
Politecnico di Milano
Scuola del Design
Corso di laurea magistrale in
Design per il Sistema Moda

Sol-gel su seta:
dalla ricerca agli scenari progettuali

Relatore: Prof.ssa Paola Bertola
Correlatori: Prof.ssa Lorenza Draghi
Dott.ssa Lavinia De Ferri

Tesi di laurea di Elisa Carcano
Matricola: 765015
Anno accademico 2012-2013

INDICE

INTRODUZIONE	pag.6
1. LA SETA	pag.9
1.1 Composizione, struttura e proprietà	pag.10
1.2 Lavorazione della seta	pag.11
1.2.1 Trattura	pag.12
1.2.2 Torcitura	pag.12
1.2.3 Sgommatatura	pag.13
1.2.4 Finissaggi	pag.14
1.3 Trattamenti innovativi	pag.15
1.3.1 Trattamenti UV	pag.16
1.3.2 Trattamenti con gas	pag.16
1.3.3 Trattamenti plasmochimici	pag.17
1.3.4 Grafting	pag.18
1.3.5 Funzionalizzazione della superficie a scopo antimicrobico	pag.18
1.4 Bibliografia	pag.21
2. IL PROCESSO SOL-GEL	pag.23
2.1 Introduzione	pag.24
2.1.1 Descrizione del processo sol-gel	pag.24
2.1.2 Modifica dei sol	pag.28
2.2 Applicazione di sol come rivestimenti	pag.31
2.2.1 Rivestimento di tessuti	pag.32
2.2.2 Vantaggi e svantaggi del processo sol-gel	pag.33
2.3 Bagnabilità delle superfici	pag.34
2.3.1 Idrorepellenza ed effetto loto	pag.34
2.3.2 Misura della bagnabilità: angolo di contatto	pag.35
2.4 Bibliografia	pag.37

	pag.39
3. PARTE SPERIMENTALE: RIVESTIMENTI SOL-GEL SU SETA	pag.40
3.1 Sintesi e applicazione dei sol	pag.42
3.1.1 Preparazione dei sol	pag.43
3.1.2 Applicazione dei sol	pag.44
3.2 Prove di caratterizzazione	pag.44
3.2.1 Preparazione dei campioni	pag.44
3.2.2 Test di usura	pag.45
3.2.3 Test di idrorepellenza: angolo di contatto	pag.46
3.2.4 Test di oleorepellenza	pag.47
3.2.5 Shirley	pag.47
3.2.6 Hanging Loop	pag.48
3.2.7 Permeabilità al vapore	pag.48
3.2.8 Resistenza ai lavaggi	pag.49
3.3 Risultati e discussione	pag.49
3.3.1 Osservazioni iniziali	pag.49
3.3.2 Test di usura	pag.51
3.3.3 Test di idrorepellenza: angolo di contatto	pag.54
3.3.4 Test di oleorepellenza	pag.55
3.3.5 Shirley e Hanging Loop	pag.55
3.3.6 Permeabilità al vapore	pag.56
3.3.7 Resistenza ai lavaggi	pag.57
3.3.8 Discussione dei risultati	pag.59
3.4 Bibliografia	pag.61
4. SCENARI PROGETTUALI	pag.62
4.1 Storia della seta e del distretto comasco	pag.66
4.2 Mantero Seta	pag.71
4.2.1 L'archivio Mantero	pag.72
4.3 La collezione tessile	pag.82
4.4 Scenari progettuali	pag.97
4.5 Bibliografia	

5. IL PARKA	pag.99
5.1 La seta nel mondo militare	pag.100
5.2 Il parka	pag.102
5.3 Progetto del capo	pag.112
5.4 Bibliografia	pag.116
CONCLUSIONI	pag.120
RINGRAZIAMENTI	pag.123

INTRODUZIONE

Questo lavoro di tesi nasce dalla tradizione della seta di Como. Tradizione centeria che ha creato un distretto tessile specializzato nella produzione di prodotti di alta qualità, famosi nei mercati di tutto il mondo.

Como ogni comasco, sono cresciuta con questo background, guardando le vecchie fabbriche che circondano la città, alcune ancora funzionanti e altre no, e le cravatte e i foulards Made in Como nei negozi.

Per questo motivo, al momento di scegliere un materiale su cui lavorare, ho pensato alla seta. La seta è una delle fibre più affascinanti, con proprietà fisiche, chimiche e meccaniche straordinarie per un filato naturale.

La tesi affronta il tema delle nuove tecnologie, che possono arricchire questo tessuto tradizionale con nuovi significati e aprire gli orizzonti di nuove applicazioni.

In particolare ho sviluppato una ricerca sperimentale sul sol-gel, una nanotecnologia che permette di ottenere materiali ceramici di alta qualità. I sol possono essere depositi su substrati di diversa natura per ottenere rivestimenti sottili che ne migliorino le proprietà. E' possibile introdurre altre sostanze in maniera controllata e disperse omogeneamente nel sol, per aggiunge proprietà nuove al prodotto finito. Sono applicabili anche ai tessuti, materiali che, per le proprietà particolari come l'alta flessibilità e la bassa resistenza al calore, richiedono processi "non aggressivi". La tecnica sol-gel sfrutta la cosiddetta "chimica dolce", che necessita di condizioni ambientali normali e temperature relativamente basse.

In collaborazione con il Dipartimento di Chimica e Materiali "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, ho testato diverse tipologie di sol-gel applicandole come rivestimenti sulla seta.

L'obiettivo della ricerca è stato quello di migliorare le proprietà del tessuto e di aggiungerne di nuove, mantenendo le proprietà estetiche e la mano iniziale. I rivestimenti realizzati migliorano la resistenza all'usura della seta e la rendono idrorepellente, e in alcuni casi anche oleorepellente e antimacchia.

L'innovazione apre alla seta orizzonti applicativi nuovi; il progetto di tesi presenta degli scenari progettuali per mostrare come la seta trattata con sol-gel possa essere utilizzata nei diversi settori.

Riflettendo sulla seta come materiale tradizionale del tessile comasco, sono partita dalla sua storia per arrivare all'innovazione di prodotti contemporanei che non dimentichino la tradizione legata al mondo della stampa, del disegno e del colore. In collaborazione con un'azienda serica storica, la Mantero Seta, ho sviluppato una collezione di tessuti, a partire da disegni dell'immenso e prezioso archivio storico Mantero, ridisegnati e stampati ad inkjet.

La collezione è pensata per poter essere utilizzata nella progettazione di settori trasversali, dall'abbigliamento all'accessorio, all'arredo.

Nel settore dell'abbigliamento, in particolare del rainwear, i rivestimenti con sol-gel permettono di realizzare dei capi in seta ultraleggeri e morbidi, ma allo stesso tempo idrorepellenti e resistenti all'usura.

La seta innovativa può trovare nuove applicazioni anche nei settori dell'accessorio

moda e della calzatura, con la progettazione di prodotti ricercati e performanti, che resistano alla pioggia e all'usura.

Nell'ambito dell'arredo questa nanotecnologia potrà essere sfruttata per la produzione di tessuti per accessori tessili per la casa o per il rivestimento di sedie, divani e complementi d'arredo, poichè le proprietà di resistenza all'abrasione, di idrorepellenza e di oleorepellenza rappresentano dei valori aggiunti per prodotti preziosi, ma allo stesso tempo pratici e durevoli.

Ho quindi sviluppato il progetto di un capospalla, che nasce dall'unione tra tradizione ed innovazione e dalla volontà di riscoprire la seta come materiale tecnico.

Il settore militare fin dal passato ha apprezzato la seta per le sue proprietà meccaniche; da qui la scelta di cercare in questo ambito un modello iconico da riproporre in seta idrorepellente: il parka M-51.

Unisex, semplice e funzionale, il parka diventa così un archetipo, a partire dal quale si possono progettare differenti capi lavorando con i materiali, le stampe ed i dettagli.



1. LA SETA

1.1 COMPOSIZIONE, STRUTTURA E PROPRIETÀ

La seta dei bachi veniva storicamente chiamata la “regina dei tessuti”. Anche oggi, nonostante siano state sviluppate innumerevoli fibre sintetiche con eccellenti proprietà, la seta continua ad essere uno dei materiali più apprezzati ed a trovare applicazione nei settori più vari, dall'abbigliamento alla medicina, grazie alle sue eccezionali proprietà naturali, quali la lucentezza, la morbidezza, l'anallergicità, la notevole resistenza meccanica, la biocompatibilità e la degradabilità.¹

Le fibre di seta hanno ottime proprietà meccaniche, con una tipica resistenza alla trazione di circa 0.5 gigapascal (GPa), un allungamento a rottura del 15% e una energia di rottura (tenacità) di $62,104 \text{ J kg}^{-1}$.

Il potere assorbente (capacità di assorbire acqua senza apparire bagnata) dipende da quanti gruppi ossidrilici (OH) ci sono nelle molecole che compongono la fibra: la seta ha un alto potere igroscopico, infatti può assorbire umidità fino a circa il 30% del proprio peso.

La seta ha una buona tingibilità; si comporta in modo simile alla lana e cioè si tinge facilmente con molte classi di coloranti. E' cattiva conduttrice di calore (coibente) e cattiva conduttrice di elettricità.²

Tra le diverse specie di bachi, per la produzione di seta se ne utilizzano prevalentemente due: il baco da gelso (*Bombyx mori*), che produce la cosiddetta “seta coltivata”, e il baco selvatico (*Antheraea pernyi*). Le più raffinate qualità e le maggiori quantità di seta vengono ottenute



1. Bozzoli di *Bombyx mori*⁸

dai bachi allevati, *Bombyx mori* (fig.1), ma alcune fibre da bachi da seta selvatici sono usate commercialmente per la loro superiore resistenza alla trazione e per la maggiore dimensione dei bozzoli. La seta viene ricavata dai bozzoli soffocando col calore secco o umido le larve e dipanando i bozzoli in un bagno acquoso. La resa è intorno al 30% sulla massa dei bozzoli.¹

La seta, prodotta durante la formazione del bozzolo, contiene due filamenti strutturali di fibroina rivestiti da proteine di sericina, che insieme formano un'unica fibra con un diametro di 10-25 μm (fig.2).

La fibroina e la sericina costituiscono rispettivamente circa il 70-75% e il 20-25% del bozzolo. La sericina, una proteina bio-adesiva, contiene glicina, serina, e acido aspartico, e tiene insieme due filamenti (bavelle) a sezione approssimativamente triangolare di fibroina, per formare la struttura stabile del bozzolo. La fibroina è una proteina fibrosa la cui composizione è approssimativamente: Glicina 40%, Alanina 25%, Serina 15%, Tirosina 10%, altri

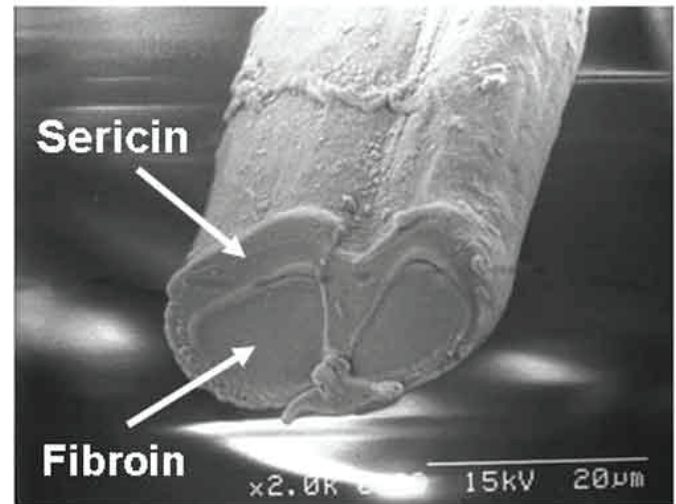
a.a. 10%.²

La fibroina ha una struttura pressoché lineare che non si avvolge a formare α -eliche ma si dispone a zig-zag con i sostituenti a lato come in un foglio pieghettato. Questa struttura consente una elevata interazione fra le molecole, con una forte cristallinità che causa maggiore rigidità e minore elasticità rispetto alle fibre da pelo come la lana.¹

La struttura aggregata della fibroina della seta è composta da due stati principali, uno cristallino e uno amorfo. Nello stato cristallino, le due principali forme sono Silk I e Silk II, che rappresentano il modello di struttura della fibroina nella seta naturale. La fase pseudo cristallina Silk I è solubile in acqua fino a quando resta nella ghiandola del baco, quindi prima di passare a filato. Il passaggio dalla struttura Silk I alla struttura Silk II, termodinamicamente più stabile, si ha dopo la filatura e riscaldamento o esposizione a un campo elettrico o a un solvente polare come metanolo o acetone. Silk II è quindi lo stato della seta filata, che ha una struttura fortemente orientata e cristallina, che le da notevoli proprietà meccaniche.¹

1.2 LAVORAZIONE DELLA SETA

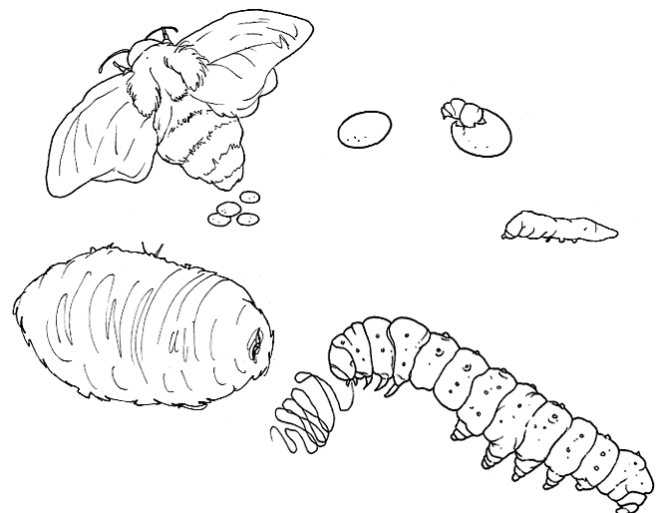
Il primo tessitore è il baco da seta, che compie un moto alternato deponendo la bava, simile a un tessitore che porta avanti e indietro la spola per tessere. Il baco secerne un filamento continuo lungo circa 1,5 km con il quale forma il bozzolo che gli serve da protezione durante la metamorfosi in crisalide e in farfalla. Il ciclo naturale del baco è di cinquanta giorni: 30 come larva, nei quali si nutre di foglie fresche di gelso fino a quando inizia a formare il



2. Struttura della fibra di seta⁵

bozzolo, 15 come crisalide e 5 come farfalla, che depone le uova dalle quali nasceranno le nuove larve (fig.3).²

La lavorazione della seta comprende: la trattura, fase che permette di ricavare il filo dal bozzolo, la torcitura, cioè l'unione di due o più filamenti, e la sgommatura, ovvero la rimozione della sericina. A queste fasi iniziali seguono i processi di tessitura, tintura, stampa



3. Ciclo di vita del baco da seta³

e finissaggio, che danno vita a tessuti finiti con caratteristiche molto varie di armature, pesi, mano, colori e disegni, ecc.

1.2.1 TRATTURA

Il ciclo di lavorazione della seta inizia con la raccolta dei bozzoli e l'essiccazione con aria calda, al fine di uccidere la crisalide. Seguono la *spelaiatura*, cioè l'eliminazione dello strato superficiale di peluria, la *crivellatura*, cioè la classificazione dei bozzoli secondo la dimensione, e la macerazione, che serve a rammollire la sericina degli strati esterni.³

La *trattura* è l'operazione che consiste nell'immersione dei bozzoli in acqua calda (75-80°C) e nella ricerca del capofilo di ogni bozzolo per dipanare il filo; si accoppia un numero variabile di bave che vengono attorcigliate per formare il filo, raccolto poi su un aspo (fig.4). L'aspo è un'asta verticale, originariamente in legno di noce, alle cui estremità sono intersecati due segmenti più corti. Il filo viene avvolto sui bracci di queste croci da destra a sinistra fino ad ottenere una



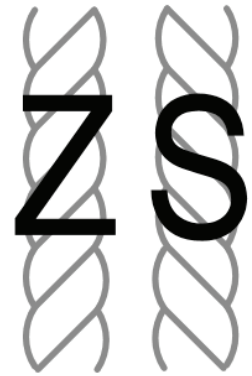
4. Trattura della seta³

matassa lunga circa 60 centimetri che verrà poi sfilata dall'aspo.

