



Cluster Design next Made in Italy

Area di specializzazione “Design, Creatività e Made in Italy”

Progetto CTN02\_00053\_10024434 – “Progettazione di prodotti ‘Made in Italy’ funzionalizzati, innovativi e sostenibili – FUNK ITALY”

## **Deliverable D3.1**

### **Protocollo per coating multifunzionale dei tessuti cellulosici**

Partner coinvolti

CNR

Città Studi SpA – Pointex

UNIFI

Autori:

CNR-STIIMA	CNR-IPCB
Anastasia Anceschi Alessia Patrucco Claudio Tonin	Rachele Castaldo Francesca De Falco Federico Olivieri Roberto Avolio Mariacristina Cocca Maria Emanuela Errico Gennaro Gentile

## 1. Polimerizzazione del pirrolo su tessuti di cotone

Pirrolo,  $\text{FeCl}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. Il tessuto in cotone è stato fornito da Marchi & Fildi S.p.A.

I tessuti sono stati puliti mediante estrazione Soxhlet con diclorometano ed etanolo per rimuovere eventuali impurità. I campioni sono stati quindi essiccati a  $105^\circ\text{C}$  fino a peso costante. Per la polimerizzazione in fase liquida, sono state utilizzate diverse quantità di pirrolo per determinare il massimo assorbimento dei tessuti. Sono stati testati due diversi agenti ossidanti:  $\text{FeCl}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Il rapporto molare pirrolo/ossidanti è stato 1:9 per  $\text{FeCl}_3$  e 1:1 per  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Il rapporto bagno finale è stato 1:40. In dettaglio, i campioni pesati sono stati prima immersi nella soluzione ossidante per 30 minuti alla quale è stato aggiunto il monomero pirrolo sotto continua agitazione per 2 ore a temperatura ambiente per completare la reazione. Successivamente, i tessuti sono stati risciacquati con acqua deionizzata, essiccati a  $105^\circ\text{C}$  fino a peso costante. I tessuti di cotone così trattati sono stati pesati per valutare la quantità di polipirrolo polimerizzato sui campioni.

Nella polimerizzazione in fase vapore, i tessuti sono stati impregnati con una soluzione acquosa al 10% (w/w) di ossidante ( $\text{FeCl}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) per 2 ore, quindi essiccati per 24 ore a temperatura ambiente. In un altro approccio, i campioni sono stati lasciati bagnati per valutare il ruolo dell'acqua nella diffusione del pirrolo. Quindi i campioni sono stati posti in un recipiente chiuso con atmosfera satura di pirrolo ottenuto versando 20 ml di pirrolo sul fondo del recipiente. Il recipiente è stato inserito in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 24 h, quindi i campioni sono stati risciacquati con acqua deionizzata ed essiccati a  $105^\circ\text{C}$  fino a peso costante.

Campioni selezionati di cotone rivestiti con polipirrolo utilizzando i due diversi catalizzatori sono stati ricoperti di silicone per prevenire la degradazione del polimero conduttivo. Sono stati testati tre diversi siliconi ottenuti da Farbotex (Cerrione-Bi). I silicone sono denominati CERRIOSORB P-FUV, MICROCELL PM / C ID e CERRIOSIL FIM.

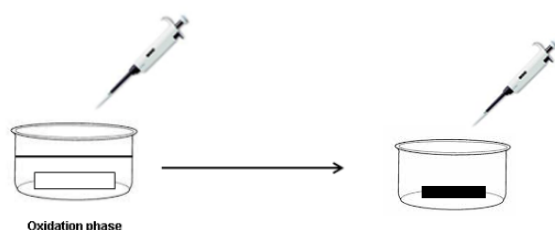
Sia il tipo e la concentrazione dei diversi ossidanti che i metodi di polimerizzazione giocano un ruolo importante nell'entità della deposizione di polipirrolo come descritto di seguito.

### ***- Polimerizzazione in fase liquida***

Il tessuto pulito è stato immerso nella soluzione acquosa ossidante per 30 minuti, quindi è stato aggiunto il monomero; la reazione è stata lasciata avvenire per 2 h, sotto continua agitazione.

Per quantificare l'assorbimento massimo di polipirrolo sul cotone, sono state studiate diverse quantità di monomero, da 0.5 g / L a 4 g / L.

Il rapporto molare pirrolo/ossidanti è stato 1:9 per  $\text{FeCl}_3$  e 1:1 per  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .



**Figura 1:** Rappresentazione schematica delle due fasi della polimerizzazione in fase liquida

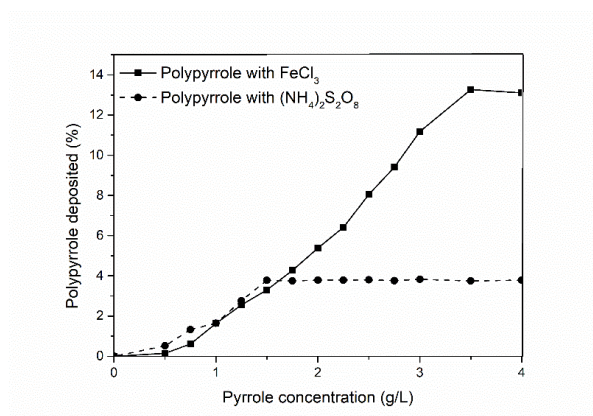
La tabella 1 mostra che l'uso di  $\text{FeCl}_3$  come agente ossidante induce una deposizione di polipirrolo che aumenta quasi proporzionalmente fino a 3.5 g / L. Per concentrazioni più elevate il polipirrolo depositato non aumenta ulteriormente raggiungendo un plateau di circa il 13% in peso.

D'altra parte, l'uso di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  comporta una maggiore quantità di deposizione per concentrazioni fino a 1.5 g / L (3.30% vs 3.78%) dove viene raggiunto un plateau. Pertanto, il 13% è la quantità massima di polipirrolo che può essere depositata sulla superficie della fibra con  $\text{FeCl}_3$  come ossidante rispetto a circa il 3.8% con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Questo andamento è mostrato graficamente in Figura 2.

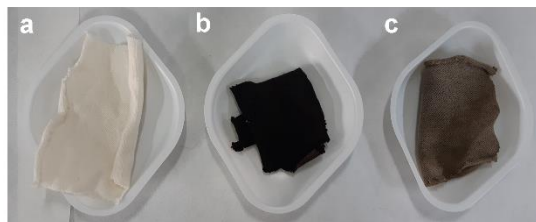
<b>Concentrazione di poirrolo (g/L)</b>	<b>Polipirrolo depositato con <math>\text{FeCl}_3</math> (%)</b>	<b>Polipirrolo depositato con <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8</math> (%)</b>
0	0	0
0.5	0.15	0.52
0.75	0.61	1.33
1	1.63	1.64
1.25	2.55	2.76
1.5	3.30	3.78
1.75	4.27	3.75
2	5.38	3.79
2.25	6.42	3.79
2.5	8.05	3.80
2.75	9.41	3.76
3	11.18	3.83
3.5	13.27	3.75
4	13.10	3.79

**Tabella 1:** Percentuali in peso di polipirrolo depositato vs concentrazione del pirrolo.



**Figura 1:** Percentuale di polipirrolo depositato rispetto alla concentrazione di pirrolo per la polimerizzazione in fase liquida utilizzando FeCl<sub>3</sub> (linea continua nera) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. (linea tratteggiata nera)

La Figura 2 evidenzia chiaramente le differenze nelle prestazioni dei due ossidanti. La curva di carico del polipirrolo è maggiore quando il cloruro ferrico viene utilizzato come agenti ossidanti (linea continua nera) rispetto a quella del persolfato di ammonio (linea tratteggiata nera). Come mostrato in Figura 3, i trattamenti producono diverse sfumature di colorazione nera dei tessuti come risultato della quantità di deposizione di polipirrolo.

