registra un effetto negativo. Le velocità e i tempi di combustione, infatti, risultano del tutto confrontabili con il riferimento e si ha una riduzione del residuo rispetto alla formulazione PDAC-DNA-HT 0,1% di circa l'11-12%.





Figura 4.46: immagine residui (a) 100% cotone,(b) COT+HT, (c) 5BL HT, (d) 10 BL HT

- Comportamento al fuoco

Il cono calorimetro, conferma il risultato ottenuto con la prova UL 94, l'aumento di concentrazione di idrotalcite non produce nessun effetto aggiuntivo a quanto già evidenziato, anzi il picco del HRR ha una variazione minore di quella registrata a concentrazione minore.

Tabella 4.25:dati cono calorimetro

	TTI±σ (s)	Δ (s)	pk HRR ±σ (kW/m ²)	pk HRR norm	Δ	THR ±σ (MJ/m ²)	TSR ±σ (m ² /m ²)	Δ (%)	Residuo (%)
Cot 100	17±3	-	95±3	100	-	2,4±0,1	3,6±3,5	-	0
Cotone	32±5	+15	109±4	115	14	1,9±0,1	10,8±3,5	+197	
HT									
10 BL	15±4	-2	73±16	76	-22	1,4±0,2	16,8±10,6	+366	10
HT 0,1%									
10 BL	10±2	-7	81±1	85	-14	2,2±0,2	1,4±1	-60	4
HT 1%									

I dati ottenuti, Tabella4.25, mostrano come l'aumento della concentrazione di idrotalcite non migliori le proprietà di ritardo alla fiamma del rivestimento depositato, il picco del HRR minore si ha infatti per i campioni 10 BL idrotalcite 0,1% con una variazione rispetto al cotone non trattato di -22. Un altro dato interessante da notare è il residuo in percentuale che si ottiene a combustione avvenuta, i campioni, infatti con concentrazione minore di idrotalcite presentano un residuo pari al 10% a conferma della maggiore quantità di rivestimento deposto.

Analizzando i residui attraverso la micrografia al SEM, Figura4.47, è possibile constatare come la morfologia dei campioni 10 BL 0,1 % HT sia del tutto simile a quella dei campioni 10 BL PDAC-DNA 1% con la formazione di bolle che rallentano il rilascio dei combustibili volatili e riducono la trasmissione del calore attraverso il cotone.

Al contrario, quando la concentrazione d'idrotalcite aumenta all'1% il numero e la dimensione delle bolle si riduce, la morfologia appare diversa, le fibre appaiono danneggiate e sembrano mantenere solo parzialmente la trama originale del tessuto e sono ricoperte da numerosi aggregati di nanoparticelle.

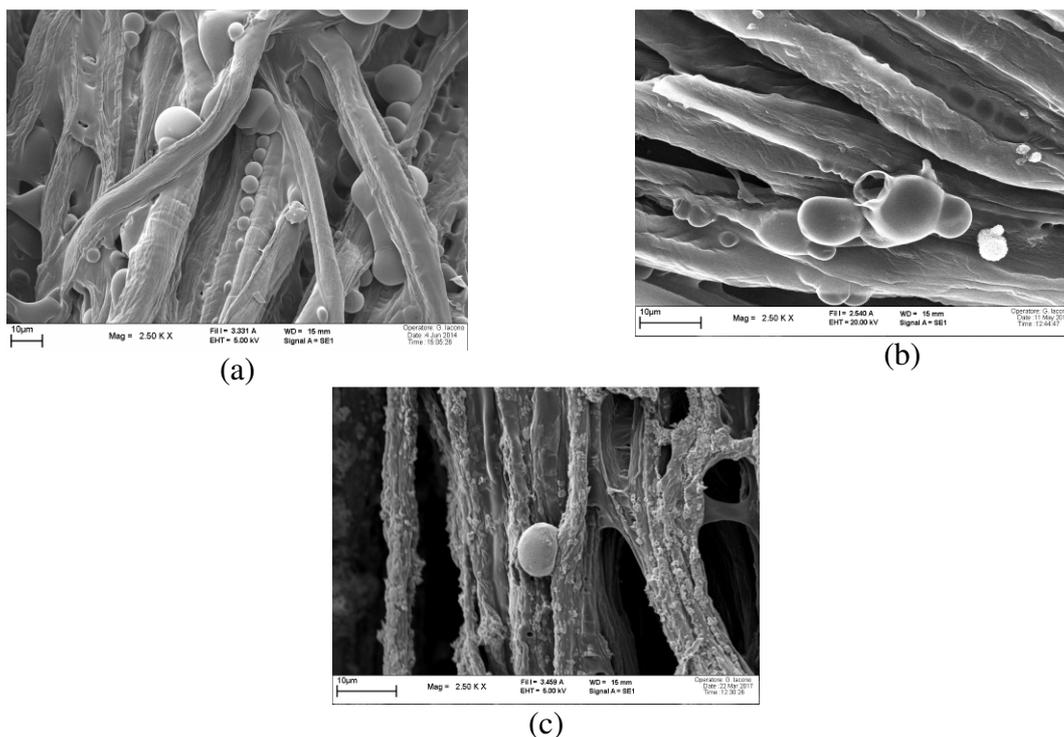


Figura 4.47: immagini SEM a 2.50 KX (a) PDAC-DNA, (b) PDAC-DNA-HT0,1% (c) PDAC-DNA HT 1%