Seguono l'imbozzimatura, trattamento con sostanze oleose che rendono il filato più resistente per le fasi successive, e l'incannaggio, trasferimento dalle matasse degli aspi ai rocchetti.³

1.2.2 TORCITURA

Non esiste una vera e propria fase di filatura della seta, perché si presenta già come un filamento continuo dopo la trattura. La *torcitura* è una lavorazione che consiste nell'imprimere una torsione al filo per conferirgli coesione e resistenza, impedendo



5. Torcitura a "z" e a "s"²

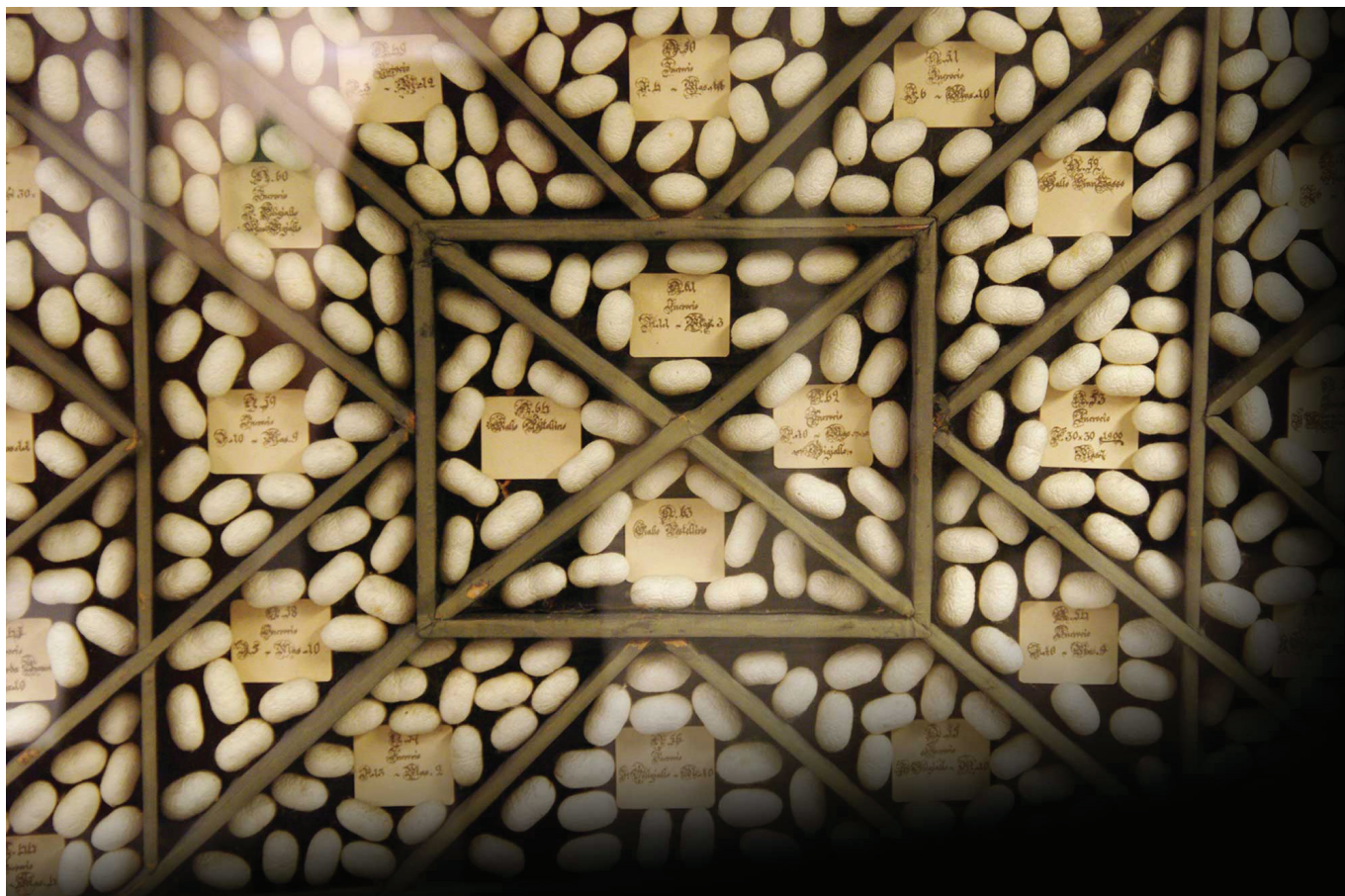
la separazione delle bavelle. Esistono due tipologie di torcitura a seconda del verso della torsione: torsione a "z" (filato), e torsione a "s" (torto) (fig.5). A seconda del grado della torsione si ottengono filati più o meno resistenti, destinati a diventare ordito o trama. Nel primo caso, per ottenere un ordito si ha: prima torcitura, binatura, cioè accoppiamento di due o più rocchetti per aumentare lo spessore del filo, seconda torcitura, stagionatura, allo scopo di fissare la torsione, e aspatatura, cioè passaggio alla matasse. Nel caso invece in cui si voglia ottenere un filato di trama, si salta la prima torcitura.³

1.2.3 SGOMMATURA

La *sgommatura* è un processo per rimuovere la sericina, che dà un brutto aspetto alla fibra, rendendola dura e rigida, e nascondendo il tipico aspetto luminoso, la mano morbida e il candore della seta. Viene eseguita prima o dopo la tessitura a seconda dell'effetto desiderato; il livello di sgommatura classifica le sete in crude, souplé o cotte. La seta sottoposta solo a un lavaggio blando, detta cruda o greggia, è opaca, rigida o ruvida; se la sericina è rimossa solo in parte si avrà la seta raddolcita o souplè, se invece viene rimossa

completamente si ottiene la seta cotta, che si presenta morbida e liscia.²

La sgommatura sfrutta la differenza di proprietà tra il filamento interno di fibroina, che è insolubile all'acqua, e la sericina che l'avvolge, idrofila. La sericina ha una struttura globulare che la rende relativamente solubile in acqua, perciò può essere eliminata dal filo greggio mediante trattamenti condotti con saponi ed alcali a temperature comprese tra 60°C e 95°C. La sequenza classica prevede due bagni di sapone di marsiglia a 7-10 g/l ed a 3-5 g/l, a 95°C, seguiti da un bagno ammoniacale per eliminare i residui di sapone, o con enzimi



6. Bozzoli di *Bombyx mori*⁸

idrolitici a temperature inferiori.¹

Durante il processo, la sericina si scioglie, e i legami ammidici delle lunghe molecole di proteina si rompono in frazioni più piccole, e si sciolgono nelle soluzioni contenenti alcali, saponi o detergenti. Inoltre l'alta temperatura e il pH alcalino in presenza di sostanze chimiche aggressive causano una parziale degradazione della fibroina, che rende la seta molto morbida e cascante.

E' necessario ridarle nerbo e resistenza caricandola con sostanze che vadano a sostituire la sericina; la *carica* tradizionale impiegava sali di stagno e/o tannini (carica minerale o vegetale), ma oggi si usano esclusivamente polimeri sintetici.¹

La carica è fondamentale soprattutto per confezionare tessuti pesanti (rasi, taffetas, e tessuti per cravatte).

1.2.4 FINISSAGGI

Il finissaggio comprende una serie di trattamenti meccanici e/o chimici che hanno lo scopo di migliorarne le caratteristiche di aspetto, mano e proprietà fisico-meccaniche per l'applicazione finale. Si possono quindi ottenere miglioramenti delle proprietà mediante alterazione della struttura del tessuto, oppure miglioramenti dell'aspetto e dalla mano attraverso modifiche superficiali.

Alcuni tra i trattamenti meccanici tradizionali per la seta sono: la *garzatura*, la *smerigliatura*, la *calandratura*, la *lucidatura*, il *decatissaggio*. La *garzatura* consiste nel sollevare le fibre dei fili di un tessuto attraverso cilindri ricoperti di aculei metallici, al fine cambiarne la mano rendendo la superficie morbida e soffice.²



7. Macchinario per finissaggio tessile⁴

La *smerigliatura*, o "*lisatura*", è un finissaggio che dona alla seta un aspetto vellutato e si ottiene carteggiando la superficie del tessuto con rulli ricoperti di carta abrasiva.

La *calandratura* consiste nel far passare il tessuto attraverso due o più rulli, in acciaio o ricoperti di carta o cotone, di solito riscaldati dall'interno mediante olio, vapore o elettricamente, per assottigliare il tessuto e conferirgli un aspetto liscio e lucido e una mano migliore.

La *lucidatura* è una forte calandratura a caldo con l'aggiunta di paraffina, cera, amido o altri composti chimici per ottenere un aspetto molto lucido.

Il *decatissaggio* viene eseguito trattando il tessuto con vapore acqueo, col ferro da stiro o con autoclave, allo scopo di modificare la mano del tessuto e stabilizzarlo rendendolo irrestringibile. La diversa mano del tessuto si ottiene grazie al diverso "sottopezza", il supporto su cui si adagia il tessuto: il sottopezza "mollettone", morbido e peloso, dà mano lanosa e soffice; il sottopezza "setino" dà un effetto lucido, setoso, piuttosto schiacciato e

stabile.⁴

I trattamenti chimici permettono di arricchire il tessuto con proprietà nuove; esistono ad esempio finissaggi:

- Antibatterici: trattamenti che inibiscono la formazione e proliferazione di microrganismi sui tessuti, attraverso agenti antimicrobici, battericidi o batteriostatici.
- Antimacchia: applicazione di sostanze idrorepellenti e/o oleorepellenti, prevalentemente prodotti a base di siliconi per macchie acquose (the, inchiostro, succo di frutta), e prodotti a base di resine sintetiche per macchie grasse.
- Antipiega: trattamenti che limitano lo stropicciarsi dei tessuti, attraverso resine termoindurenti.
- Idrorepellenti: applicazione di sostanze chimiche idrorepellenti, quali siliconi, o composti fluoro-carbonici, per imbibizione o spruzzatura.

- Impermeabilizzanti: applicazione di un sottile film di resine sintetiche, che evita il passaggio dell'acqua.⁴

1.3 TRATTAMENTI INNOVATIVI

La seta è stata utilizzata come fonte naturale di materiali tessili per migliaia di anni, ma le attuali tendenze dell'industria tessile a livello mondiale aumentano ancor più la domanda di tessuti naturali e "intelligenti" con un alto valore aggiunto. Dato che l'impatto ambientale e la disponibilità futura di petrolio greggio, una delle più importanti materie prime per le fibre sintetiche, sono incerti, l'industria e i consumatori stanno mostrando una preferenza per i prodotti naturali piuttosto che per le fibre sintetiche.¹

In tutto il mondo oltre 1,2 milioni di tonnellate di seta vengono prodotti ogni anno; tale elevata produzione la rende una materia prima fondamentale nel mercato tessile.



8. Impianto per finissaggio tessile⁴

Oltre alle sue eccellenti proprietà fisico-meccaniche e chimiche, la seta è anche biocompatibile, biodegradabile. Tuttavia, comparata con le fibre sintetiche, la seta ha però numerosi svantaggi, come lo stropicciarsi, la deformazione e la degradazione dovuta a microorganismi, l'invecchiamento e l'ingiallimento dovuto alla luce.³

In risposta al crescente mercato di consumatori per prodotti di seta che soddisfino specifiche richieste, ci sono stati numerosi tentativi di modifica della superficie delle fibre e dei tessuti di seta attraverso l'utilizzo di una vasta gamma di tecnologie e materiali. Questi sforzi si sono concentrati sul superamento delle criticità della seta, migliorando le prestazioni per usi finali, e sull'ottenimento di proprietà completamente nuove.

La modifica e funzionalizzazione della superficie di tessuti in seta può avvenire mediante metodi fisici o chimici. Attraverso queste tecnologie si possono raggiungere obiettivi molto diversi, come il miglioramento della tintura e delle performance dei finissaggi o le applicazioni biomateriche.¹

1.3.1 TRATTAMENTI UV

Le lampade UV utilizzate per questa tipologia di trattamenti emettono una luce intensa e quasi monocromatica nella regione ultravioletta dello spettro. I fotoni ad alta energia possono facilmente rompere le catene molecolari della fibroina della seta portando alla formazione di radicali liberi sulla superficie delle fibre, che reagiscono facilmente con l'ossigeno nell'aria. La modifica fisica e chimica della superficie delle fibre permette di ottenere una migliore

bagnabilità e di migliorare l'adesione con solo trascurabili perdite di peso, cristallinità e resistenza. Per applicazioni pratiche come la tintura, l'aumento dell'idrofilia e della ruvidezza migliora l'assorbimento di colorante e il fissaggio. Allo stesso tempo, però, i trattamenti UV possono danneggiare alcune delle proprietà essenziali dei tessuti in seta, come la mano e la resistenza meccanica. Il trattamento attraverso radiazioni UV è una tecnica molto promettente per applicazioni industriali su larga scala, poiché le radiazioni si possono emettere su grandi superfici e con diverse lunghezze d'onda.¹

1.3.2 TRATTAMENTI CON GAS

A seconda delle tipologie di gas utilizzate, questi trattamenti possono impartire differenti proprietà alle fibre di seta. L'ozono (O_3) è un potente agente ossidante e il suo effetto sui tessuti di seta greggia o semilavorata sono di aumentarne la flessibilità, grazie all'ossidazione di amminoacidi come glicina, alanina, serina e tirosina: la rottura della macromolecole e la generazione di nuovi gruppi amminici causa la diminuzione della rigidità e dell'allungamento a rottura.

I trattamenti con ammoniaca liquida sono usati come pretrattamenti da oltre vent'anni per ottenere stabilità della forma e miglioramento della morbidezza dei tessuti, ma causano una diminuzione del tasso di tangibilità delle fibre. Rispetto ai trattamenti con ammoniaca liquida, i trattamenti ammoniacali con gas mostrano un effettivo miglioramento della morbidezza senza però influire sulla tangibilità e senza causare cambiamenti nella cristallinità

della struttura della fibre.¹

1.3.3 TRATTAMENTI PLASMOCHIMICI

Il plasma è un gas ionizzato costituito da una miscela di elettroni, di particelle caricate negativamente e positivamente e di specie neutre. Il plasma fornisce un ambiente chimico altamente reattivo per il trattamento superficiale di substrati tessili e può dare origine a differenti risultati a seconda dei parametri di processo e della composizione chimica dell'atmosfera utilizzati.

Un primo processo al plasma è l'attivazione della superficie, che consiste nel creare dei radicali sulla superficie del campione per ottenere maggiore adesione di altri trattamenti o rivestimenti.⁴

È possibile sfruttare il plasma anche per la deposizione di strati sottili di materiali a partire da vapori organici o organosilicati o organometallici (fig.9).

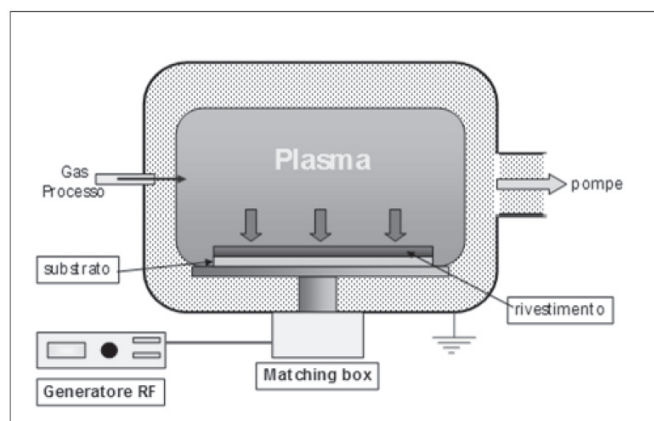
Il trattamento al plasma è un processo con i seguenti vantaggi: modifica solo gli strati atomici più esterni della superficie di un materiale, senza interferire sulle proprietà interne; richiede un minor consumo di prodotti chimici, e non produce sprechi di acqua. L'aspetto più interessante dei trattamenti superficiali basati sul plasma è che possono essere impiegati molti gas diversi, come ossigeno, azoto, argon, elio, diossido di carbonio, aria e vapore acqueo.