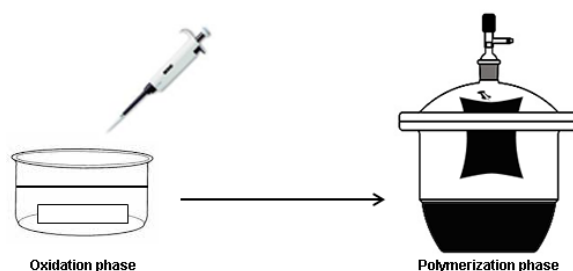


**Figure 2:** a) ) tessuto di cotone non trattato; b) tessuto di cotone trattato mediante polimerizzazione in fase liquida utilizzando FeCl<sub>3</sub>; c) tessuto di cotone trattato mediante polimerizzazione in fase liquida utilizzando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

#### - Polimerizzazione in fase vapore

Per la polimerizzazione in fase vapore, i tessuti di cotone sono stati trattati in una soluzione acquosa ossidante al 10% (w/w) e appesi in un recipiente chiuso con 20 ml di pirrolo liquido sul fondo del recipiente.

Il recipiente è stato posto in stufa a 60 ° C producendo un'atmosfera satura di pirrolo che si deposita sul tessuto sotto forma di polimero per effetto dell'agente ossidante. Una rappresentazione schematica del processo è mostrata nella Figura 4.



**Figura 3:** Rappresentazione schematica delle due fasi della polimerizzazione in fase vapore

La reazione è stata condotta per 24 ore, quindi i campioni sono stati risciacquati con acqua deionizzata ed essiccati a 105 ° C fino a peso costante.

Le Figure 5a e 5b mostrano rispettivamente campioni non trattati e trattati. La figura mostra che il metodo di deposizione in fase di vapore sembra essere efficace per una polimerizzazione omogenea del pirrolo sulla superficie del tessuto.

La quantità di polimero depositata sui tessuti è risultata pari a circa l'8% in peso. Pertanto,  $\text{FeCl}_3$  sembra essere meno efficace come catalizzatore di polimerizzazione nella polimerizzazione in fase vapore piuttosto che nella polimerizzazione in fase liquida.

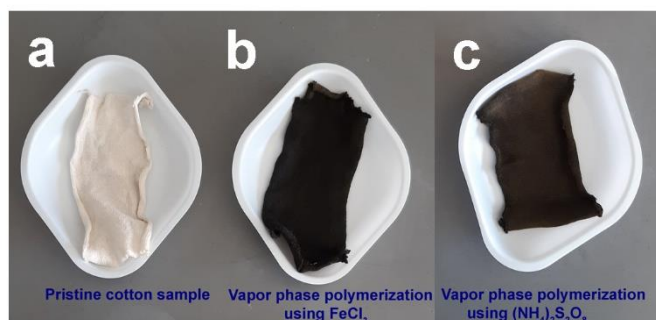
La polimerizzazione è stata effettuata anche utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  come agente ossidante. I tessuti di cotone sono stati bagnati in una soluzione acquosa al 10% (w/w) di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ed esposti a 20 ml di monomero seguendo la procedura precedentemente descritta.

La Figura 5 mostra campioni non trattati e trattati utilizzando i due diversi ossidanti. La polimerizzazione è avvenuta in modo omogeneo sulla superficie dei tessuti, ma il colore del tessuto sembra essere meno intenso di quello del tessuto trattato con cloruro ferrico. Infatti, la percentuale di pirrolo depositato era di circa il 3%.

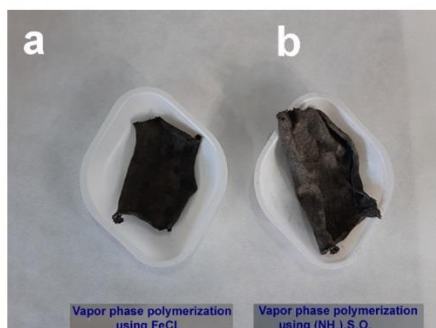
La Figura 6 mostra immagini di tessuti di cotone trattati mediante polimerizzazione in fase vapore con  $\text{FeCl}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  su campioni bagnati. Come mostrato, la polimerizzazione avviene in modo abbastanza omogeneo sulla superficie del tessuto, ma il colore del tessuto rivestito con l'uso di persolfato di ammonio (Figura 6b) sembra essere meno intenso di quello del tessuto depositato utilizzando come ossidante cloruro ferrico (Figura 6c).

La percentuale di polipirrolo depositato è risultata essere del 6% e dell'1.5% per  $\text{FeCl}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , rispettivamente. I trattamenti effettuati su campioni bagnati sembrano essere meno efficaci di quelli sui

campioni essiccati, con una diminuzione della quantità di polipirrolo depositato dall'8 al 6% per i trattamenti con  $\text{FeCl}_3$  e dal 3 all'1.5% per i trattamenti con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .



**Figura 4:** a) tessuto in cotone non trattato; b) tessuto in cotone trattato mediante polimerizzazione in fase vapore utilizzando  $\text{FeCl}_3$ ; c) tessuto di cotone trattato mediante polimerizzazione in fase vapore utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$



**Figura 5:** a) tessuto di cotone (bagnato) trattato con polipirrolo mediante polimerizzazione in fase vapore con  $\text{FeCl}_3$ ; b) tessuto di cotone (bagnato) trattato con polipirrolo mediante polimerizzazione in fase vapore utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

#### - Coating in silicone

Per migliorare la mano dei tessuti trattati, 3 differenti siliconi sono stati testate (forniti da Farbotex S.p.A).

La deposizione di silicone su cotone è stata effettuata trattando campioni di tessuto (non trattati e trattati) a 60 mg/L di soluzione tensioattiva in rapporto bagno 1:30. Per MICROCELL PM/C ID, il pH è stato regolato

intorno a 5. Il pallone è stato chiuso e posto in bagno ad acqua a 40 ° C sotto agitazione per 30 min. Successivamente, il tessuto è stato estratto e curato a 120 ° C per 1 ora in stufa. La quantità di tensioattivo sul cotone è stata calcolata come differenza tra il peso iniziale e finale dei campioni. I risultati ottenuti per il campione non trattato, per il campione trattato con polipirrolo utilizzando  $\text{FeCl}_3$  come ossidante e per il campione trattato con polipirrolo utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  come ossidante sono riportati rispettivamente nelle tabelle 2, 3, 4.

	<b><i>Silicone depositato su tessuto non trattato (%)</i></b>
<b><i>CERRIOSORB P-FUV</i></b>	5.5
<b><i>MICROCELL PM/C ID</i></b>	6.0
<b><i>CERRIOSIL FIM</i></b>	3.9

**Tabella 2:** Quantità di silicone depositato su tessuto non trattato

	<b><i>Silicone depositato su tessuto <math>\text{FeCl}_3</math> PPY (%)</i></b>
<b><i>CERRIOSORB P-FUV</i></b>	1.5
<b><i>MICROCELL PM/C ID</i></b>	2.0
<b><i>CERRIOSIL FIM</i></b>	2.4

**Table 3:** Quantità di silicone depositato su tessuto trattato con polipirrolo polimerizzato con  $\text{FeCl}_3$

	<b><i>Silicone depositato su tessuto <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8</math> PPY (%)</i></b>
<b><i>CERRIOSORB P-FUV</i></b>	4.8
<b><i>MICROCELL PM/C ID</i></b>	8.1
<b><i>CERRIOSIL FIM</i></b>	3.4

**Table 4:** Quantità di silicone depositato su tessuto trattato con polipirrolo polimerizzato con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

CERRIOSIL FIM ha mostrato la quantità di deposizione più bassa su tessuto incontaminato rispetto agli altri. La quantità di deposizione di tutti e tre i siliconi è diminuita sul campione trattato con polipirrolo polimerizzato utilizzando  $\text{FeCl}_3$ . Il cloruro ferrico probabilmente influisce negativamente sull'affinità tra i siliconi e il tessuto, riducendo la quantità di deposizione.

Al contrario, il tessuto trattato con polipirrolo utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  non ha mostrato una diminuzione di affinità ai siliconi: la quantità di deposizione di tutti e tre i siliconi rimane la stessa, o leggermente aumentata rispetto al campione trattato con MICROCEL.