Sulla base delle considerazioni fatte, in base ai risultati ottenuti tramite le prove al fuoco e lo studio della morfologia dei residui, si può affermare che quando la sospensione di idrotalcite è allo 0,1 %, essa contribuisce a migliorare l'effetto complessivo di ritardo alla fiamma agendo come un agente di rinforzo della struttura protettiva espansa e rilasciando gas nanocombustibili che vanno a diluire le specie volatili rilasciate dal cotone. Quando, invece, la concentrazione di idrotalcite è pari all'1% la formazione di aggregati di particelle sulla superficie del rivestimento depositato con il layer by layer ha un effetto negativo e il comportamento intumescente è significativamente ridotto. La conseguenza è che il rivestimento non riesce ad espandersi e non si forma una protezione stabile ed efficace durante la combustione.

Ne segue un confronto diretto delle proprietà dei campioni preparati, Tabella 4.26.

Tabella 4.26: proprietà ottenute per i campioni PDAC-DNA-HT 0,1% e 1%

	HT 0,1	HT 1%
Morfologia del rivestimento	omogeneo EDS non rileva l'idrotalcite	Omogeneo e quantitativamente superiore
Cono	pkHRR si abbassa del 23%	pk si abbassa del 14%
Prove d'infiammabilità	5 BL 2 spenti entro 100 mm 2 spenti entro i 150 mm 10 BL tutti spenti	Nessuno spento

A conclusione del lavoro svolto e delle analisi effettuate è possibile affermare che la formulazione che ha raggiunto l'obiettivo di questo studio, attraverso la deposizione di un rivestimento in grado di agire da barriera termica, proteggendo il materiale sottostante, ritardando o inibendo lo sviluppo della fiamma è il PDAC-DNA-HT allo 0,1%.

5. Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi si propone di deporre su un tessuto in cotone un rivestimento intrinsecamente ritardante alla fiamma che possa agire come barriera termica, promuovendo in questo modo la formazione di uno strato carbonioso adeso e continuo sul substrato. Per raggiungere tale risultato si è studiata la possibile sinergia tra DNA, PDAC e idrotalcite, considerando come parametro variabile del sistema la concentrazione dei componenti.

I sistemi analizzati sono PDAC-DNA 0,1% e PDAC-DNA 1% per 5 BL e 10 BL strati di deposizione. Il meccanismo di ritardo alla fiamma di questi rivestimenti può essere così schematizzato: il DNA incorporato nelle fibre inizia la sua degradazione, i gruppi fosfato accrescono la deidratazione del deossiribosio che risulta nella formazione di uno strato carbonioso stabile che allo stesso tempo è espanso dall'ammoniaca rilasciata dalle basi azotate. L'acqua presente nel rivestimento e prodotti di degradazione rilasciati dal PDAC contribuiscono all'espansione. Queste strutture termodinamicamente stabili agiscono come barriera, riducendo la quantità di prodotti di degradazione del cotone che alimentano la fiamma e allo stesso tempo la trasmissione del calore dalla fiamma al tessuto determinandone un effetto di ritardo nella propagazione. Delle due combinazioni analizzate i campioni PDAC-DNA 1% a 10 BL confermano quanto appena spiegato, le immagini al SEM mostrano un rivestimento uniforme e adeso alle fibre in grado di agire come barriera e promuovere l'autoestinzione dei campioni nelle prove d'infiammabilità. La presenza del DNA è accertata dalla cospicua formazione di bolle, visibili nell'analisi al SEM del residuo di combustione. I tessuti così trattati sono stati immersi in una sospensione di idrotalcite a diversa concentrazione per permettere la post-diffusione di particelle all'interno del rivestimento ottenuto con la tecnica layer by layer. L'analisi al SEM dei campioni mostra come a concentrazione minore, 0,1% in peso, la morfologia del rivestimento cambi rigonfiando, comportamento dovuto alla presenza di nanoparticelle lamellari rigide. Una maggiore concentrazione di idrotalcite, 1% peso, comporta la formazione di aggregati di nanoparticelle sulla superficie del rivestimento. Tutto ciò determina un comportamento diverso del materiale durante la combustione. La post diffusione di idrotalcite a bassa concentrazione promuove, infatti, la formazione di un rinforzo inorganico alla struttura espansa, catalizzando la reazione intumescente. Da ciò, ne consegue un miglioramento nelle prove d'infiammabilità, dove il numero di layers richiesto per ottenere l'autoestinzione del campione diminuisce da 10 BL a 5 BL. Al contrario, ad alta concentrazione, l'idrotalcite ha un effetto negativo sul comportamento alla fiamma, la formazione di aggregati di nanoparticelle sul rivestimento ne impedisce, infatti, il comportamento intumescente.