In alcuni studi sono stati utilizzati plasma contenenti fluoro per migliorare l'idrofobicità della seta, le cui fibre assorbono acqua istantaneamente. L'angolo di contatto di superfici non trattate è ritenuto $\sim 0^\circ$; dopo solamente un minuto di trattamento, l'angolo

di contatto aumenta da 0° a 119° . Questi trattamenti fanno sì che i materiali acquistino una maggiore ruvidezza superficiale, fattore che aumenta l'idrorepellenza, e che le specie idrofile vengano sostituite da gruppi contenenti fluoro, per sua natura idrofobico.¹

Le fibre di seta non riescono a trattenere l'acqua a causa della morfologia liscia della fibroina. Di conseguenza, i tessuti direttamente stampati con pigmenti a inchiostro hanno una resa povera del colore e i colori facilmente spandono. I trattamenti al plasma con ossigeno non solo portano ad un aumento della ruvidezza delle fibre, ma introducono anche gruppi polari ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$) nello strato superficiale. Entrambi questi effetti possono migliorare l'idrofobicità della seta. I risultati mostrano come i tessuti trattati hanno una resistenza molto migliore allo spandimento dei pigmenti rispetto ai campioni non trattati. Inoltre i disegni stampati via inkjet su seta trattata mostrano colori più pieni e vivi.

Altri trattamenti al plasma, che introducono gruppi silossanici, permettono di migliorare, oltre all'idrorepellenza, anche la resistenza e la



9. Schematizzazione di un reattore plasma per rivestimento di substrati

morbidezza del substrato.

Nonostante nei test di laboratorio siano stati ottenuti vari miglioramenti nelle proprietà delle fibre di seta utilizzando i trattamenti al plasma, esistono ad oggi solo poche applicazioni commerciali di questi processi. Le ragioni di ciò sono principalmente dovute ai problemi tecnici dell'uso industriale su larga scala e ai costi di investimento legati alla tecnologia.

1.3.4 GRAFTING

Molti finissaggi commercialmente disponibili, che permettono di migliorare l'aspetto, la mano, e le proprietà funzionali dei capi finiti, non hanno una durabilità tale da mantenere la proprietà desiderata per l'intero ciclo di vita del prodotto. L'obiettivo di trattamenti più durevoli di finitura può essere ottenuto se l'agente è chimicamente legato al substrato della fibra.⁷ Le principali catene peptidiche e le catene laterali di amminoacidi delle fibre di seta contengono un gran numero di gruppi attivi che possono essere utilizzati come siti di modificazione attiva.

Una considerevole quantità di lavoro è stata volta alla modificazione chimica di seta per alterare le sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Le modificazioni chimiche della superficie sono solitamente ottenute attraverso due metodi. Il primo è la tecnica di copolimerizzazione ad innesto, che è considerato non solo un trattamento efficace per aumentare il peso della seta, ma anche un potente metodo di miglioramento delle caratteristiche prestazionali, tra cui recupero della piega, stabilità dimensionale, resistenza allo sfregamento, resistenza alla luce, oleo e

idrorepellenza, resistenza chimica e resistenza dei colori. Questi vantaggi comportano solo una degradazione minima delle proprietà originali. Le specifiche proprietà della seta innestata dipendono dal tipo di monomero innestato, solitamente monomeri di vinile come il metilmetacrilato, e dal grado di innesto.

Il secondo metodo di modifica chimica della superficie utilizza agenti chimici, come acidi policarbossilici e anidridi acide, che reagiscono con gli amminoacidi della seta migliorando proprietà come il ritardo della fiamma, l'idrorepellenza, la stabilità termica, e il recupero della piega, con effetti trascurabili sulle proprietà meccaniche. Tali agenti chimici possono anche agire come ponte di collegamento per innestare altri materiali nelle fibre di seta: ad esempio gli acidi policarbossilici sono in grado di agire come ponte quando si innestano polisaccaridi di chitosano nelle fibre di seta, aumentando il potenziale antibatterico e la tingibilità.¹

1.3.5 FUNZIONALIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE A SCOPO ANTIMICROBICO

Una vasta gamma di materiali, inclusi metalli e nano particelle inorganiche, viene usata per modificare le superfici in seta ed impartirgli nuove proprietà. Uno degli obiettivi più studiati è quello di ottenere un efficace e duraturo effetto antimicrobico. I tessuti naturali infatti forniscono un substrato adatto alla crescita di microrganismi soprattutto se alla giusta umidità e temperatura a contatto col corpo umano. Oltre a questi, esistono altri fattori che rendono i tessuti ambienti favorevoli alla proliferazione dei batteri, come la presenza di

sporco, di particelle di cibo, di cellule di pelle morta, di secrezioni della pelle, e perfino di alcuni prodotti di finitura sulla superficie dei tessuti.¹

Gli agenti antimicrobici sono impiegati per prevenire alcuni effetti indesiderati sui tessuti: formazione di odori sgradevoli e fenomeni di degradazione come cambiamento di colore, macchie e deterioramento delle fibre. Recentemente, la crescente preoccupazione dell'opinione pubblica per l'igiene ha guidato molte indagini per la modifica anti-microbica dei tessuti. L'utilizzo di molti agenti antimicrobici in commercio viene evitato a causa dei loro possibili effetti dannosi o tossici. L'applicazioni di nano-particelle inorganiche e di nano-composti sarebbe una buona alternativa.

I materiali nano-strutturati con potenziale antimicrobico utilizzano ad esempio: biossido di titanio, argento, ossido di zinco, rame, gallio, nano-particelle di oro, nano tubi di carbonio, argilla nano-stratificata.

L'argento utilizzato come agente antimicrobico è efficace contro i quasi 650 ceppi di batteri e ha ricevuto un rinnovato interesse per la funzionalizzazione della seta. Le particelle nanometriche di argento sulla seta riescono a massimizzare l'effetto antibatterico con minime quantità di metallo. I nanocristalli di cloruro d'argento sulle fibre di seta vengono sintetizzati attraverso successive immersioni del tessuto in soluzioni alternate di nitrato d'argento o cloruro di sodio seguite da una fase di risciacquo; questo processo porta alla immobilizzazione di nanoparticelle di cloruro di argento, che appaiono come una pellicola sottile sulla superficie della seta.⁵

In alternativa alle nano-particelle di argento,

studi recenti utilizzano nano-particelle di ossido di zinco ZnO che presenta tra i vantaggi il minore costo, l'aspetto bianco, e la capacità di bloccare i raggi UV. Trova applicazione anche nell'abbigliamento resistente e anti-scivolo, grazie alla sua alta elasticità e resistenza.

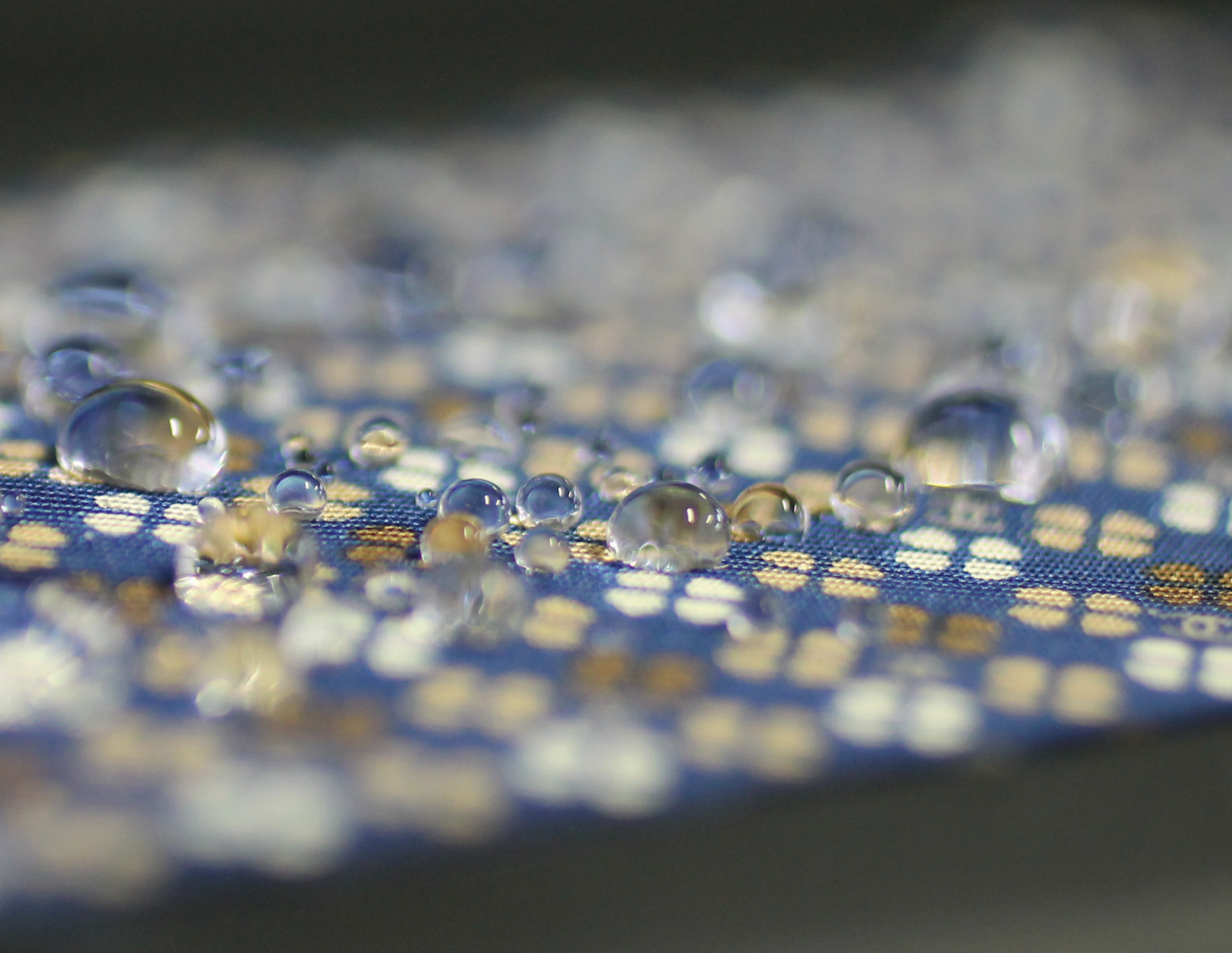
Anche le nano-particelle di biossido di titanio (TiO₂) permettono di ottenere interessanti materiali multi-funzionali. Queste nanoparticelle hanno proprietà fotocatalitiche, che le rendono applicabili in molti campi come agenti autopulenti, antibatterici, protettivi UV. Esistono diverse tecniche per la produzione di nanoparticelle di TiO₂, tra esse uno dei metodi più semplici ed efficaci (alta resa) è il processo sol-gel. Il materiale viene ottenuto a bassa temperatura e successivamente viene depositato sui tessuti. I coating così ottenuti danno vita a degli "smart textiles" (tessuti intelligenti) capaci di abbattere efficacemente, per esposizione a luce solare, inquinanti organici.

Nano- e micro-capsule inoltre, così come liposomi e dendrimeri, possono essere usati per contenere, trasportare e rilasciare agenti attivi per obiettivi diversi. In generale, le capsule sono formate da un guscio fatto di polimeri naturali o sintetici e da un cuore composto agenti attivi, catalizzatori, vitamine, farmaci, materiali bioattivi, proteine, deodoranti e materiali a cambiamento di fase. Le capsule dovrebbero funzionare con un meccanismo a rilascio controllato ripetibile; ciò può avvenire attraverso la sensibilità del guscio al cambiamento di luce, pressione o temperatura, che attiva il rilascio. Le nano-capsule sono preferibili alle micro- perché influiscono meno sulla mano dei tessuti.¹

1.4 BIBLIOGRAFIA

1. G.Li, H. Liu, T. Lia, J. Wang, *Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications*, *Journal Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, pag. 627–636, 2011.
2. www.treccani.it
3. E. Roncoroni, *La seta nell'arte*, Banca Amadeo, Como, 1980
4. Wulfhorst Burkhard, *Processi di lavorazione dei prodotti tessili*, Tecniche nuove, 2001.
5. G. Cernuto, F. Rusconi, N. Masciocchi, A. Guagliardi, G.M. Colonna, *Nanotecnologie per l'industria tessile*, rivista La Seta, 2, pag. 20-27, 2012.
6. Takayuki Arai, Giuliano Freddi, Riccardo Innocenti, Masuhiro Tsukada, *Preparation of Water-Repellent Silks by a Reaction with Octadeceny succinic Anhydride*, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, pag. 324–332, 2003.
7. L. Margari, F. Isella, I. Donelli, G. Freddi, *Sviluppo di tessili bioattivi con enzimi immobilizzati su particelle silicee mesoporose*, rivista La Seta, 3, pag. 18-21, 2011.
8. www.museosetacomo.com

2. IL PROCESSO SOL-GEL



2.1 INTRODUZIONE

La tecnica sol-gel è un processo chimico per ottenere materiali ceramici e vetrosi di alta qualità: polveri ultrafini, ceramiche e vetri monolitici, fibre ceramiche, membrane inorganiche. E' possibile preparare dei network inorganici a base di ossidi e controllarne le proprietà, come durezza, resistenza chimica, porosità e resistenza termica. Una delle applicazioni più studiate è la deposizione su substrati di diversa natura per ottenere rivestimenti sottili che ne migliorino le proprietà. I film depositati possono raggiungere spessori di alcune centinaia di nanometri, mentre le particelle sospese nei sol hanno un diametro inferiore a 100nm.¹⁻²

I rivestimenti possono essere applicati su diversi materiali, come il vetro, i polimeri sintetici, il legno, la carta, il metallo e i tessuti; questi ultimi hanno proprietà particolari come l'alta flessibilità e la bassa resistenza al calore, che richiedono processi "non aggressivi".

La tecnica sol-gel presenta numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali perché sfrutta la cosiddetta "chimica dolce", che necessita di temperature relativamente basse e di acqua o alcool come solvente. E' una tecnica molto versatile, in quanto permette di ottenere materiali molto diversi, dall'aerogel, molto isolante termicamente e leggerissimo, a ceramici caratterizzati da tenacità molto elevata.³⁻⁴

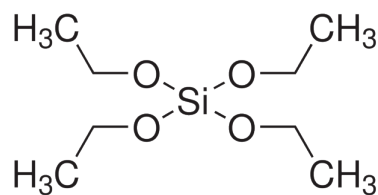
2.1.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO

La preparazione dei rivestimenti prevede tre fasi:

- Preparazione del sol (sospensione colloidale)
- Deposizione del sol sul substrato
- Essiccazione e/o trattamento termico

Esistono diversi metodi di preparazione dei sol; quello più diffuso, utilizzato in questo lavoro, è il metodo degli alcossidi, dal nome dei composti usati come precursori. Gli alcossidi sono composti chimici che hanno carattere di composti salini. La formula generale è $M(OR)_n$, in cui R indica un gruppo alchilico o arilico, M il metallo di cui si vuole ottenere l'ossido. Con questo metodo possono essere utilizzati diversi solventi; generalmente alcool puri o miscelati ad acqua, o quando è possibile solo acqua. Per molte applicazioni industriali sono poco raccomandati i solventi organici e si preferisce una diluizione in acqua.¹⁻²

Durante il processo sol-gel, avvengono contemporaneamente reazioni di idrolisi e condensazione e la loro velocità relativa può essere determinante per la qualità finale del prodotto. In questo lavoro sono stati studiati sol ottenuti a partire da alcossidi di silicio $Si(OR)_4$, dei quali il più studiato ed utilizzato è il tetraetossisilano o tetraetil-ortosilicato (TEOS) $Si(OCH_2CH_3)_4$ (fig.1).