## 2. Coating del tessuto in cotone con derivati del grafene

Il tessuto in cotone è stato gentilmente fornito da Marchi & Fildi S.p.A. (Biella, Italia). La dispersione acquosa di ossido di grafene (GO) (4.5 g/L) è stata acquistata da Nanesa S.r.l. (Arezzo, Italia). La dispersione acquosa di poliuretano PRIMAL 994 (PU) è stata gentilmente fornita da Icap Sira (Parabiago, Italia). L'acido ascorbico (AA) è stato acquistato da Sigma Aldrich (Milano, Italia).

I tessuti di cotone sono stati funzionalizzati con un sottile rivestimento in rGO per immersione nella dispersione di GO e inducendo la riduzione del GO a ossido di grafene ridotto (rGO) mediante un trattamento combinato acido ascorbico + termico. La riduzione indotta dall'acido ascorbico è uno dei metodi di riduzione chimica più efficienti, paragonabile all'uso dell'idrazina e, inoltre, non è tossica. I tessuti di cotone sono stati pertanto impregnati con una dispersione acquosa GO/AA ed essiccati all'aria e sottoposti a trattamento termico di 2 ore a 150 °C.

La concentrazione di GO nella dispersione acquosa, la quantità relativa GO/AA e la temperatura e la durata del trattamento termico sono state ottimizzate per indurre il massimo aumento della conducibilità elettrica del substrato in cotone funzionalizzato. I risultati vengono riportati di seguito.

### a) Effetto della concentrazione di GO

I migliori risultati in termini di omogeneità del rivestimento di GO, analizzato mediante microscopia elettronica a scansione, sono stati ottenuti alla massima concentrazione di GO (4.5 g / L), ovvero senza diluire il prodotto commerciale. Usando questa concentrazione, la quantità corrispondente di GO applicato è di circa l'1% in peso rispetto al peso del cotone non trattato.

### b) Selezione del rapporto in peso GO/AA

Il trattamento termico prolungato del rivestimento GO non è stato in grado di indurre un apprezzabile aumento della conducibilità elettrica del tessuto. Si è quindi deciso di procedere con un doppio trattamento riducente per ottenere la massima entità di riduzione del GO e quindi la migliore conducibilità elettrica del substrato trattato. L'acido ascorbico è stato applicato sul tessuto previa dissoluzione nella dispersione commerciale GO. Sulla base delle precedenti attività su film GO, la quantità relativa GO/AA nella dispersione applicata è stata settata a 1:10 w/w. Utilizzando questo rapporto in peso GO/AA, la procedura adottata ha consentito di applicare un contenuto secco totale (GO + AA) del  $12.2 \pm 1.1\%$  in peso rispetto al peso del cotone non trattato substrato (valutata pesando il supporto prima e dopo il trattamento di impregnazione).

### c) Ottimizzazione del trattamento di riduzione termica

In aggiunta alla riduzione chimica con AA, il trattamento termico è stato molto efficace per migliorare la conducibilità elettrica del substrato trattato. Sono stati eseguiti diversi esperimenti per selezionare le condizioni ottimali di temperatura/tempo. 150 °C è stata valutata come la temperatura di riduzione ottimale

e, con questa temperatura, la conducibilità elettrica del substrato ha raggiunto un plateau dopo circa 1 h di trattamento in stufa. Tuttavia, per ulteriori prove sperimentali, la durata del trattamento termico è stata eseguita per 90 min, per garantire per tutti i campioni il raggiungimento della massima conducibilità elettrica. I campioni ottimizzati sono stati codificati come rGO\_cotton.

I tessuti rGO\_cotton sono stati quindi impregnati con una dispersione acquosa di poliuretano commerciale (Primal 994 di Icap Srl). Per questa applicazione, la concentrazione della dispersione poliuretanica è stata ottimizzata come segue.

In primo luogo, precedenti lavori dell'unità di ricerca avevano già dimostrato che la quantità di polimero applicato su un substrato di cotone simile in funzione della concentrazione del polimero segue una curva sigmoideale ben fittata da un'equazione di Boltzmann. Sulla base di questi precedenti risultati, per contenere a bassi livelli la quantità di polimero applicato, con l'obiettivo di mantenere pressoché inalterata la mano del tessuto, è stato necessario applicare dispersioni polimeriche acquose molto diluite (contenuto secco inferiore al 2% in peso).

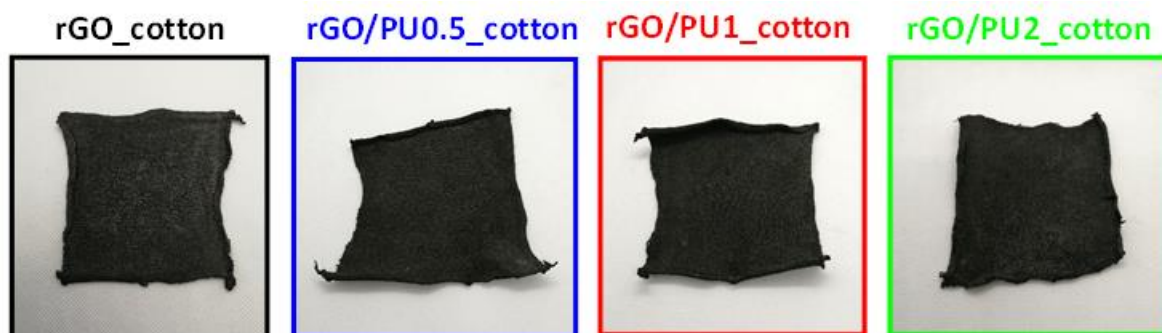
Pertanto, i substrati di rGO\_cotton sono stati impregnati con dispersioni Primal 994 allo 0.5% in peso, 1% in peso e 2% in peso. I campioni sono stati quindi essiccati all'aria. I campioni ottenuti sono stati codificati rispettivamente come rGO/PU0.5\_cotton, rGO/PU1\_cotton, rGO/PU2\_cotton.

Con questo trattamento, pesando i campioni prima e dopo l'impregnazione con le dispersioni acquose diluite, è stata determinata la quantità di poliuretano applicato in funzione del contenuto secco della dispersione acquosa. I risultati sono riportati nella Tabella 5.

Tutti i trattamenti di impregnazione hanno mostrato un effetto molto lieve sulla mano del tessuto. Inoltre, nonostante l'applicazione di questo sottile strato di polimero non conduttivo, tutti i campioni hanno mantenuto pressoché inalterata la loro conducibilità elettrica. Pertanto, per ulteriori test, sono stati selezionati i campioni di rGO/PU2\_cotton. Le immagini dei campioni trattati sono riportate in Figura 7.

Contenuto secco della dispersione acquosa di Primal 994 (wt%)	Quantità relativa di poliuretano applicato (wt%)
0.5	$0.51 \pm 0.11$
1.0	$1.13 \pm 0.14$
2.0	$2.41 \pm 0.22$

**Tabella 5:** Quantità relativa di poliuretano depositato su rGO\_cotton vs contenuto secco della dispersione acquosa di poliuretano utilizzata.