In conclusione i risultati ottenuti rappresentano uno spunto per ulteriori riflessioni, infatti, la strategia utilizzata in questo studio abbinando la tecnica layer by layer per la costruzione dell'architettura primaria del rivestimento e la post diffusione di nanoparticelle offre la possibilità di sviluppi futuri per nuovi sistemi ritardanti alla fiamma da applicare su substrati diversi.

Bibliografia

- [1] A. Horrocks, «Fire Retardant Materials,» Cambridge, Woodhead Publishing, 2001, pp. 128-181.
- [2] A. Horrocks, «Textile Finishing,» Bradford, Society of Dyers and Colourist, 2003, pp. 214-250.
- [3] «The nightdress regulation SI 839, 1967; the nightwear regulation SI 2043, 1985,» Londra.
- [4] Brushlinsky N.N.; Solokov S. V.; Wagner P.; Hall J. R. «World Fire Statistics,» *Report n°10 of Center of Fire Statistics of CTIF.*
- [5] Horrocks A.R., «Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions,» *Elsevier*, 2010.
- [6] Weil Edward D.; Levchik Sergei V. «Overview of mode of action and interaction of flame retardant,» in *Flame Retardant for Textiles- Practical Application*, Hanser, 2015, pp. 323-336.
- [7] Weil Edward D.; Levchik Sergei V. «Flame Retardant in commercial use or development for textile,» in *Flame Retardant for Textiles- Practical Applications*, Hanser, 2015, pp. 265-292.
- [8] Alongi J.; Carosio F.; Malucelli G. «Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: an overview,» *Elsevier Editorial System for Polymer Degradation and Stability.*
- [9] Decher G.; Schelenoff J. B. «Polyelectrolyte Multilayers an Overview,» in *Multilayer thin Films*, Wiley-VCH, pp. 1-12.
- [10] Lauter G.; Kirkland C.; Cain A.; Grulna J.C. «Clay-Chitosan Nanobrick Walls: Completely Renewable Gas Barrier and flame retardant nanocoating,» *Applied Materials Interfaces, American Chemistry Society*, 2012.
- [11] Yu-Chin Li; Mannen S.; Schulz J.; Grunlan J. C. «Growth and fire protection behaviour of POSS based multilayer thin films,» *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 3060.
- [12] Yu Chin Li; Mannen S.; Morgan A.; Chang S.; Yang Y.; Condon B.; Grunlan J. C. «Intumescent All polymer Multilayer Nanocoating Capable of Extinguishing Flame on fabric,» *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 3926-3931, 2011.
- [13] Alongi J.; Carosio F.; Malucelli G. «Flammability and combustion property of ammonium polyphosphate /poly(acrylic acid) based layer by layer architectures deposited on cotton, polyester and their blends,» *Elsevier Editorial System for Polymer Degradation and Stability.*
- [14] Alongi J.; Di Blasio A.; Cuttica F.; Carosio F.; Malucelli G. «Layer by layer assembly of flame retardant thin films on closed cell PET foams: Efficiency of ammonium polyphosphate versus DNA.,» *Elsevier Editorial System for Polymer Degradation and Stability*, vol. 113, pp. 189-196, 2015.
- [15] Alongi J.; Di Blasio A.; Carosio F.; Malucelli G. «Green DNA based flame retardant coating assembled through layer by layer,» *Polymer*, n. 54, pp. 5148-5153, 2013.
- [16] Alongi J.; Di Blasio A.; Carosio F.; Cuttica F. Malucelli G «Intumescent features of nucleic acids and proteins,» *Therm Acta*, n. 591, pp. 31-39, 2014.
- [17] Taboury J.; Liquier J.; Taillandier E. «Characterization of DNA structures by infrared spectroscopy,» *CAn. J. Chem.*, n. 63, pp. 1904-1909, 1985.
- [18] Alongi J.; Tata J.; Carosio F.; Frache A.; «Optimization of the procedure to burn textile

fabrics by cone calorimeter. Combustion behaviour of polyester,» vol. Part I.

- [19] Alongi J.; Tata J.; Frache A. «Hydrotalcite and nanometric silica as finishing additives to enhance the thermal stability and flame retardancy of cotton.,» *Cellulose*, n. 18, pp. 179-190, 2011.
- [20] Alongi J.; Carosio F.; Frache A.; Paravidino C. «Improving the flame retardant efficiency of layer by layer coating containing Deoxyribonucleic acid by post diffusion of hydrotalcite nanoparticles,» *Materials*, n. 10,709, 2017.

Ringrazio i miei genitori per avermi sempre sostenuta in tutti questi anni di studio, un grazie speciale alla mia mamma per la tenacia e la determinazione che mi ha insegnato e che mi hanno permesso di tagliare questo traguardo.

Ringrazio il mio relatore di tesi il Dt. Alberto Frache, il mio correlatore l'Ing. Federico Carosio per ciò che mi ha insegnato e la disponibilità, tutte le persone che lavorano nei laboratori per la professionalità e l'aiuto che mi hanno sempre dimostrato.