1. Struttura molecolare del TEOS⁴

Nella reazione di idrolisi (fig.2), ovvero la reazione tra l'alcolossido e l'acqua, ha luogo la sostituzione di un gruppo -R della molecola con un gruppo ossidrilico -OH. Come sottoprodotto di reazione si forma una molecola di alcol ROH. Nel caso del TEOS, il gruppo alchilico R è il gruppo etilico -CH₂CH₃.⁴⁻⁵



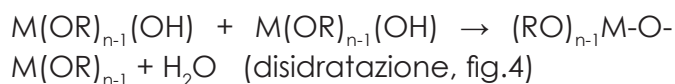
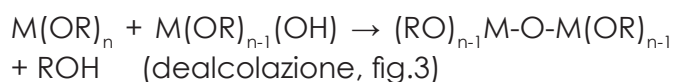
L'idrolisi dell'alcolossido può essere parziale oppure completa nel caso in cui tutti i gruppi -OR siano sostituiti da ossidrili; i parametri che fanno sì che si realizzi uno o l'altro caso sono la quantità di acqua, la presenza e il tipo di catalizzatore.

Dal momento che acqua e alcolossilani sono immiscibili, è utile utilizzare un co-solvente, solitamente un alcool per omogenizzare il sistema, anche se la reazione stessa di idrolisi produce molecole di solvente a sufficienza, permettendo così di ottenere gel anche in assenza di solventi.⁴⁻⁵

Si ottiene una sospensione colloidale di particelle nanometriche con dimensioni molto ridotte, (diametro medio compreso tra 1 e 100 nm) che non risentono delle forze di natura gravitazionale, ma tendono a muoversi

nella fase liquida, grazie all'azione di forze di interazione a corto raggio come quelle di Van der Waals e di interazioni elettriche causate dalle cariche superficiali delle particelle.³⁻⁴

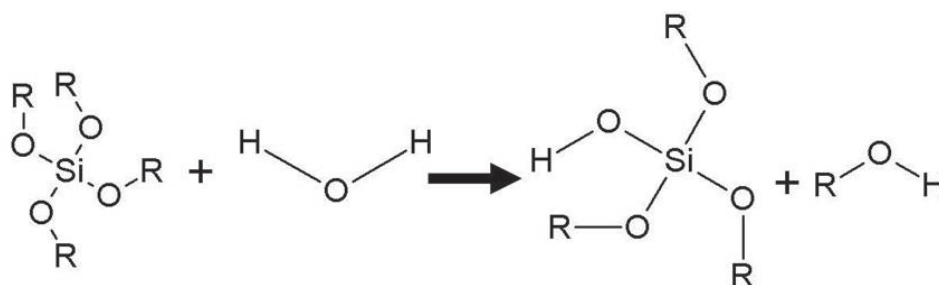
La seconda reazione, che avviene contemporaneamente all'idrolisi, è la condensazione, che può avvenire sotto forma di disidratazione, se a reagire sono due molecole parzialmente o totalmente idrolizzate, con l'espulsione di una molecola d'acqua. Se invece reagiscono una molecola idrolizzata e una non reagita, la condensazione avviene come dealcolizzazione e viene rilasciata una molecola di alcool.³⁻⁴



In entrambi i casi si ha la formazione di un legame silossanico Si-O-Si.

Con il succedersi di questo tipo di reazioni si realizzano lunghe catene attraverso il processo di polimerizzazione.

Si ottiene una dispersione di particelle di dimensioni nanometriche la cui morfologia



2. Reazione di idrolisi⁴

e dimensione può inoltre essere controllata intervenendo sulle condizioni di preparazione dei sol, quali: solvente, pH, temperatura, concentrazioni, ecc.³

Il sol è un quindi sistema metastabile, nel quale le particelle tendono ad aggregarsi, conducendo alla gelificazione o alla precipitazione dell'ossido metallico; in entrambi i casi il sol non può più essere depositato in forma di film sottile. E' quindi necessario che i sol siano sufficientemente stabili da essere conservati per una successiva deposizione; alcuni rimangono stabili per diversi anni, mentre altri possono gelificare in pochi minuti o addirittura secondi.³

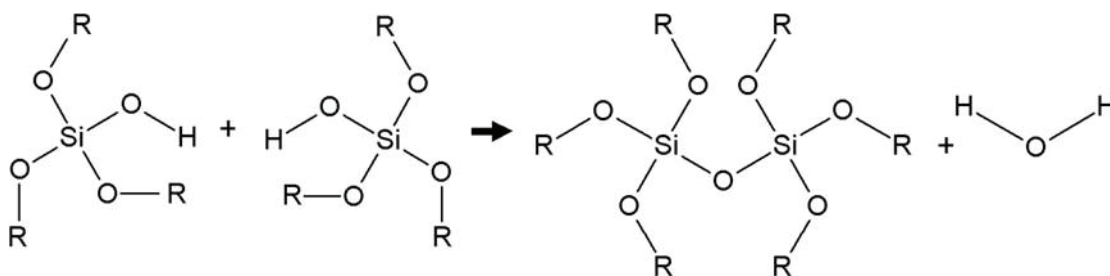
La stabilità del sol è influenzata da molti parametri, tra cui:

- Il rapporto rW (rapporto molare tra acqua e alcossido: determina il grado e la velocità delle reazioni. Per valori bassi la reazione di reticolazione è lenta e fa sì che si formino di

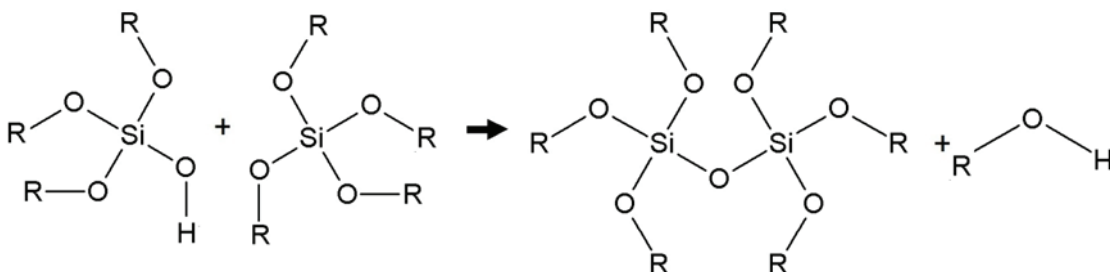
preferenza polimeri lineari e che il solvente evapori meglio; tali soluzioni sono quindi più adatte all'ottenimento di fibre e film. Per valori elevati di rW invece si formano velocemente strutture molto reticolate prima dello stadio di evaporazione del solvente con conseguente formazione di corpi estremamente porosi.⁴⁻⁵

- Il solvente: diluisce i reagenti, rendendo possibile un'idrolisi uniforme e la polimerizzazione del sistema. I sol ottenuti con solventi alcolici sono più stabili di quelli a base acqua.

- I catalizzatori (acidi o basi): aumentano la velocità di reazione, poiché lavorando in ambiente neutro le reazioni avverrebbero molto lentamente. Una catalisi acida accelera l'idrolisi rendendo il silicio maggiormente suscettibile all'attacco da parte dell'acqua. Nella fase di condensazione, inoltre, i monomeri idrolizzati preferiscono reagire con altri Si(OH)₄ piuttosto che con molecole già condensate; si formano così polimeri lineari, poco ramificati e



3. Reazione di condensazione: disidratazione⁴



4. Reazione di condensazione: dealcolizzazione⁴

gel microporosi.

Un catalisi basica invece accelera la condensazione, con la formazione di polimeri ramificati e gel mesoporosi.

Man mano che il processo di condensazione prosegue e quindi con l'aumento dei legami Si-O-Si, il sol (fig. 6) aumenta la viscosità e si evolve in gel (fig. 7): fase in cui il liquido è inglobato in un network con una certa rigidità (gelazione). La struttura reticolata è formata da catene polimeriche di lunghezza >1 nm, più o meno interconnesse, che all'interno dei pori, di dimensioni <1 nm, contiene la fase liquida.

Il numero di legami Si-O-Si continua ad aumentare anche dopo la gelificazione, causando la contrazione del gel, che diventa sempre più rigido, e l'espulsione del solvente dai pori (sineresi).³

Mediante la fase successiva di essiccazione il gel, non ancora completamente rigido, perde progressivamente la sua componente liquida, diventando solido in forma di film sottile o bulk. Per eliminare il solvente residuo e ottenere la compattazione ed eventuale cristallizzazione del gel, si effettua un trattamento termico finale. Le modalità e le condizioni in cui l'essiccamento avviene influiscono sulla cristallinità, la porosità e l'omogeneità del prodotto finale e quindi sulle sue caratteristiche fisico-meccaniche. In linea generale i trattamenti con temperature inferiori a 200°C fanno sì che i materiali assumano una struttura amorfa (xerogel), mentre temperature superiori ai 500°C portano alla formazione di film cristallini.³

Si assiste anche ad una generale diminuzione del volume del gel pari al volume di liquido evaporato: quando il gel non è ancora totalmente rigido, la fase liquida tende a



5. Fasi del processo Sol-gel⁹



6. SOL: sospensione colloidale (<100 nm) di particelle solide nel solvente⁹



7. GEL: reticolo di una certa rigidezza, in cui rimane intrappolato il solvente⁹

fluire dall'interno dei pori verso l'esterno per capillarità, facendo sì che il volume diminuisca e il gel si contragga fino a raggiungere una rigidità tale da poter contrastare la forza capillare.

In questa fase infatti tendono a formarsi delle cricche causate dalla rottura dei pori più grandi, che si asciugano più rapidamente rispetto a quelli più piccoli. Se le tensioni esercitate dai pori più piccoli, ancora riempiti di liquido, sono abbastanza elevate, rompono le pareti che li separano dai pori più grandi. La fase di essiccazione è molto delicata, perciò è necessario che questo avvenga lentamente e che lo spessore dei film sia sufficientemente sottile.⁴⁻⁵

Per quanto riguarda il rivestimento di tessuti, bisogna considerare che questi substrati non sopportano temperature molto elevate; è necessario scegliere con attenzione la temperatura e la durata del trattamento termico, al fine di non intaccare le proprietà fisico-meccaniche delle fibre.

2.1.2 MODIFICA DEI SOL

Uno dei vantaggi dei sol è la possibilità di modificarli per trasferire nuove proprietà funzionali alle superfici che andranno a rivestire. È possibile aggiungere particolari funzionalità chimiche sia ai precursori prima dell'idrolisi, che ai sol già preparati.

Tra le proprietà ottenibili attraverso l'uso di additivi ci sono:

- Idrorepellenza o oleo-repellenza
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza al calore o alla fiamma
- Migliorata tingibilità
- Effetti fotocromici o termocromici
- Protezione alla radiazione ultravioletta
- Proprietà luminescenti, antistatiche, conduttive, magnetiche e supermagnetiche
- Proprietà biocide
- Capacità di rilasciare sostanze in modo controllato
- Possibilità di immobilizzare enzimi

La modifica del sol può avvenire per via chimica o per via fisica.

Gli ossidi metallici si possono legare chimicamente monomeri reattivi, composti ionici, oligomeri, polimeri naturali o sintetici, ecc.. Combinando differenti tipi di alcossidi metallici per co-condensazione, ad esempio, si producono ossidi metallici misti composti da diversi metalli in rapporti variabili; i più frequentemente utilizzati sono silicio, alluminio, titanio, zinco e zirconio.

È anche possibile introdurre trialcossilani modificati con un gruppo organico in un network costituito da ossidi metallici inorganici;

il gruppo organico agisce sia modificando la struttura del reticolo che le proprietà del rivestimento. Gruppi alchilici o fluoro-achilici si possono inserire per ottenere rivestimenti idrofobici o oleofobici. Si può dire che può essere introdotto nei sol qualsiasi composto, a patto che sia miscibile con i precursori o con i sol e che possa formare un legame covalente con gli ossidi metallici, senza aumentare troppo la velocità di gelazione.

Per quanto riguarda la modifica fisica, si intende l'incorporazione di additivi, quali polimeri, pigmenti, sostanze attive o biomolecole, nella matrice ossidica, senza che si formino legami covalenti con essa. Questi additivi possono essere aggiunti sia prima che dopo l'idrolisi dei precursori, senza che ciò porti a strutture e proprietà differenti, perché in entrambi i casi il network non ha ancora completato la sua formazione. Questo metodo è molto efficace e controllabile agendo sulla composizione e la struttura della matrice dell'ossido, sul contenuto di additivi o aggiungendo agenti che regolino la formazione dei pori.¹⁻²

2.1.2.1 RIVESTIMENTI FLUORURATI

In questo lavoro alcuni sol sono stati funzionalizzati attraverso gruppi fluorurati per conferire ai rivestimenti proprietà idrofobiche e oleofobiche.

I polimeri fluorurati vengono utilizzati per dare ai prodotti proprietà waterproof e antimacchia e trovano applicazioni in campi molto vari, per esempio nell'arredo e nell'abbigliamento.

La maggior parte dei legami chimici dei polimeri fluorurati è di tipo C-F (Carbonio-Fluoro), uno cioè dei legami covalenti a più alta energia. Questa caratteristica rende le molecole molto stabili in grado di sopportare alti livelli di sollecitazione termica ed aggressione chimica. Le applicazioni dei fluoro polimeri sono ancora molto limitate, a causa del loro costo elevato.

Il primo polimero fluorurato, il politetrafluoroetilene (PTFE), è stato scoperto in modo del tutto casuale il 6 aprile 1938 da Roy J. Plunkett, impiegato presso il laboratorio DuPont di Jackson (USA). Durante degli esperimenti sui refrigeranti fluorurati gassosi della famiglia dei Freon, un campione di tetrafluoroetilene (TFE, la cui formula chimica è $CF_2=CF_2$, in cui tutti gli atomi di idrogeno dell'etilene sono sostituiti da atomi di fluoro) mostrò un comportamento particolare. Il prodotto gassoso, mantenuto sotto pressione a bassa temperatura, aveva dato luogo ad una polimerizzazione spontanea, trasformandosi in una massa solida, bianca e di aspetto ceroso.

I primi test sul nuovo polimero dimostrarono che non veniva aggredito praticamente da alcun reagente chimico, era perfettamente idrofobo e la sua superficie era talmente scivolosa che nessun materiale era in grado di aderirvi.

Inoltre non degradava se esposto alla luce e aveva un punto di fusione molto elevato. Plunkett ed i suoi collaboratori intuirono che il nuovo materiale poteva avere considerevoli possibilità applicative; nacque così il Teflon® (marchio registrato DuPont), commercializzato a partire dagli anni '40 e ancora oggi uno dei polimeri di maggior successo applicativo.⁷

I fluoro-polimeri sono materiali con altissime prestazioni; le principali caratteristiche dei fluoro polimeri sono:

- Bassa adesione: l'energia superficiale è molto bassa, quindi offrono eccellenti prestazioni idrorepellenti e oleorepellenti.
- Resistenza ambientale: mantengono le loro proprietà anche a temperature molto basse, non si ossidano e sono resistenti all'attacco dei microorganismi.
- Trasmissione della luce: hanno elevati valori di trasmissione della luce ed un indice di rifrazione molto basso.
- Resistenza alla corrosione: resistono agli aggressivi chimici in un ampio intervallo di temperatura.
- Resistenza al calore: hanno resistenza termica molto elevata; alcuni tipi addirittura offrono una temperatura di servizio in continuo di 260°C.
- Resistenza all'usura: hanno coefficiente di attrito molto basso, perciò resistono bene all'abrasione.
- Lunga durata di servizio: sono caratterizzati da eccellente resistenza all'invecchiamento, mantengono le proprietà anche se sottoposti ripetutamente ad alte temperature ed a prodotti chimici aggressivi.