**Figura 6:** Immagini dei tessuti in cotone impregnate con rGO e rGO/PU



Cluster Design next Made in Italy

Area di specializzazione “Design, Creatività e Made in Italy”

Progetto CTN02\_00053\_10024434 – “Progettazione di prodotti ‘Made in Italy’ funzionalizzati, innovativi e sostenibili – FUNK ITALY”

## **Deliverable D3.2**

### **Prototipi di filati o tessuti cellulosici funzionalizzati**

Partner coinvolti

CNR

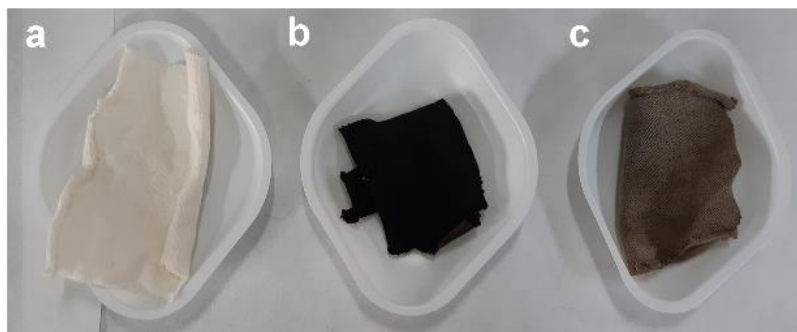
Marchi e Fildi

Autori:

CNR-STIIMA	CNR-IPCB
Anastasia Anceschi Alessia Patrucco Claudio Tonin	Rachele Castaldo Francesca De Falco Federico Olivieri Roberto Avolio Mariacristina Cocca Maria Emanuela Errico Gennaro Gentile

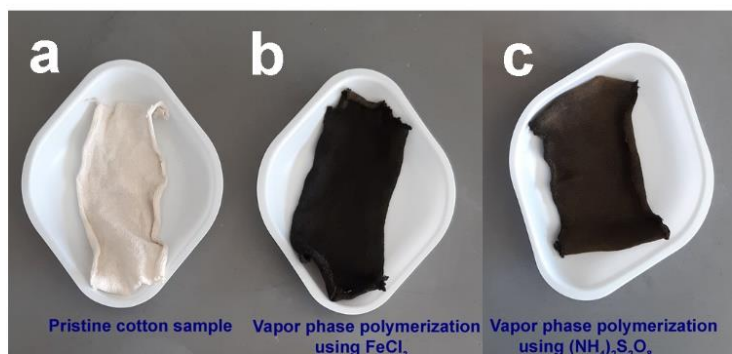
Marchi e Fildi
Luca Cinguino
Massimo Peretto

## 1. Prototipi di tessuti in cotone trattati con polipirrolo attraverso polimerizzazione in fase liquida



**Figura 1:** Immagini di: a) tessuto di cotone non trattato; b) tessuto in cotone trattato mediante polimerizzazione in fase liquida utilizzando  $\text{FeCl}_3$ ; c) tessuto in cotone trattato mediante polimerizzazione in fase liquida utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

## 2. Prototipi di tessuti in cotone trattati con polipirrolo attraverso polimerizzazione in fase vapore



**Figura 2:** Immagini di: a) tessuto di cotone non trattato; b) tessuto in cotone trattato mediante polimerizzazione in fase vapore utilizzando  $\text{FeCl}_3$ ; c) tessuto in cotone trattato mediante polimerizzazione in fase vapore utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Un'ulteriore classe di prototipi di tessuti in cotone trattati con polipirrolo sono i campioni con coating silconici per migliorare la mano dei tessuti.

### 3. Prototipo di tessuto in cotone trattato con rGO



**Figura 3:** Immagine del tessuto in cotone impregnato con ossido di grafene ridotto (rGO)

### 4. Prototipo di tessuto in cotone trattato con rGO/poliuretano



**Figura 4:** Immagine del tessuto in cotone impregnato con rGO/poliuretano



Cluster Design next Made in Italy

Area di specializzazione “Design, Creatività e Made in Italy”

Progetto CTN02\_00053\_10024434 – “Progettazione di prodotti ‘Made in Italy’ funzionalizzati, innovativi e sostenibili – FUNK ITALY”

## **Deliverable D3.3**

### **Rapporti di test dei prodotti tessili funzionalizzati**



Partner coinvolti

CNR

Autori:

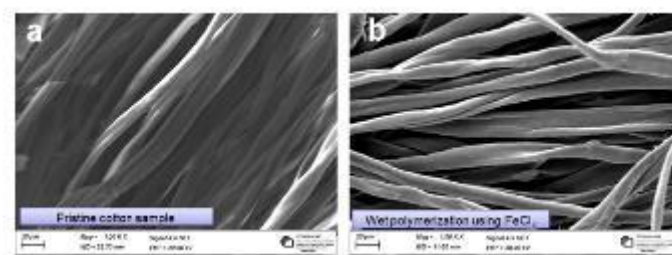
CNR-STIIMA	CNR-IPCB
Anastasia Anceschi Alessia Patrucco Claudio Tonin	Rachele Castaldo Francesca De Falco Federico Olivieri Roberto Avolio Mariacristina Cocca Maria Emanuela Errico Gennaro Gentile

## 1. Prototipi di tessuti di cotone trattati con polipirrolo mediante polimerizzazione in fase liquida e fase vapore

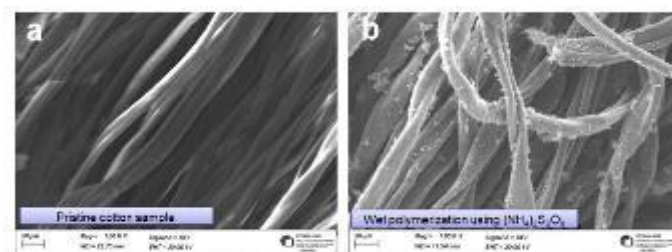
### 1.1 Analisi SEM su prototipi preparati mediante polimerizzazione in fase liquida

I campioni sono stati esaminati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). La morfologia del cotone non trattato è illustrata in Figura 1a mentre quella esibita dal cotone dopo la polimerizzazione con polipirrolo è mostrata in Figura 1b. La Figura 1 mostra chiaramente che il metodo di deposizione chimica con cloruro ferrico produce fibre con uno strato conduttivo uniforme e non si rilevano aggregati di polipirrolo sulla superficie della fibra.

La Figura 2 mostra le micrografie SEM del campione trattato utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  come agente ossidante (Figura 2b) rispetto al cotone non trattato (Figura 2a). Il tessuto trattato utilizzando con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  mostra una deposizione irregolare di polipirrolo, con evidenti aggregati di polimero. Questo comportamento può essere attribuito ad un eccesso di polipirrolo sulla superficie della fibra, poiché la concentrazione utilizzata (4 g/L) è molto superiore alla concentrazione di plateau (1.5 g/L).



**Figura 1:** micrografie SEM del cotone non trattato (a) e dopo polimerizzazione in fase liquida (4 g/L pirrolo,  $\text{FeCl}_3$ ) (b)

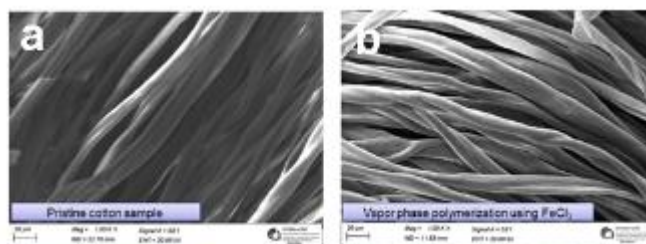


**Figura 2:** micrografie SEM del cotone non trattato (a) e dopo polimerizzazione in fase liquida (4 g/L pirrolo,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (b)

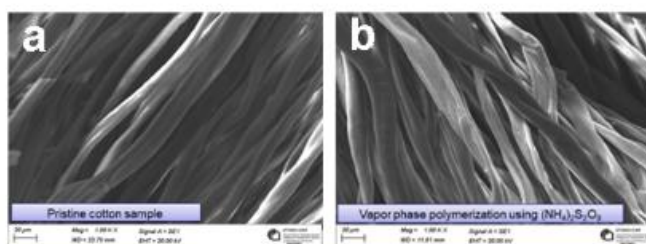
## 1.2 Analisi SEM su prototipi preparati mediante polimerizzazione in fase vapore

La Figura 3 mostra le micrografie SEM raccolte sul campione trattato mediante polimerizzazione in fase vapore in presenza di  $\text{FeCl}_3$  (Figura 3b) e per confronto è riportata anche un'immagine SEM del cotone non trattato (Figura 3a). La Figura 3 mostra chiaramente che il metodo di deposizione da vapore dopo impregnazione con cloruro ferrico porta allo sviluppo di uno strato conduttivo uniforme sulla superficie delle fibre senza formazione di aggregati.

La polimerizzazione è stata effettuata anche utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  come agente ossidante. I tessuti di cotone sono stati bagnati in una soluzione acquosa al 10% (w/w) di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ed esposti a 20 ml di monomero seguendo la procedura precedentemente descritta. La Figura 4 mostra le micrografie SEM del tessuto non trattato (Figura 4a) per confronto rispetto ai campioni trattati tramite polimerizzazione in fase vapore con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Il tessuto conduttivo preparato in fase vapore con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  mostra un coating omogeneo di polipirrolo e non sono presenti aggregati di polimero. La polimerizzazione in fase vapore non sovraccarica la superficie della fibra con un eccesso di polimero, come invece avviene per la polimerizzazione in fase liquida.



**Figura 3:** micrografie SEM del cotone non trattato (a) e dopo polimerizzazione in fase vapore con  $\text{FeCl}_3$  (b)



**Figura 4:** micrografie SEM del cotone non trattato (a) e dopo polimerizzazione in fase vapore con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (b)

Come già riportato, un'altra via esplorata per la polimerizzazione in fase vapore è consistita nell'uso di tessuti di cotone bagnati (wet) evitando la fase di asciugatura dopo l'impregnazione con gli ossidanti. L'indagine SEM effettuata per tali campioni è riportata in Figura 5. In Figura 5a si riporta per confronto una micrografia del cotone non trattato. La Figura 5b mostra il cotone trattato utilizzando  $\text{FeCl}_3$  mentre la Figura 5c il tessuto realizzato utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Tutti i campioni mostrano che la polimerizzazione è avvenuta in modo omogeneo sulla superficie del tessuto con entrambi gli agenti ossidanti e che non sono presenti aggregati di polimero sulla superficie esterna delle fibre.



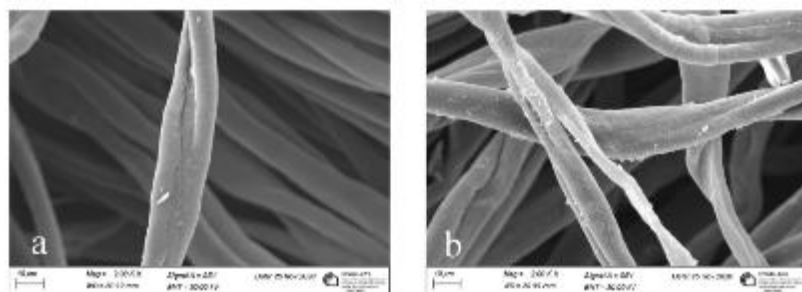
**Figura 5:** micrografie SEM del cotone non trattato (a), cotone dopo polimerizzazione wet con  $\text{FeCl}_3$  (b), cotone dopo polimerizzazione wet con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (c)

### 1.3 Analisi SEM di campioni trattati con siliconi

Per migliorare la mano dei tessuti trattati, sono stati utilizzati tre differenti siliconi (forniti da Farbotex S.p.A). Sul tessuto non trattato il prodotto CERRIOSIL FIM ha mostrato la quantità di deposizione più bassa rispetto agli altri. Il cloruro ferrico probabilmente influisce sull'affinità tra i siliconi e il tessuto, riducendo la quantità di deposizione. Al contrario, il tessuto trattato con polipirrolo utilizzando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  non ha mostrato una diminuzione di affinità ai siliconi: la quantità di deposizione di tutti e tre i siliconi rimane la stessa, o leggermente aumentata nel caso del campione trattato con MICROCELL.

La microscopia SEM è stata utilizzata per studiare la deposizione dei siliconi sui tessuti. Nella Figura 6 sono riportati due campioni polimerizzati con catalizzatore diverso ricoperti con coating siliconici.

Come mostrato in Figura 6, la fibra di cotone non trattata ha una superficie liscia. I tessuti di cotone trattati con silicone presentano una superficie con una rugosità simile, senza evidenti depositi.



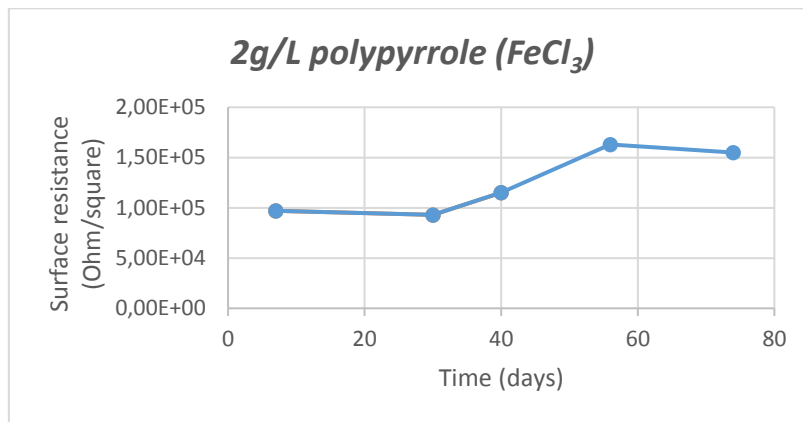
**Figura 6:** a) polipirrolo depositato su tessuto di cotone con  $\text{FeCl}_3$ ; b) polipirrolo depositato con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Entrambi i campioni sono stati ricoperti con coating siliconico.

#### 1.4 Test di resistività

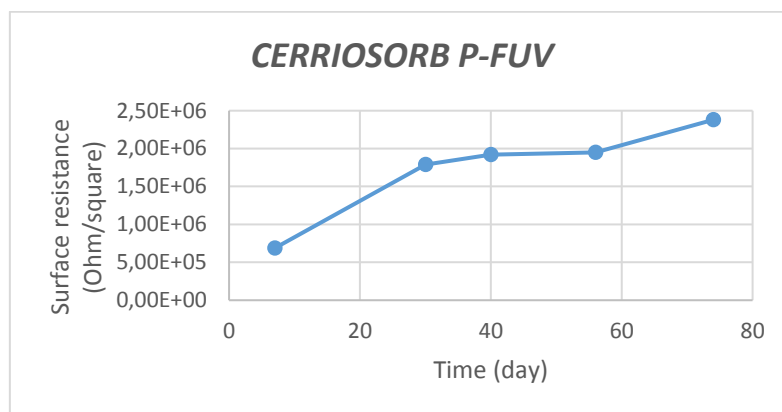
La Tabella 1 mostra i dati di resistività superficiale di campioni funzionalizzati con polipirrolo utilizzando entrambi gli ossidanti e metodi di polimerizzazione. La resistenza superficiale è stata valutata nel tempo confrontando campioni non trattati e trattati con silicone, al fine di valutare la protezione del silicone contro la degradazione del polipirrolo. La deposizione di silicone e le prestazioni risultanti sono state valutate su campioni di cotone funzionalizzati mediante polimerizzazione in fase liquida, che danno luogo alla massima quantità di deposizione di polipirrolo e ai migliori risultati in termini di conducibilità elettrica di superficie. I risultati sono mostrati nelle Figure da 7 a 14.