Oggi, dopo sessanta anni di ricerche, esiste una

gamma di fluoropolimeri ampia e diversificata. Una prima distinzione, puramente chimica, consente di suddividere i fluoropolimeri in base alla presenza o all'assenza di atomi di idrogeno: in questo secondo caso si parla di "perfluorurati".

I fluoropolimeri possono poi essere anche suddivisi in base alle caratteristiche applicative e delle tecnologie di trasformazione: esistono ad esempio i sinterizzabili, i plastomeri e gli elastomeri fluorurati.

Grazie alle loro straordinarie proprietà, in particolare per il loro comportamento idro e liporepellente e la loro stabilità termica e chimica, i fluorurati trovano applicazione in campi molto vari: per esempio come rivestimenti antiaderenti per superfici e utensili da cucina; nel tessile sono utilizzati per dare al tessuto effetto waterproof e antimacchia.⁸

Nonostante le eccellenti proprietà ci sono alcuni dubbi sul possibile impatto dei fluorurati sulla salute umana e sull'ambiente.

In particolare è stata accertata la presenza nell'aria e nelle acque di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), con cui vengono prodotti fluoropolimeri a catena più o meno lunga; preoccupa soprattutto il persistere nell'ambiente di simili sostanze, che tendono ad accumularsi anche nei tessuti degli organismi viventi.

I fluorurati sono utilizzati in una ampia varietà di prodotti ed applicazioni tra cui: trattamenti impermeabilizzanti di pelle e tessuti (16-30% dell'uso totale), trattamenti di rivestimento di carta e cartone, detergenti, cere per lucidare i pavimenti, pitture e vernici, pesticidi e insetticidi, e molti altri.

La loro pericolosità sarebbe legata sia

all'esposizione durante l'uso frequente di questi prodotti, sia ai processi di produzione, in cui avvengono le emissioni di PFAS nell'ambiente. Nel 2000 l'EPA, l'US Environmental Protection Agency, ha indicato alcuni PFAS come pericolosi, ma ad oggi gli effetti che provocano sulla salute non sono del tutto chiari. Gli studi sugli animali suggeriscono che nell'uomo ci possano essere degli effetti a carico del metabolismo lipidico e dell'equilibrio ormonale, tuttavia non sono stati registrati danni alla salute direttamente attribuibili a esposizioni a fluorurati.

Per sostituire i fluorurati più diffusi e dannosi, quando possibile, si stanno studiando composti fluorurati di nuova generazione molto meno tossici oppure composti surfattanti non fluorurati con proprietà simili.⁷⁻⁸

2.2 APPLICAZIONE DEI SOL COME RIVESTIMENTI

I sol utilizzati per ottenere rivestimenti si applicano a substrati rigidi per deposizione di film sottili, generalmente mediante tre diverse tecniche principali:

- Dip coating: si immerge il substrato in un bagno di sol, controllando la velocità di estrazione e la viscosità, che ne influenzano lo spessore.
- Spin coating: si deposita il sol sul substrato, e si sottopone questo a forza centrifuga, che fa sì che il sol tenda a ricoprire tutta la superficie in modo omogeneo e a spingere all'esterno il liquido in eccesso, ottenendo spessori fino a 10 μm .
- Spray coating: permette di ottenere film molto sottili e una ottima adesione del film sul substrato.³

La tecnica per immersione (dip coating) è la più semplice e adatta al rivestimento dei substrati tessili. Il tessuto viene immerso in una soluzione, successivamente estratto, lasciato ad asciugare e quindi trattato alla temperatura desiderata. Il procedimento deve avvenire a velocità definita e controllata; la velocità di estrazione influisce soprattutto sulle caratteristiche finali del rivestimento, in quanto condiziona lo spessore del film, la velocità di condensazione e l'evaporazione del solvente. Nel caso si utilizzino solventi alcolici, l'evaporazione avviene infatti contemporaneamente all'estrazione del tessuto dal bagno di soluzione.

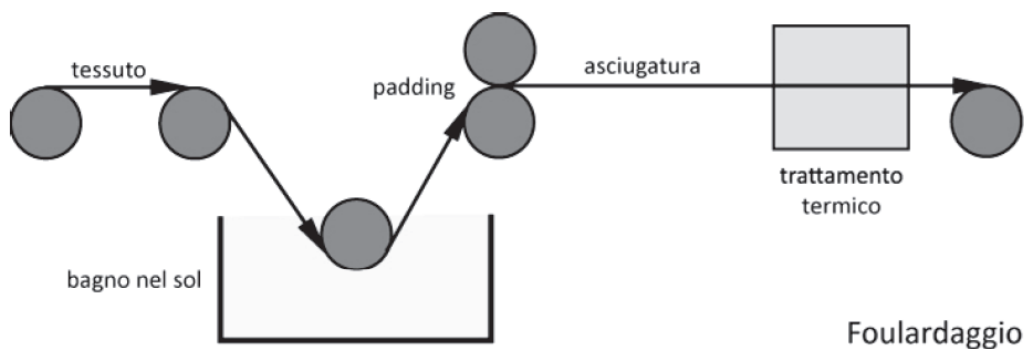
Lo spessore e l'omogeneità del rivestimento

finale dipendono anche dalla viscosità del liquido, che influisce sulla velocità di scivolamento degli strati più esterni del rivestimento su quelli più interni.³

Il metodo del dip coating è assimilabile al foulardaggio industriale per il trattamento dei tessuti (fig. 8), che consiste nell'immergere il prodotto in bagni chimici e successivamente strizzarlo a pressione tra cilindri (padding). L'assorbimento di solvente da parte dei tessuti è di circa il 100% in peso, ma può variare a seconda del tessuto e della composizione delle fibre. La fase di padding serve perciò a ridurre la quantità di solvente assorbito del tessuto e a rendere più omogenea la distribuzione sulla superficie, ottenendo rivestimenti sottili e riducendo il rischio di formazione di cricche. Successivamente il tessuto viene asciugato in una macchina rameuse, una camera metallica isolata termicamente e riscaldata tramite opportuni radiatori, entro cui il tessuto compie un lungo percorso su piani paralleli. Essendo il dip coating molto simile al processo industriale appena descritto, il trattamento dei tessuti con sol è facilmente attuabile in impianti già esistenti nelle aziende tessili.

2.2.1 RIVESTIMENTO DI TESSUTI

I sol sono molto versatili e si prestano bene a rivestire materiali molto diversi tra loro; le applicazioni più comuni si riferiscono a materiali duri come il metallo e il vetro, o il legno, ma si adattano anche a materiali molto flessibili come la carta e i tessuti. A seconda del substrato da trattare, è necessario controllare la composizione e le procedure di applicazione per adattarle alle caratteristiche del materiale. Il processo sol-gel vede oggi interessanti applicazioni come rivestimento di materiali tessili. L'obiettivo principale della modifica funzionale dei tessuti è il miglioramento e il mantenimento delle loro proprietà, ma anche l'ottenimento di proprietà del tutto nuove. Il limite maggiore è la resistenza termica relativamente bassa di molti tessuti, che esige trattamenti termici al di sotto dei 200°C. Con questa temperature si realizzano ossidi metallici a bassa densità e caratterizzati da struttura amorfa, gli xerogel.



8. Impianto industriale di foulardaggio⁹

Bisogna anche considerare che l'applicazione industriale nella aziende tessili pone solitamente dei vincoli: che i sol siano stabili per diversi mesi per la conservazione in condizioni ambientali normali, che il processo lavori in continuo, e infine che i solventi siano acquosi e non infiammabili.

E' perciò preferibile utilizzare come solventi l'acqua o liquidi non infiammabili, tenendo presente però che la scelta del solvente ha una forte influenza sull'adesione dei rivestimenti al substrato, e in genere i solventi organici (alcool) portano a rivestimenti più lisci, mentre l'acqua crea rivestimenti più fragili e suscettibili a fratture. Questo si manifesta soprattutto con le fibre sintetiche che sono per loro natura relativamente idrofobe, perciò sono meno bagnabili dai sol a base acqua.

2.2.3 VANTAGGI E SVANTAGGI DEL PROCESSO SOL-GEL

Uno dei vantaggi principali dell'utilizzo del processo sol-gel per il trattamento dei tessuti, è che sfrutta la cosiddetta "chimica dolce", poiché avviene in condizioni ambientali normali, a temperature moderate e consente di processare composti sia organici che inorganici.

Utilizza precursori di elevata purezza, ed è possibile introdurre altre sostanze in maniera controllata e disperse omogeneamente nella fase liquida, per aggiunge proprietà nuove al prodotto finito.

E' una tecnica semplice, che ha minori rischi legati alle nanoparticelle perchè non libere; i sol si possono facilmente far aderire a diversi substrati attraverso tecnologie tradizionali di deposizione.

E' inoltre molto versatile perché si può indirizzare chimicamente il processo, controllando la composizione, l'omogeneità, la morfologia, la porosità e la struttura dei prodotti.

Per quanto riguarda i costi, si può realizzare in impianti industriali esistenti; tuttavia il costo di alcuni materiali di partenza, precursori e reagenti iniziali, è alto.

Un altro svantaggio è la presenza di solventi, spesso alcolici, che comportano un rischio di infiammabilità; come si è già detto però è possibile ottenere sol stabili anche utilizzando l'acqua. Infine bisogna considerare il rischio di formazione di difetti, ad esempio cricche dovute al notevole restringimento del gel durante il processo di essiccamento.³⁻⁴

2.3 BAGNABILITÀ DELLE SUPERFICI

2.3.1 IDROREPELLENZA ED EFFETTO LOTO

La bagnabilità indica l'abilità che ha un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida, ed è legata alle interazioni intermolecolari che sono presenti quando il liquido e la superficie entrano in contatto. Il suo opposto è l'idrorepellenza, una proprietà di alcuni materiali, sia naturali che sintetici, per la quale l'acqua difficilmente aderisce ad essi. Le superfici altamente idrorepellenti sono dette superidrofobiche grazie al cosiddetto "effetto loto", una caratteristica che per natura appartiene ad alcuni materiali, ma anche a numerose piante e insetti; le gocce rotolano via molto facilmente da questi solidi e rimbalzano indietro se vi impattano.

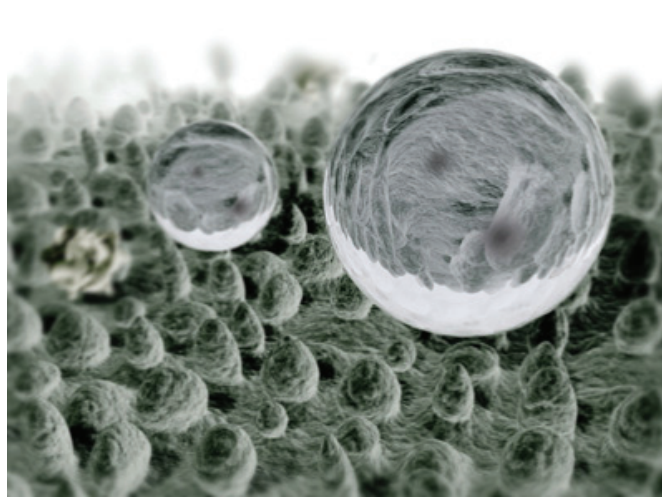
Il termine effetto loto deriva dalla particolare caratteristica propria delle foglie di loto (*Nelumbo nucifera*) di essere completamente

non bagnabili (fig.9); il fiore di loto è considerato in molte regioni asiatiche simbolo di purezza proprio perché le sue foglie, anche se immerse nel fango, riemergono senza la minima traccia di sporcizia. Questo è dovuto sia alle caratteristiche chimiche del substrato che dall'esistenza di una micro e nano texture. Sulla superficie sono infatti presenti cristalli di cera, materiale di per sé idrofobico, che mostrano una doppia scala di rugosità: una struttura di base la cui dimensione varia tra 5-10 μm a cui è sovrapposta una struttura fine le cui dimensioni arrivano anche a 10 nm (fig.10). Questa proprietà fu scoperta agli inizi degli anni '90 dal Prof. W. Barthlott, un botanico dell'università di Bonn e gli diede il nome di Lotus- Effect®.⁶

Le superfici che presentano naturalmente l'effetto loto, o che sono state trattate in modo da ottenerlo, oltre ad essere idrorepellenti, sono anche autopulenti: una goccia d'acqua su una superficie superidrofobica inclinata ha un' area di contatto acqua-substrato molto piccola, limitata agli apici delle strutture



9. Lotus effect¹⁰

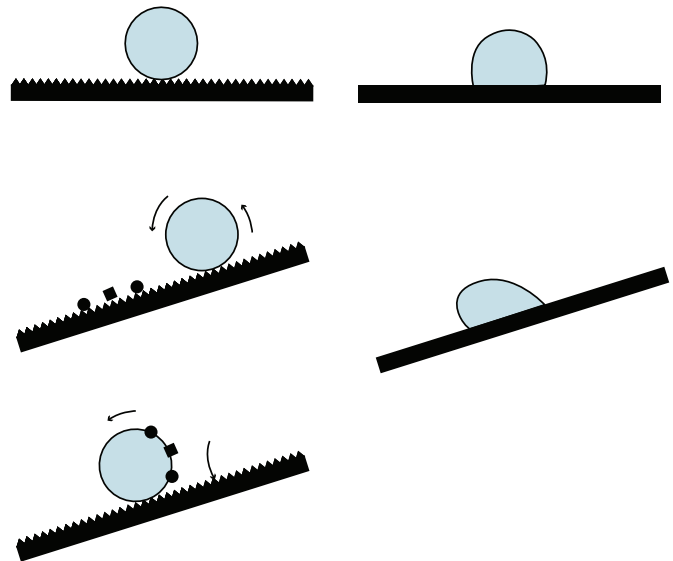


10. Superficie micro-texturizzata delle foglie di loto¹¹

superficiali, e la forza che la tiene ancorata è molto debole. Per questo le gocce tendono a rotolare via sotto l'azione del loro stesso peso e in caso di sporco, le particelle di polvere, soggette anch'esse a deboli attriti con il substrato, vengono adsorbite e trascinate dalla goccia, con effetto autopulente (fig.11). Questo avviene già a valori molto bassi di inclinazione della superficie (anche solo 1°) mentre normalmente per permettere lo scivolamento di una goccia d'acqua è necessario che una superficie venga inclinata di angoli molto maggiori.

Una goccia che impatta su una superficie idrofobica subisce inoltre una microdeformazione e rimbalza sfruttando l'energia cinetica che si è sviluppata. Questo effetto è molto interessante per svariate applicazioni, poiché per esempio fa sì che le gocce di pioggia rimbalzino o rotolino via, preservando un materiale completamente asciutto. In generale ottenere la capacità autopulenti è molto interessante per il settore tessile, in quanto molti tessuti, soprattutto quelli naturali, sono per loro natura idrofilici (molto bagnabili) e sono anche molto soggetti a sporcarsi ed a trattenere nella propria armatura la sporcizia.

Esistono anche delle superfici autopulenti trattate con rivestimenti fotocatalitici, come nel caso del TiO_2 , sui quali il materiale organico viene letteralmente distrutto attraverso l'azione della radiazione solare, ma in questo lavoro si tratterà solo di superfici superidrofobiche e autopulenti ottenute tramite modificazione chimica delle superfici.⁴



11. Comportamento della goccia su superficie autopulente e non.¹²

2.3.2 MISURA DELLA BAGNABILITÀ: ANGOLO DI CONTATTO

Per stimare la bagnabilità di una superficie è frequentemente utilizzata la misura dell'angolo di contatto. Nel caso di superfici ideali, ovvero lisce, planari rigide ed omogenee, si definisce angolo di contatto statico l'angolo che si crea tra l'interfaccia liquido-gas (la goccia) e il substrato solido. Per misurarlo si deposita una goccia di liquido su di una superficie orizzontale e si determina otticamente l'angolo che si forma tra la superficie e la tangente alla goccia nel punto di contatto delle tre fasi: liquido solido e gas.