Campione	Resistività di superficie (Ohm/square)	
	Fase liquida	Fase vapore
2g/L polipirrolo ( $\text{FeCl}_3$ )	$9,3 \cdot 10^4$	$4,20 \cdot 10^8$
1 g/L polipirrolo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$2,5 \cdot 10^8$	$1,61 \cdot 10^8$

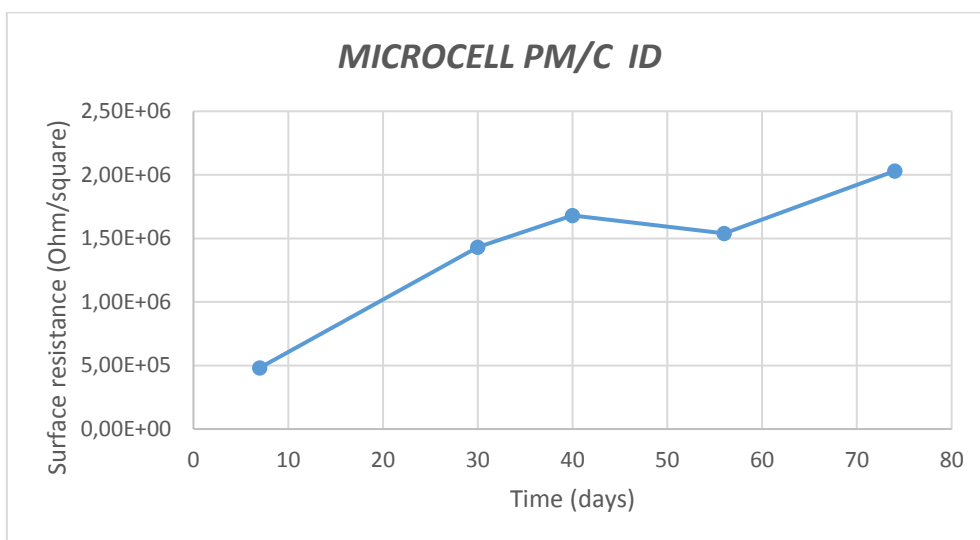
**Tabella 1:** Resistività di superficie di tessuti in cotone funzionalizzati con polipirrolo in presenza di  $\text{FeCl}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  via polimerizzazione in fase liquida e vapore



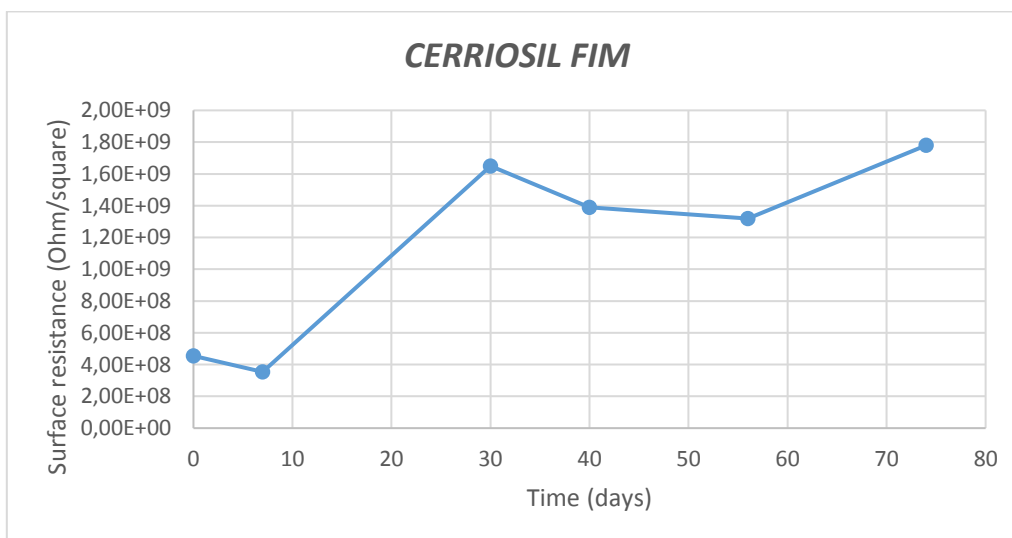
**Figura 7:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ( $\text{FeCl}_3$ )



**Figura 8:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ( $\text{FeCl}_3$ ) ricoperti con CERRIORORB P-FUV

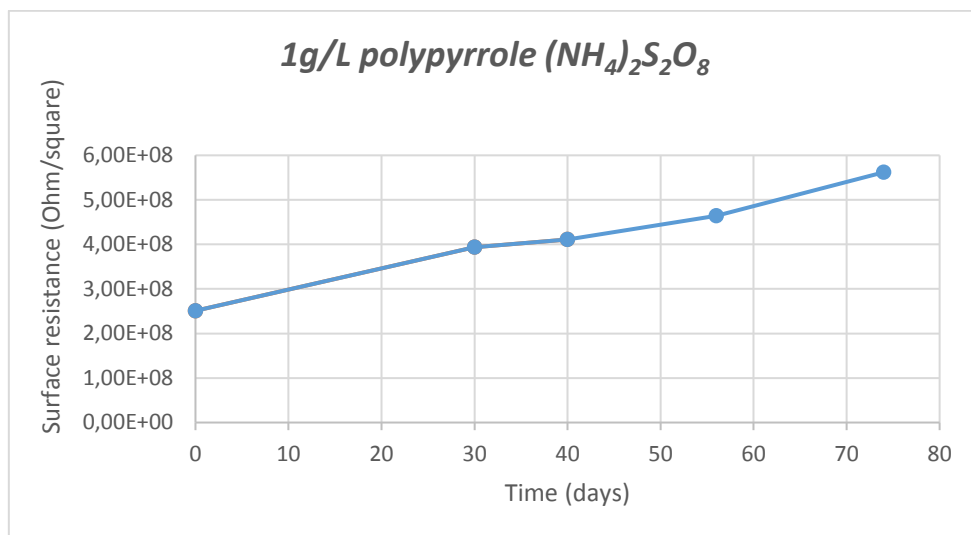


**Figura 9:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ( $\text{FeCl}_3$ ) ricoperti con MICROCELL PC/C ID

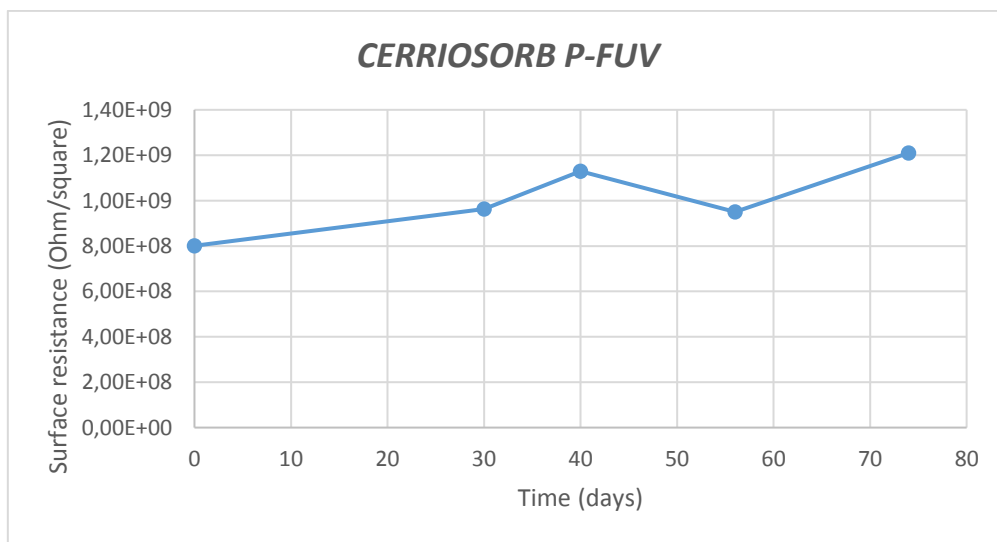


**Figura 10:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ( $\text{FeCl}_3$ ) ricoperti con CERRIOSIL FIM

Risulta evidente che la presenza di silicone sulla superficie dei materiali aumenta in modo significativo la resistenza al trasferimento di carica dei campioni di PPy/cotone all'interfaccia tra il rivestimento di PPy e l'elettrolita, riducendo la conducibilità elettrica.

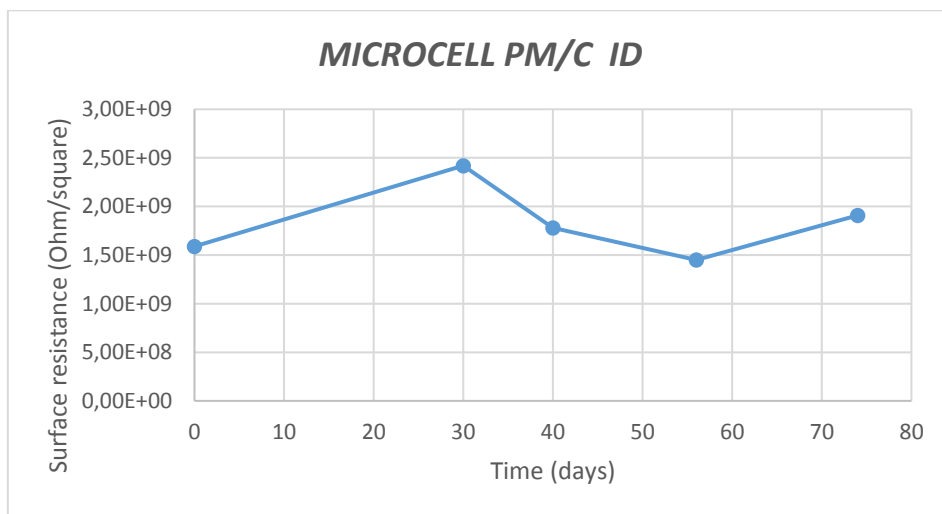


**Figura 11:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

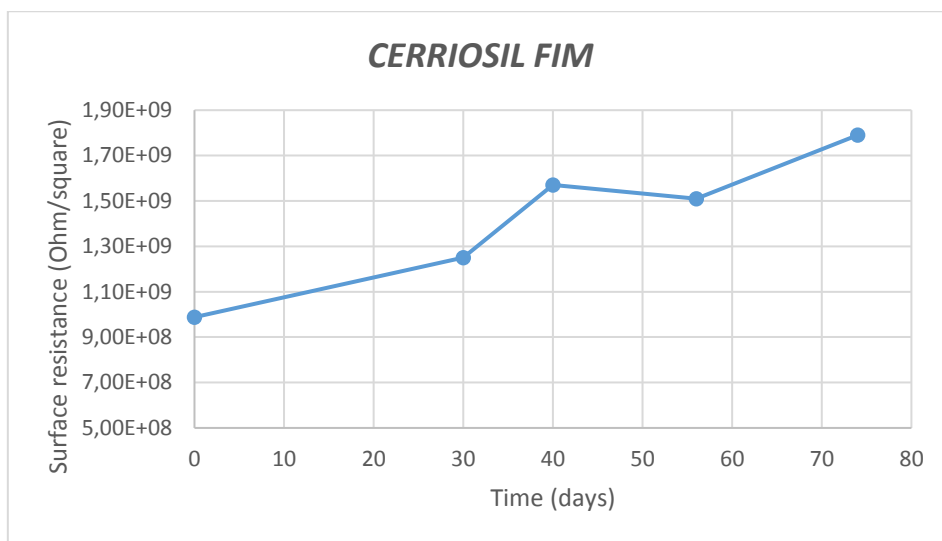


**Figura 12:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ricoperti con CERRIOSORB P-FUV





**Figura 13:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ricoperti con MICROCELL PM/C ID



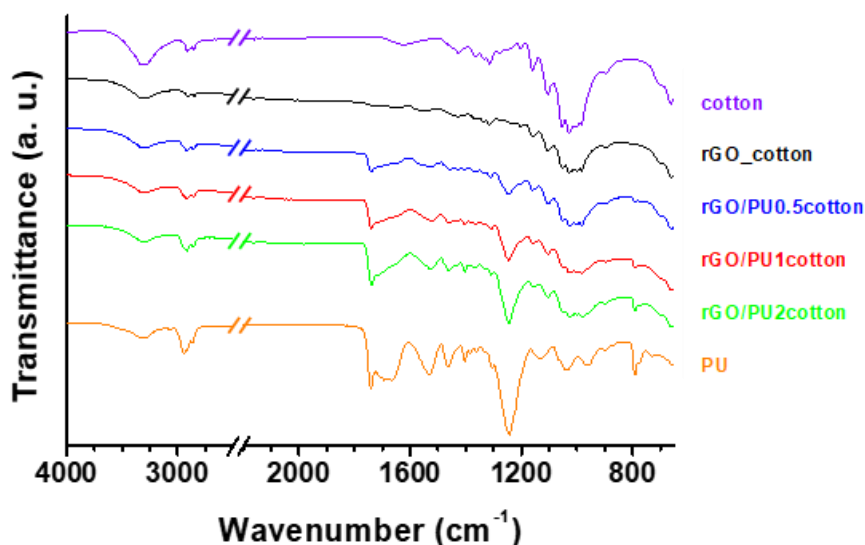
**Figura 14:** Resistività di superficie vs tempo per tessuti in cotone con polipirrolo ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ricoperti con CERRIOSIL FIM

La conduttività elettrica risultante indica che il coating in polipirrolo mostra una resistenza molto più elevata nel convertire la corrente ionica in corrente elettronica quando si usa persolfato di ammonio come catalizzatore rispetto al caso della polimerizzazione con cloruro ferrico. Nel caso di FeCl<sub>3</sub>, inoltre, la deposizione di silicone sembra essere più efficace nell'impedire la degradazione del polipirrolo rendendo stabile nel tempo il tessuto di cotone conduttivo.

## 2. Prototipo di tessuto in cotone trattato con ossido di grafene ridotto (rGO) e ossido di grafene ridotto/poliuretano (rGO/PU)

### 2.1 Analisi FTIR

L'analisi FTIR dei tessuti funzionalizzati, paragonati al campione di cotone non trattato e al PU impiegato per il rivestimento polimerico, sono riportate in Figura 15. Tutti i campioni presentano le tipiche bande di assorbimento del cotone. Lo spettro FTIR dei campioni trattati con rGO presenta un significativo abbassamento della linea di base degli spettri nella regione 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ , a causa del complesso assorbimento di rGO in questa regione. Gli spettri dei campioni con coating in PU (rGO/PU0.5\_cotton, rGO/PU1\_cotton, rGO/PU2\_cotton) presentano le tipiche bande di assorbimento dei poliuretani (C=O e C-N nella regione 1780-1500  $\text{cm}^{-1}$ , C-O-C intorno a 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) che aumentano di intensità all'aumentare della concentrazione di PU utilizzata.



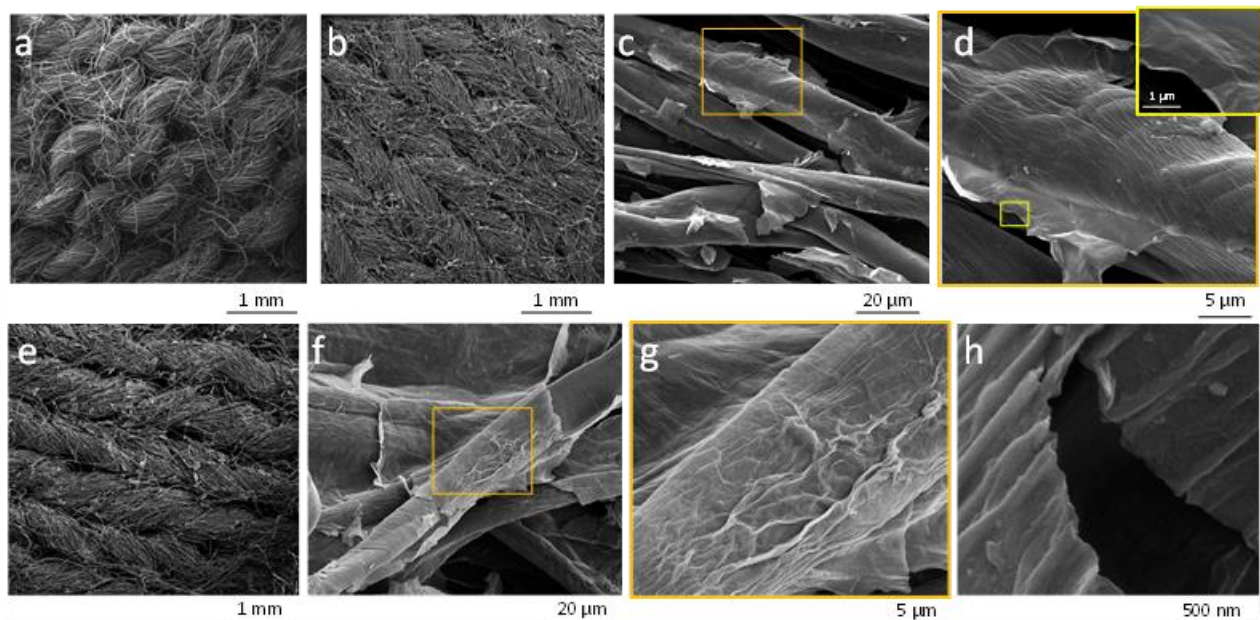
**Figura 15:** Spettri FTIR del cotone non trattato, funzionalizzato con rGO e impregnato con PU.