In generale:

- per $\alpha \leq 90^\circ$ la superficie è detta idrofilica ed ha quindi una buona bagnabilità (fig.13).
- per $\alpha > 90^\circ$ la superficie è detta idrofobica ed ha bagnabilità scarsa (fig.14).

L'angolo di contatto varia da 0° a 180° , dove 0° indica una completa bagnabilità della superficie (fig. 12), mentre 180° una condizione estrema di non bagnabilità (fig. 15).

Questo metodo di misura presuppone che la superficie sia perfettamente liscia e chimicamente omogenea ma nella realtà questo non è mai possibile, poichè i substrati reali presentano sempre una certa variabilità sia a livello morfologico, a causa della loro rugosità, sia a livello chimico.

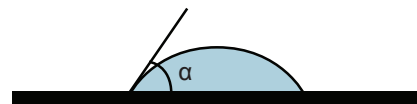
Quando si lavora con queste superfici, è possibile utilizzare anche la misura dell'angolo di contatto dinamico, attraverso l'isteresi dell'angolo di contatto dinamico $\Delta\alpha$. Inclinando la superficie, la goccia assume una forma asimmetrica: la parte anteriore da origine all'advancing contact angle α_A , maggiore dell'angolo di contatto statico α , la parte posteriore forma il receding contact angle α_R , minore di α (fig. 16). La loro differenza, isteresi $\Delta\alpha$ dà un indice del grado di disomogeneità della superficie.

$$\Delta\alpha = \alpha_A - \alpha_R$$

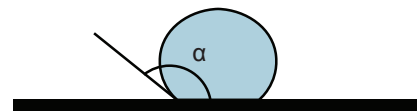
Più $\Delta\alpha$ è piccolo, più la superficie è omogenea; le superfici reali solitamente hanno valori di isteresi $\geq 10^\circ$. L'isteresi dà anche un'informazione riguardo al lavoro microscopico della forza di adesione, che influenza il movimento di una goccia su una superficie idrorepellente.⁴⁻⁵



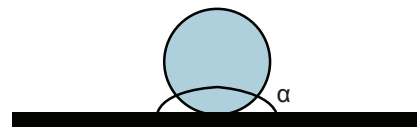
12. Perfetta bagnabilità¹²



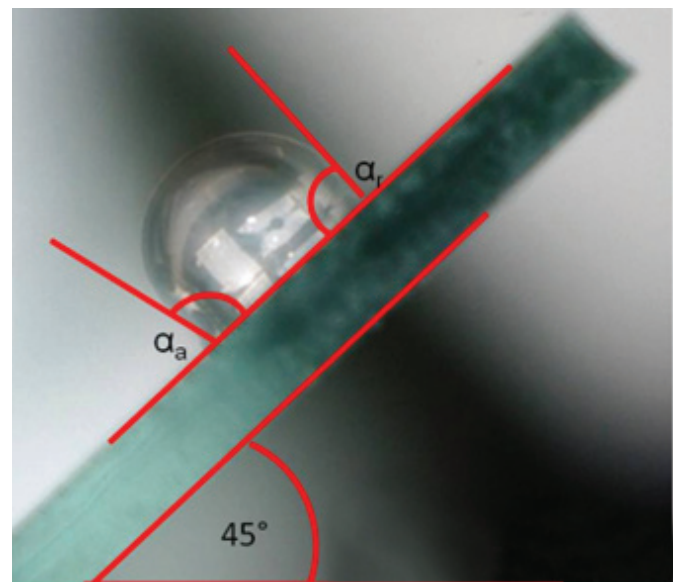
13. Alta bagnabilità per angoli $<90^\circ$ ¹²



14. Bassa bagnabilità per angoli $>90^\circ$ ¹²



15. Bagnabilità nulla¹²

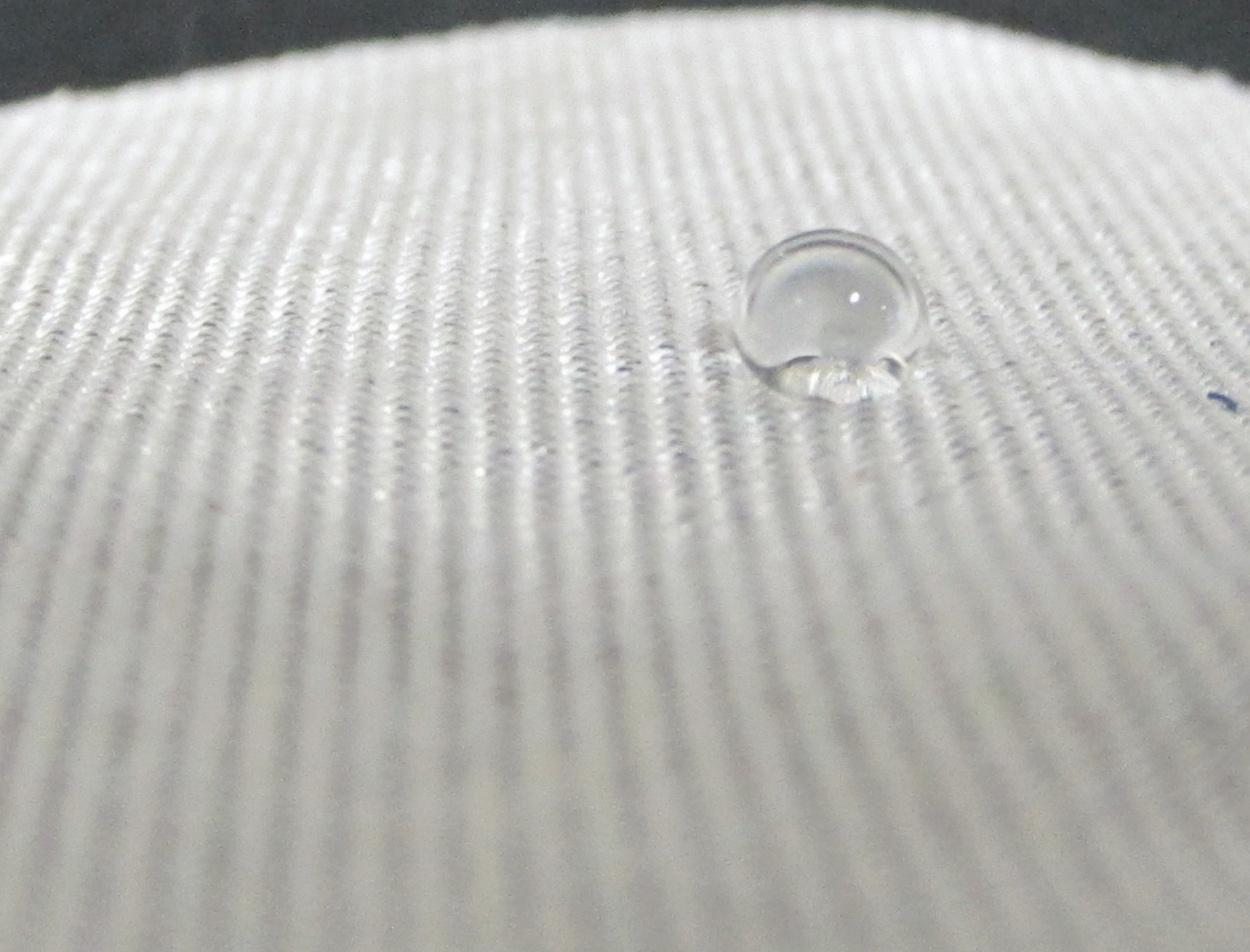


16. Angolo di contatto dinamico⁵

2.4 BIBLIOGRAFIA

1. C.J. Brinker, G.W. Sherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press 1990.
2. L.L.Hench, J.K.West, *The Sol-Gel Process*, Chem.Rev. 1990.
3. A. Lorenzi, *Materiali in film e in bulk con particolari proprietà ottiche, elettriche e sensoristiche*, tesi di dottorato in scienze chimiche, XXIII ciclo, Facoltà di scienze matematiche, fisiche, naturali, Corso di Laurea in chimica industriale, Università degli studi di Parma, 2012.
4. L. de Ferri, *Protezione di materiali lapidei nei Beni Culturali: sintesi e studio di film idrorepellenti a base di nanoparticelle di silice*, tesi di laurea, Università degli Studi di Parma, 2008.
5. L. de Ferri, *Characterization and ageing of medieval-like glass for the design of protective coatings*, tesi di dottorato in scienze chimiche, XVIII ciclo, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia, 2008.
6. S.C.S, Lai, *Mimicking nature: physical basis and artificial sintesis of the Lotus Effect*, Universiteit Leiden, 2003.
7. www.sustainability-lab.net
8. S. Negri, L. Maestri, G. Esabon, M. Ferrari, P. Zadra, S. Ghittori, M. Imbriani, *Caratteristiche, uso e tossicità dei fluorurati*, Giornale italiano di Medicina del Lavoro, vol. XXX, 1, pag.61-72, 2008.
9. L. Draghi, *Processi Sol-gel*, C.I. *Materiali & Tecnologie*, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica Giulio Natta, Politecnico di Milano, A.A. 2010-2011.
10. futureprospects.wordpress.com
11. www.aboutthelotus.com
12. Basiricò, *Forze di interazione tra particelle e superfici*, Seminario per il corso di Bioingegneria Elettronica, A.A. 2010/2011.

3. PARTE SPERIMENTALE:
RIVESTIMENTI SOL-GEL SU SETA



3.1 SINTESI E APPLICAZIONE DEI SOL

In questo lavoro di tesi sono stati studiati sette sol, la cui composizione è riportata in Tab 1, che si differenziano sia per il tipo di precursori utilizzati che per il solvente scelto, acqua o alcool.

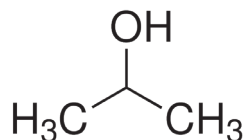
Nei sol a base alcool, è stato utilizzato l'isopropanolo (alcool isopropilico o 2-propanolo), caratterizzato da una catena di 3 atomi di carbonio (Fig.1).

L'acqua viene aggiunta stechiometricamente, cioè nella quantità esatta che serve per la reazione di idrolisi; nel caso dei sol che non utilizzano alcool come solvente, invece, l'acqua viene aggiunta in eccesso.

I sol preparati con alcool sono più stabili rispetto a quelli in acqua, inoltre in questo secondo caso è necessario l'utilizzo di un surfattante (Triton-x), che agevola la miscibilità dei precursori con l'acqua.

Il precursore principale è, per la maggior parte dei sol, il tetraetilortosilicato (TEOS, fig.2) il più diffuso alcossido di silicio, a cui si aggiungono degli alcossidi funzionalizzati; le catene organiche che li compongono non intervengono nelle reazioni del processo sol gel, ma hanno funzioni specifiche, come il miglior ancoraggio della superficie, la maggiore elasticità della matrice o l'aggiunta di proprietà, ad esempio l'idrorepellenza.

Un alcossido funzionalizzato è il 3-glicidossipropiltrimetossilano (GLYMO, fig.5), caratterizzato da tre gruppi metile e un anello epossidico, che ha la funzione di ancorare il substrato.



1. Struttura molecolare dell' isopropanolo

Sol \ Alcossidi	TEOS	OCTES	EDTMS	GLYMO	XF8	DynF8815	Solvente	Alcossidi/TEOS
TGH H ₂ O	80	/	10	10	/	/	H2O	0,25
TO H ₂ O	80	20	/	/	/	/	H2O	0,25
TH H ₂ O	95	5	/	/	/	/	H2O	0,05
TOH H ₂ O	75	20	5	/	/	/	H2O	0,33
TGH	80	/	10	10	/	/	IsoPrOH	0,25
GDYF8815 H ₂ O	/	/	/	1	/	1	H2O	/
TXF8	90	/	/	/	10	/	IsoPrOH	0,11

Tab.1 Composizioni dei sol

Per favorire l'idrorepellenza sono stati aggiunti alcossidi funzionalizzati caratterizzati da catene lunghe di carbonio, che respingono l'acqua e danno inoltre elasticità alla silice: l'esadeciltrimetossisilano (EDTMS, fig.4) ha una catena di sedici atomi di carbonio e tre gruppi metile, mentre l'octiltri-tossisilano (OCTES, fig.3) ha una catena di 8 atomi di carbonio e tre gruppi etile.

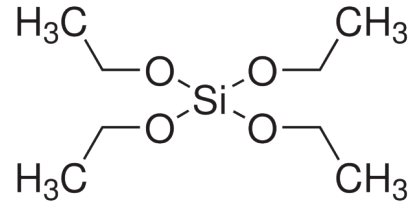
Gli ultimi due sol contengono invece degli alcossidi fluororati, molto idrorepellenti grazie alla proprietà del fluoro di abbassare l'energia superficiale. Il perfluoroetiltri-tossisilano (XF8, fig.6) ha tre gruppi etile e una catena di 8 atomi di carbonio, su sei dei quali il fluoro sostituisce l'idrogeno.

Il Dynasylan F8815 (DynF8815) è una emulsione stabilizzata di oligomeri di alcossido fluorurato (XF8), che non necessita perciò di aggiunta di surfattante (Triton-x), anche se si lavora in acqua. Essendo un preparato già commercializzato in questo modo, non si sa con esattezza il numero di molecole legate (grado di polimerizzazione).

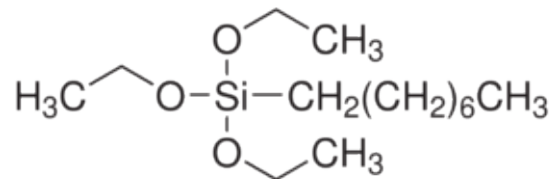
Nei sol in acqua, vengono rilasciati come sottoprodotti di reazione etanolo e/o metanolo. TEOS e OCTIL hanno gruppi etile, perciò danno etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). EDTMS (esadeciltrimetossisilano) e Glymo invece danno metanolo (CH_3HO), perché hanno gruppi metossi.

Le quantità di alcossidi sono espresse in moli percentuali (mol%), tranne per DynF8815, espresso in volume.

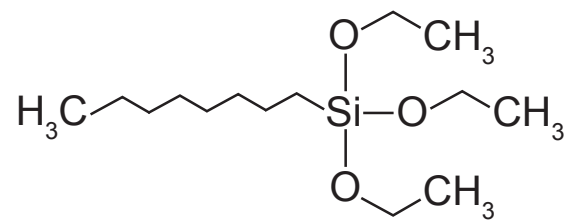
Sono mantenuti costanti il tipo di catalizzatore (acido cloridrico, HCl), il pH 2 e molarità rispetto al silicio 0,5.



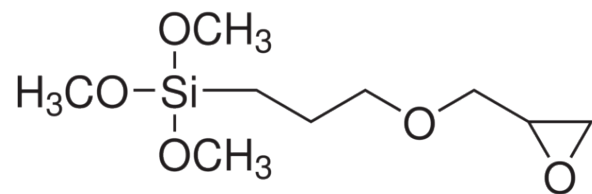
2. Struttura molecolare di TEOS



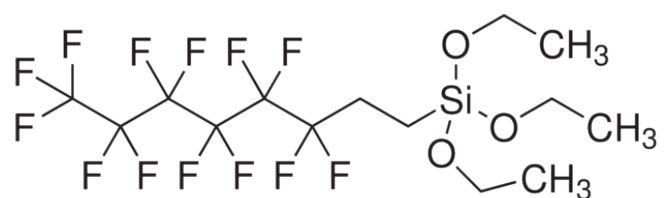
3. Struttura molecolare di OCTES



4. Struttura molecolare di EDTMS



5. Struttura molecolare di Glymo



6. Struttura molecolare di XF8

L'ultimo dato rappresenta il rapporto fra la quantità di alcossidi funzionalizzati e TEOS. Per i sol in acqua è stato sempre usato Triton-X 100 come surfattante.