### 2.2 Analisi SEM ed effetto dei cicli di lavaggio sulla conducibilità elettrica

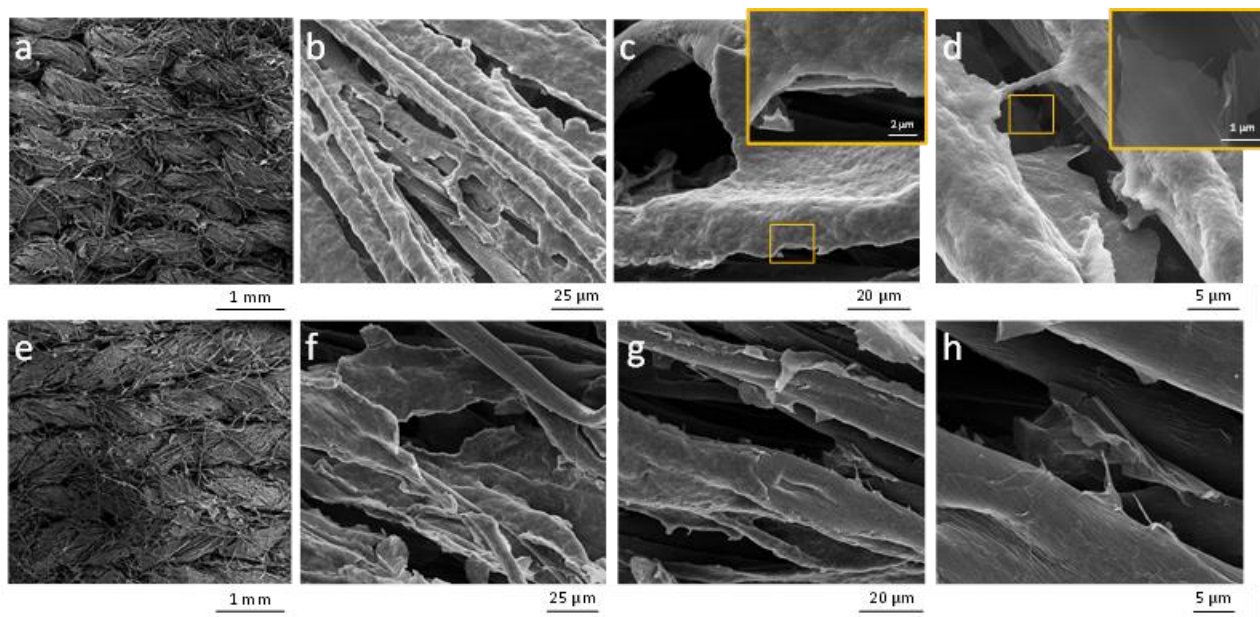
L'analisi SEM dei campioni selezionati, rGO\_cotton e rGO/PU2\_cotton è stata eseguita sui tessuti prima e dopo diversi cicli di lavaggio, al fine di valutare l'effetto dei lavaggi sui coating (Figure 16 e 17).

I tessuti trattati con rGO presentano un coating di rGO e depositato in modo omogeneo sui filati costituenti il tessuto (Figura 16b, c). Si notano frammenti di coating di rGO che fuoriescono dalle singole fibre con dimensione laterale di centinaia di micron e spessore dell'ordine di decine di nanometri (inserto Figura 16d e Figura 16h). Dopo 5 lavaggi a temperatura ambiente, 5 lavaggi a 40 ° C e ulteriori 5 lavaggi a 40 ° C con detersivo commerciale, la morfologia dei tessuti trattati non cambia in modo significativo, come mostrato nelle micrografie SEM in Figura 16e-h. Il coating di rGO copre ancora in modo omogeneo i filati di cotone.

I tessuti funzionalizzati rGO/PU presentano una morfologia diversa rispetto ai tessuti rivestiti con solo rGO, come mostrato in Figura 17 per rGO/PU2\_cotton. In questo caso, le fibre di cotone appaiono ricoperte in modo omogeneo da uno strato continuo polimerico. Come mostrato nelle figure 17c-d, lo strato di PU ben ricopre il coating di rGO, distribuendosi anche nelle fibre più interne del filato. Anche in questo caso i 15 lavaggi effettuati non hanno indotto alcun cambiamento significativo nella morfologia del tessuto, come mostrato nelle figure 17e-h.



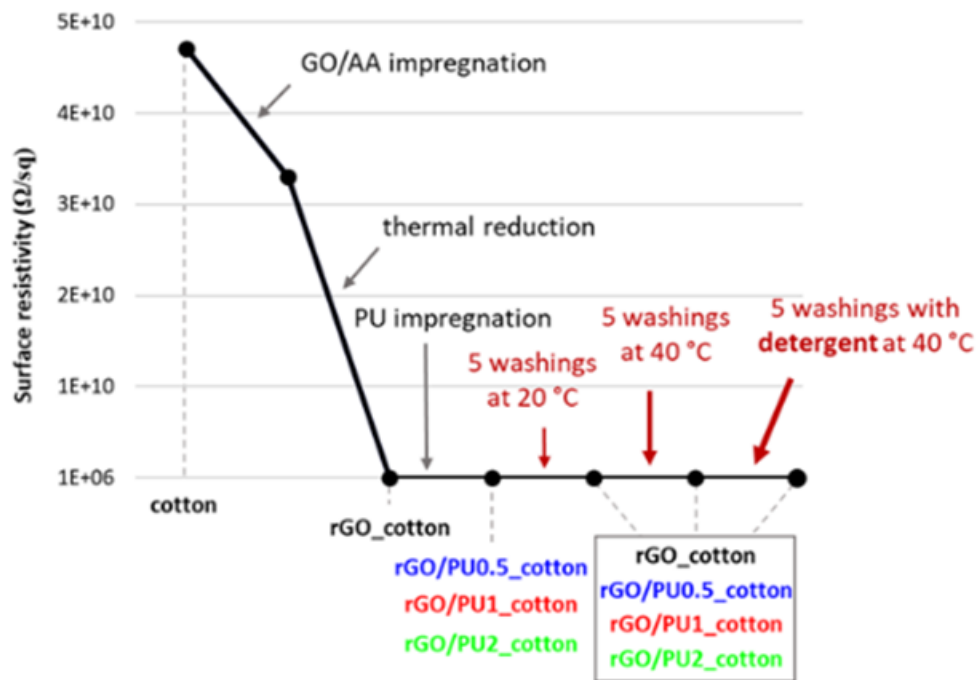
**Figura 16.** Immagini SEM images del tessuto in cotone non trattato (a), e del campione rGO\_cotton prima (b-d) e dopo lavaggi (e-h)



**Figura 17.** Immagini SEM di rGO/PU2\_cotton prima (a-d) e dopo lavaggio (e-h)

Le misure di resistività superficiale sui tessuti funzionalizzati mostrano che l'impregnazione del tessuto di cotone con GO e la sua conseguente riduzione ha indotto una riduzione della resistività superficiale del campione di 4 ordini di grandezza, passando da  $10^{10}$  a  $10^6 \Omega/\text{sq}$ . La successiva impregnazione con PU non induce cambiamenti significativi nella resistività superficiale del campione.

Lavaggi ripetuti dei tessuti con o senza detersivo non hanno indotto variazioni significative nella resistività superficiale dei campioni, dimostrando così che i coating, sia quello in solo rGO che quello in rGO/PU, sono resistenti a più cicli di lavaggio (Figura 18).



**Figura 18.** Resistività elettrica di superficie di cotone non trattato e cotone trattato con rGO, rGO/PU, e sottoposto a cicli di lavaggio.