7. Preparazione di un sol

3.1.1 PREPARAZIONE DEI SOL

La procedura di preparazione è simile per tutti i sol prima descritti, con alcune differenze a seconda che si sia usato solvente (isopropanolo) o acqua, e a seconda delle composizioni. In particolare:

- TO H₂O, TH H₂O, TOH H₂O:

In un pallone si uniscono l'acqua, il surfattante, il catalizzatore e TEOS e vengono lasciati in agitazione magnetica a temperatura ambiente per circa 15/20 minuti, il tempo che il TEOS si idrolizzi. Vengono poi aggiunti gli alcossidi funzionalizzati, GLYMO e EDTMS. Il tutto viene lasciato in agitazione magnetica a T ambiente per 4 ore (fig. 7).

- GDYF8815 H₂O, TXF8 (sol contenenti fluororati):

In un pallone si uniscono alcool, acqua, TEOS o GLYMO, alcossido fluororato (XF8 o Dynasylan®) e il catalizzatore. Si lascia in agitazione magnetica a temperatura ambiente per 4 ore.

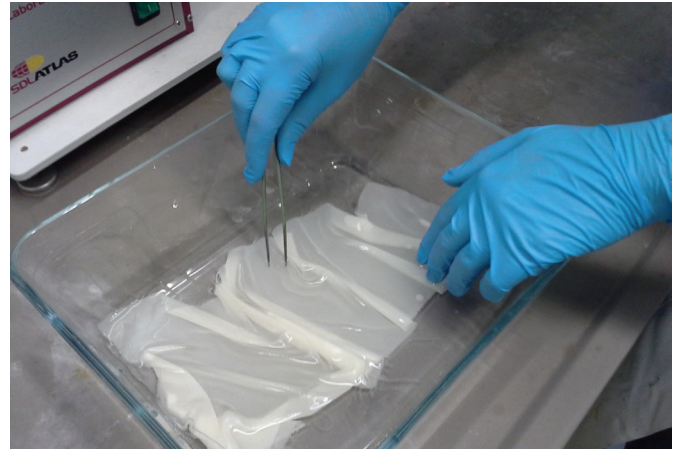
- TGH:

In un pallone si uniscono TEOS, l'alcool, l'acqua e il catalizzatore, vengono lasciati in agitazione magnetica a temperatura ambiente per circa 15/20 minuti, perchè il TEOS si idrolizzi. Successivamente si aggiungono Glymo e HDTMS, e si lascia in agitazione magnetica a temperatura ambiente per 4 ore.

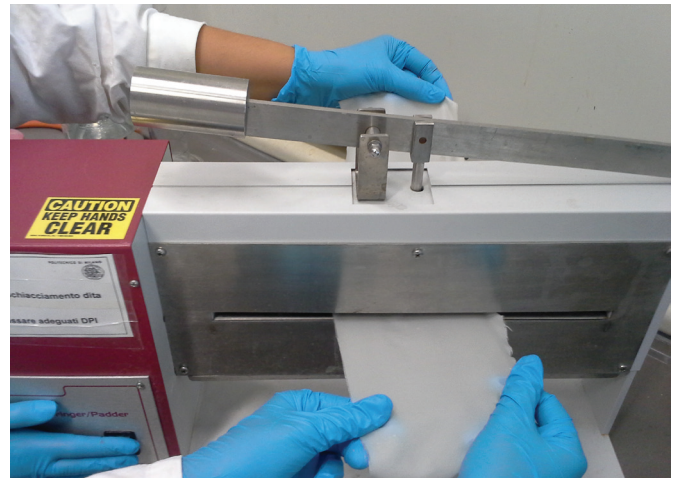
3.1.2 APPLICAZIONE DEI SOL

Per svolgere i test si è utilizzato un tessuto di seta ad armatura diagonale di colore bianco, lavato a mano con detersivo in acqua fredda, asciugato all'aria e stirato a 30°C.

I Sol sono stati applicati per immersione nella soluzione (fig.9). Dopo aver aspettato per qualche istante che il tessuto fosse completamente imbevuto i campioni sono stati strizzati in un padder per eliminare il liquido in eccesso (fig.10). Questi passaggi sono stati svolti sotto cappa di aspirazione per limitare il contatto con sostanze volatili (alcoli). I campioni sono stati fatti asciugare all'aria, sotto cappa, fino a completa evaporazione della fase liquida. Infine, i campioni sono stati trattati termicamente in stufa a 100°C per 30 minuti, al fine di fissare il sol al substrato ed eliminare eventuali umidità e solventi residui (fig.11). Sono state effettuate delle misure del peso dei campioni con una bilancia di precisione (modello E 50 S/3) prima e dopo l'applicazione e dopo il trattamento termico, così da poter stimare la quantità di sol assorbito e di trattamento che riveste i campioni (fig.8).



9. Immersione del campione nel sol



10. Padder



8. Pesatura del campione



11. Trattamento termico in stufa

3.2 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE

3.2.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Per i test di idrorepellenza, di oleorepellenza, di usura e di resistenza ai lavaggi sono stati utilizzati dei campioni circolari con diametro 3,7cm.

Per i test Shirley e Hanging loop sono stati preparati dei campioni rettangolari 20cm x 4cm, mentre per i test di permeabilità al vapore dei campioni circolari con diametro 10 cm.

3.2.2 TEST DI USURA

Il test di resistenza all'abrasione è stato effettuato con metodo Martindale, sottoponendo il campione a cicli pre-impostati di sfregamento sotto una determinata pressione, a contatto con un materiale abrasivo. In questo caso si è utilizzato come materiale abrasivo una tela di lana ed il campione è stato sottoposto a una pressione di 9 KPa (fig.17).

Lo strumento utilizzato è costituito da: un basamento costituito dal piano di sfregamento e dal meccanismo di trascinamento e da

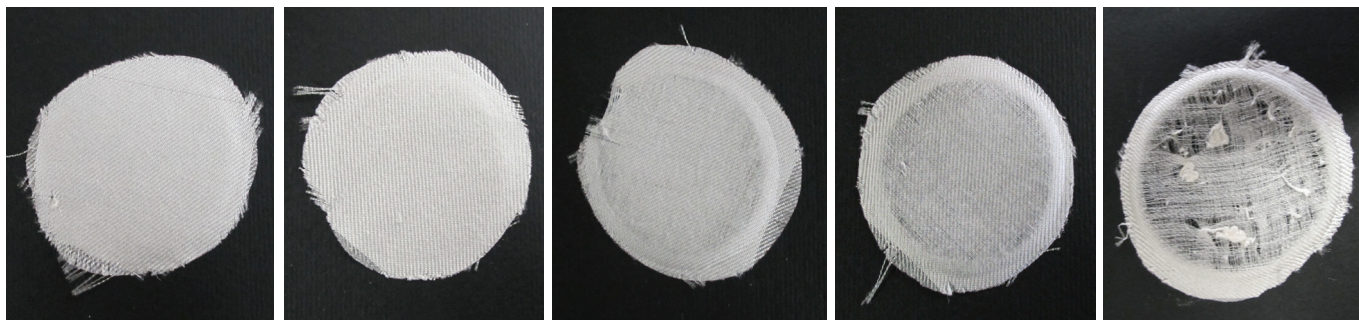
una piastra di guida dei porta-campioni che viene fatta muovere orizzontalmente contemporaneamente ruotando su se stessa. Lo strumento è inoltre munito di un contatore a preselezione che registra ciascuna delle rivoluzioni dell'elemento di trascinamento esterno.

Il test di usura si considera negativo quando si verifica la rottura dei primi due fili dell'armatura del tessuto. Con lo stesso metodo si valuta anche il pilling; in questo caso il test risulta negativo quando si assiste alla formazione di palline di materiale abrasivo sulla superficie del materiale tessile.

Inizialmente si è sottoposta al test la seta non trattata successivamente a 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 5000, 7000, 8500, 10000 cicli (fig.12-16).

Dal momento che i campioni non trattati a 5000 cicli risultano rovinati, si è tenuto questo valore come primo riferimento per i successivi test.

I campioni trattati che superano il test con 5000 cicli, sono stati sottoposti a prove successive con 7000 e 8500 cicli (a 8500 cicli il campione seta non trattata risulta distrutto).



12. 1500 cicli

13. 2500 cicli

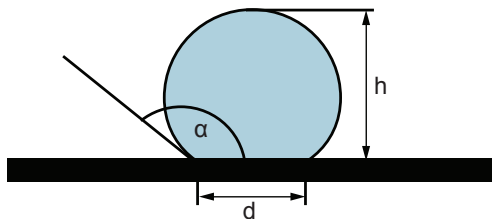
14. 5000 cicli

15. 7000 cicli

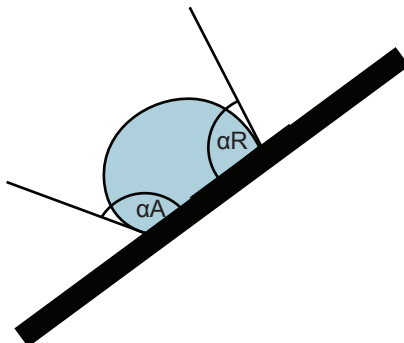
16. 8500 cicli



17. Martindale per test di abrasione



18. Misura dell'angolo di contatto statico



19. Misura dell'angolo di contatto dinamico

3.2.3 TEST DI IDROREPELLENZA: ANGOLO DI CONTATTO

Per valutare la bagnabilità della superficie del tessuto trattato si è utilizzato il test dell'angolo di contatto statico, la grandezza termodinamica che descrive l'angolo formato tra un' interfaccia liquida e un' interfaccia solida.

Il test è stato effettuato adattando le indicazioni della normativa UNI 11207:2007 e depositando con una micro pipetta da laboratorio a punta piatta tre gocce di 5 microlitri di acqua distillata su un campione di tessuto, appoggiato su una superficie orizzontale. Dopo 15 secondi è stata scattata una fotografia, con un obiettivo macro, posizionando la macchina fotografica ad una distanza di 20 cm dal campione. Nei minuti seguenti si è valutato l'andamento delle gocce, per stimare la resistenza all'eventuale penetrazione dell'acqua.

Gli angoli di contatto sono stati misurati su un software MATLAB, con un errore stimato di circa $\pm 3^\circ$; il calcolo si effettua applicando l'approssimazione sferica della goccia caricando le fotografie e indicando per ogni test i due punti di contatto tra la goccia e la superficie (d) e il punto più in alto della goccia (h) (fig.18).

$$\alpha = 2 \operatorname{arctg} \frac{h}{d}$$

Approssimazione sferica della goccia

La misura dell'angolo di contatto dinamico è stata realizzata ponendo il campione su una superficie inclinata di 45° ; su di esso viene depositata una goccia di $5 \mu\text{l}$, che assume una forma asimmetrica, con due angoli differenti: nella parte anteriore un angolo maggiore

rispetto a quello statico, il cui valore limite si ha subito prima che la goccia inizi a muoversi ed è detto advancing contact angle αA , mentre nella parte posteriore un angolo minore rispetto a quello statico, il receding contact angle αR (fig.19).

Considerando l'isteresi dell'angolo di contatto ($\Delta\alpha = \alpha A - \alpha R$), si ha un'idea del grado di disomogeneità della superficie.²

I test di usura e di idrorepellenza sono stati effettuati su tutti i trattamenti realizzati. Nel caso in cui un campione non abbia passato uno o entrambi questi test, si è considerato insufficiente per gli obiettivi della ricerca, perciò non è stato utilizzato per i test successivi.

3.2.4 TEST DI OLEOREPELLENZA

I test di oleorepellenza sono stati effettuati solo sui campioni di seta trattati con sol a base di alcossidi fluorurati, con la stessa metodologia dei test di idrorepellenza.

Seguendo le direttive della normativa UNI EN ISO 14419.2010, i campioni sono stati testati con una serie di oli caratterizzati da diverse densità, depositati con micropipetta in un preciso ordine: olio minerale, esadecano, tetradecano, dodecano, decano, octano, eptano (tab.2). Per ogni olio, il test si considera positivo se la goccia mostra un angolo di contatto alto e se nei primi 15 secondi la superficie non si scurisce e non avviene assorbimento. Il grado di oleorepellenza è definito dalla norma come il numero che corrisponde all'ultimo olio il cui test risulta positivo.³

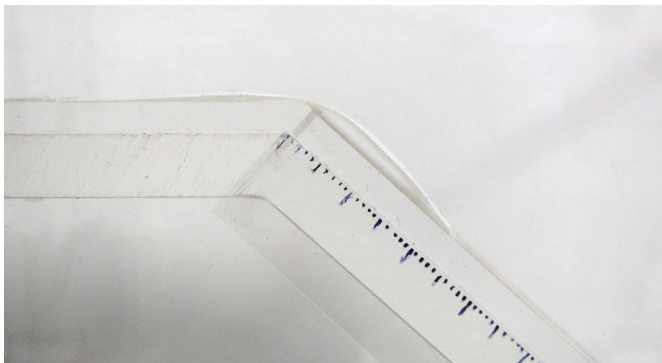
E' stato successivamente eseguito un secondo test utilizzando oli alimentari (olio di semi e maionese) valutando se avvenga assorbimento e se la superficie del tessuto rimanga sporca.

Composizione	N° del test	Densità kg/l
Nessuno: fallisce con olio minerale	0	-
Olio minerale bianco	1	0,84 – 0,87
65:35 olio minerale bianco: esadecano	2	0,82
esadecane	3	0,77
tetradecano	4	0,76
dodecano	5	0,75
decano	6	0,73
ottano	7	0,70
eptano	8	0,69

Tab.2 Oli per il test di oleorepellenza secondo la normativa UNI EN ISO 14419.2010

3.2.5 SHIRLEY

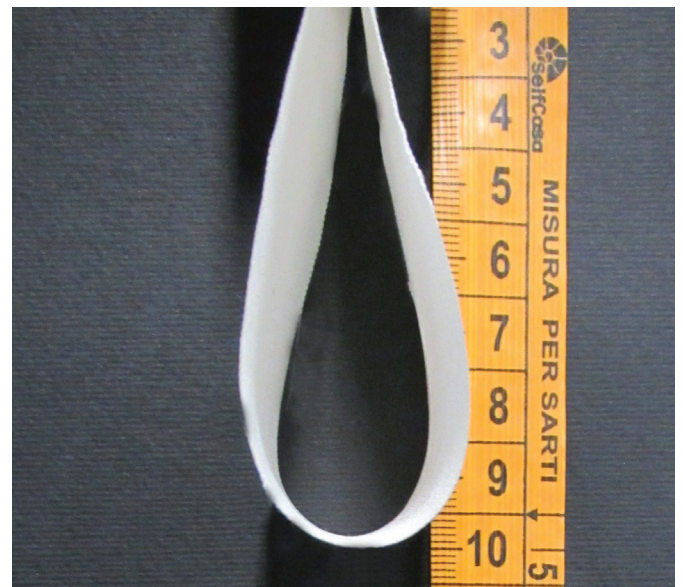
Per questo test, che ha lo scopo di stimare la rigidità del tessuto, si è utilizzata una struttura in plexiglass costituita da un piano orizzontale e un piano inclinato contigui (fig.20). Il campione di tessuto, di dimensioni 20 x 4 cm, viene fatto scorrere lungo il piano orizzontale con una estremità sospesa al di sopra della parte inclinata; quando l'estremità tocca il piano inclinato si esegue la misura in mm della distanza tra il vertice del piano inclinato e il primo punto di appoggio.



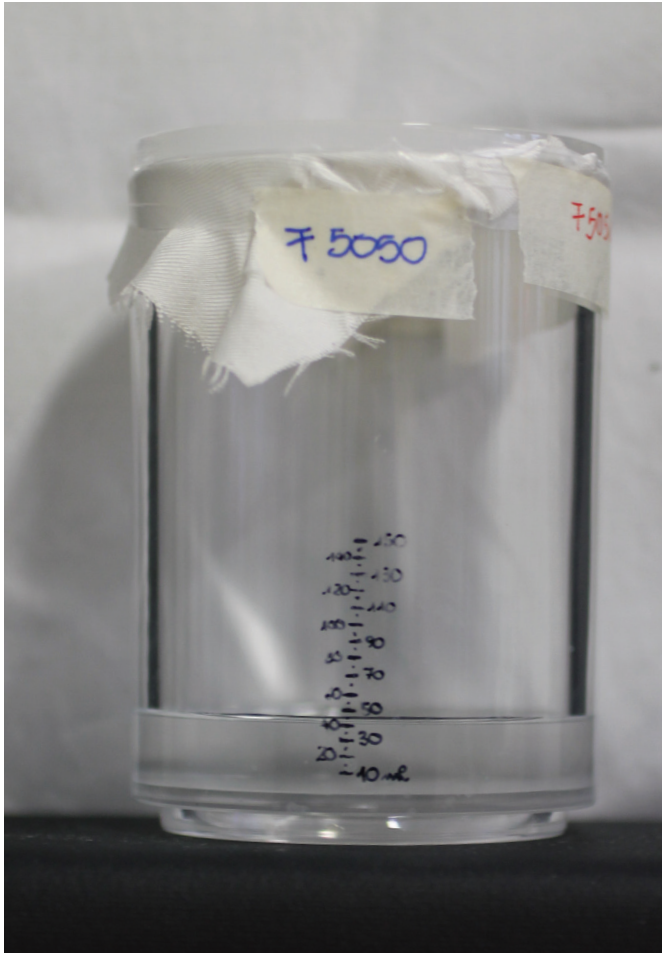
20. Test Shirley

3.2.6 HANGING LOOP

Per la valutazione dell'hanging loop, una striscia di tessuto di 20 x 4 cm è stata appesa unendo le due estremità a formare un anello (fig.21); si è misurato poi la distanza tra l'estremità superiore e inferiore dell'anello che si ottiene. Questo test serve a valutare la rigidità del tessuto, cioè la resistenza che esso oppone alla forza di gravità data dal suo peso; più l'anello si allunga, meno il tessuto è rigido.



21. Test Hanging loop



22. Test di permeabilità al vapore

3.2.7 PERMEABILITA' AL VAPORE

Per il test di permeabilità al vapore i campioni di seta non trattata e trattata con i sol GDYF8815 H₂O e TOH H₂O, scelti al termine dei precedenti test di caratterizzazione sono stati inseriti sull'apertura superiore di un contenitore graduato e bloccati. All'interno del contenitore sono stati inseriti 50 ml di acqua distillata.

I contenitori sono stati posti in stufa a 40 °C per 24 ore, al termine delle quali si verifica quanta acqua è evaporata (fig.22).

3.2.8 RESISTENZA AI LAVAGGI

I campioni trattati sono stati sottoposti a cicli successivi di lavaggi fino a 19.

Sono stati immersi in 500ml di acqua distillata T ambiente con 5 ml di detersivo per tessuti delicati, e posti su un agitatore per 15 minuti. Dopo ogni lavaggio sono stati asciugati per 5 minuti in stufa a 40°C. A seguito di ogni ciclo di lavaggi sono stati eseguiti la misura dell'angolo di contatto e il test di usura, per verificare se le proprietà del rivestimento siano rimaste inalterate o siano diminuite. Per i Sol contenenti fluororati, si è ripetuto anche il test di oleorepellenza.

3.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.3.1 OSSERVAZIONI INIZIALI

Le prime osservazioni sui campioni trattati hanno riguardato l'aspetto estetico e la mano dei tessuti, due qualità fondamentali per gli obiettivi di questa ricerca.

Il colore e la lucentezza sono rimaste sostanzialmente inalterate per tutti i campioni; mentre la mano è diventata secca e disomogenea per i rivestimenti con TGH, TXF8 e TH H₂O. Per quanto riguarda TGH H₂O, GDYF8815 H₂O, TA H₂O, TOH H₂O, la mano è risultata buona.

I campioni sono stati pesati con una bilancia di precisione (modello E 50 S/3) prima e dopo l'applicazione del Sol e dopo il trattamento termico, per stimare la quantità di sol assorbito e di trattamento che riveste i campioni (Tab.3).

3.3.2 TEST DI USURA

La valutazione della resistenza ad usura dei campioni trattati si è basata sul confronto con il campione di seta bianca, che risultava molto rovinato a 5000 cicli.

Di conseguenza i campioni trattati sono stati sottoposti ad un primo test di abrasione a 5000 cicli, il cui superamento è già da considerarsi un risultato positivo per i trattamenti. era ragionevole aspettarselo???

Come riportato in tab.4, il test è stato superato dai rivestimenti TO H₂O, TOH H₂O, GDYF8815 H₂O, che sono stati sottoposti ad altri test con 7000 e 8500 cicli, dopo i quali la superficie non ha presentato pilling (fig. 27-28).

Nel caso in cui il campione si fosse molto rovinato prima dei 5000 cicli il test è stato interrotto ed è stato considerato negativo. In questi casi è possibile che il rivestimento fosse troppo fragile e che sbriciolandosi abbia fatto esso stesso da materiale abrasivo, peggiorando così addirittura il risultato rispetto al campione non trattato.

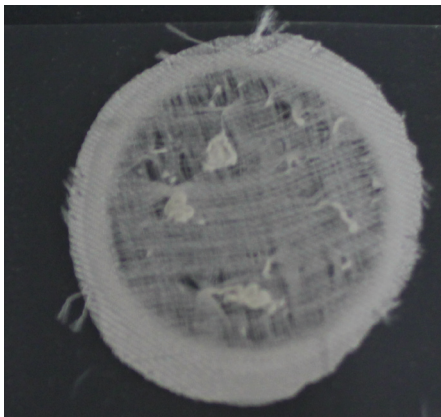
SOL	Peso iniziale (g)	Peso post trattamento (g)	Peso post trattamento termico (g)	Peso rivestimento (g)
Seta non trattata	2,15	5,48 (post assorbimento acqua)	2,12	/
TGH H ₂ O	6,65	15,35	6,96	0,31
TGH	5,09	10,86	5,49	0,40
TXF8	4,37	9,07	4,58	0,21
GDYF8815 H ₂ O	4,65	10,85	5,245	0,595
TO H ₂ O	2,29	5,09	2,57	0,28
Th H ₂ O	2,35	5,29	2,41	0,06
TOH H ₂ O	2,22	5,01	2,38	0,15

Tab.3 Andamento del peso dei campioni

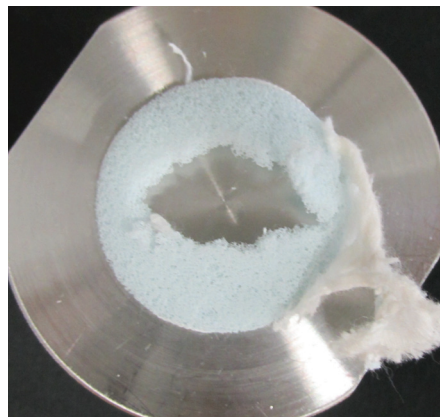
I campioni trattati con i sol TH H₂O, TGH, TXF8 sono risultati gravemente danneggiati già a 2500 cicli, perciò il test è negativo. (fig.24-25); inoltre questi rivestimenti presentavano anche una mano insufficiente: è probabile che la superficie fosse disomogenea e presentasse microfratture che la rendevano fragile. Il campione rivestito con TGH H₂O ha resistito fino a 7000 cicli, mentre è risultato molto rovinato a 8500 cicli (fig.26). Si sono notati risultati migliori sui campioni trattati con sol a base acquosa.

SOL	N° CICLI		
	5000	7000	5000
TGH H ₂ O	√	√	/
TO H ₂ O	√	√	√
TO H ₂ O	/	/	/
TOH H ₂ O	√	√	√
TGH	/	/	/
GDYF8815 H ₂ O	√	√	√
TXF8	/	/	/

Tab.4 Risultati del test di usura



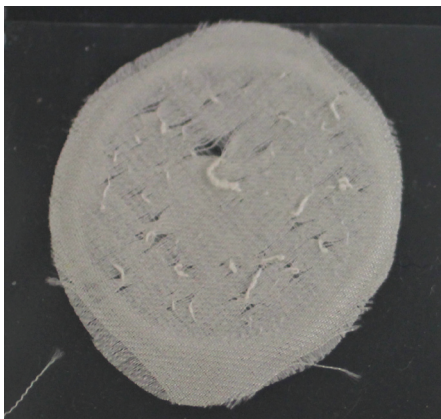
23. Usura a 8500 cicli: seta non trattata



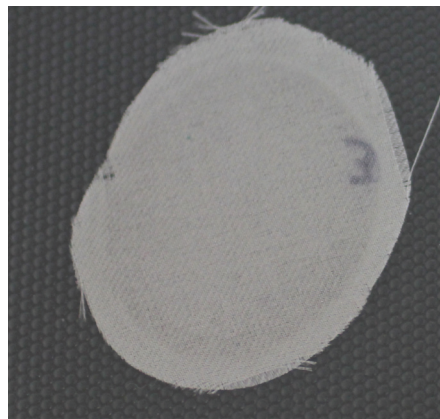
24. Usura a 2500 cicli: TGH



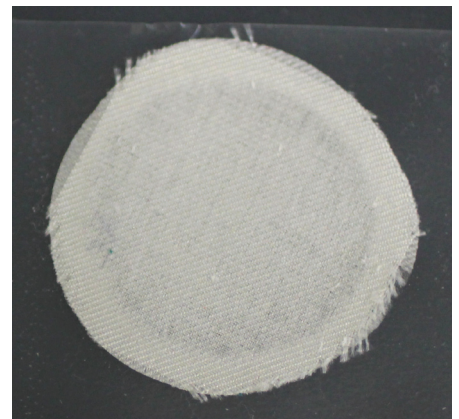
25. Usura a 2500 cicli: TXF8



26. Usura a 8500 cicli: TGH H₂O



27. Usura a 8500 cicli: TOH H₂O



28. Usura a 8500 cicli: GDYF8815 H₂O.

3.3.3 TEST DI IDROREPELLENZA: ANGOLO DI CONTATTO

L'idrorepellenza dei rivestimenti è stata valutata tramite il test dell'angolo di contatto, su campioni trattati con coating che hanno garantito un resistenza all'usura di almeno 5000 cicli.

La seta non trattata è perfettamente idrofila, mostrando un assorbimento istantaneo della goccia.

Tutti i campioni trattati testati, ad eccezione di TO H₂O, sono risultati idrorepellenti: le gocce sono rimaste sulla superficie e non si è verificato assorbimento. Una volta che le gocce sono state rimosse, la superficie è risultata asciutta.

Il sol TO H₂O contiene catene alchiliche abbastanza corte (C8), probabilmente in quantità non sufficiente ad ottenere l'idrorepellenza del trattamento finale.

Gli angoli di contatto, dopo la valutazione ottica, sono stati misurati con il software MATLAB (risultati in tab.5).

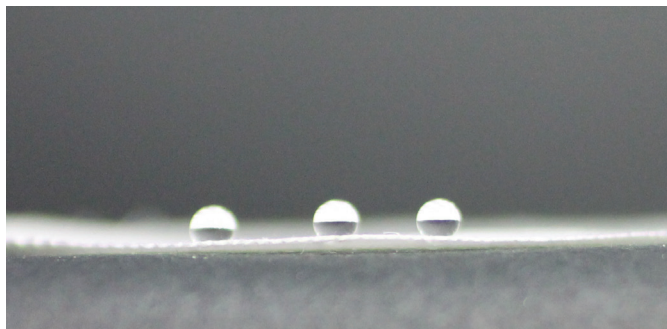
Più l'angolo di contatto è alto, più la superficie è idrorepellente. Il test è stato effettuato su tre gocce per stimare il possibile margine di errore, dovuto alle modalità di deposizione della goccia o alla disomogeneità della superficie, e indicato dal dato della deviazione standard.

Si può notare che il rivestimento che ha presentato i risultati migliori al test dell'angolo di contatto è il GDYF8815 H₂O (fig.34), che contiene il Dynasylan F8815, una emulsione stabilizzata di oligomeri di alcossido fluorurato (XF8), molto idrorepellente.

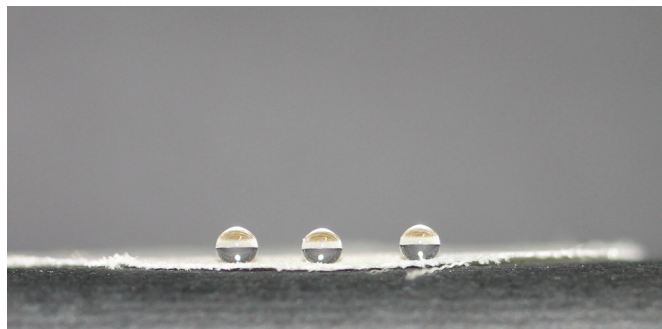
I risultati sono stati molto buoni per tutti i Sol, con valori di angolo di contatto superiori al valore minimo oltre il quale si considera una superficie idrorepellente(90°).

SOL	α1	α2	α3	α medio	st.dev
TGH H2O	123	126	133	127,3	5,1
TH H2O	136	137	138	137	1
TOH H2O	143	140	142	141,7	1,5
GDYF8815 H2O	143	150	151	148	4,3

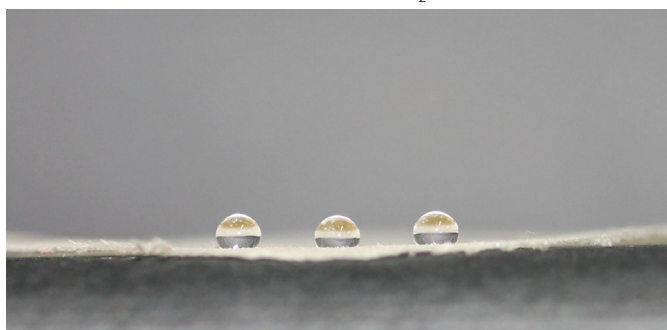
Tab.5 Angolo di contatto statico, valori misurati, media e deviazione standard



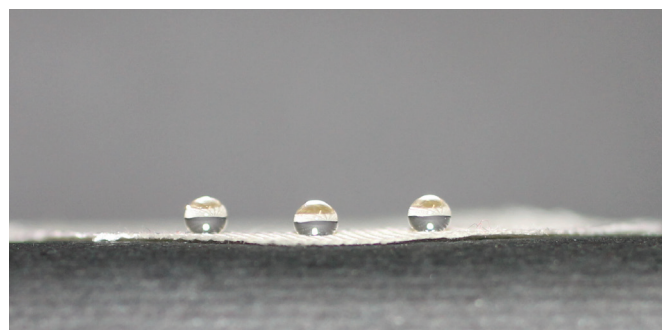
29. Gocce d'acqua di 5 µl su TGH H₂O



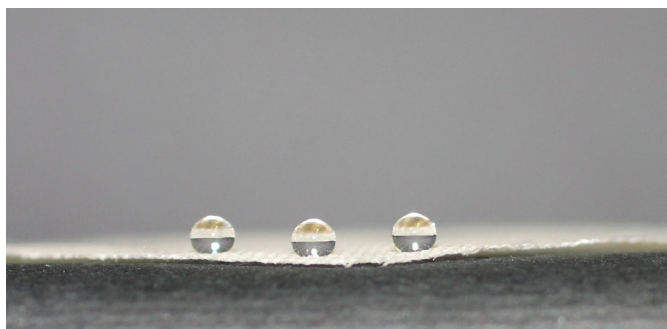
33. Gocce d'acqua di 5 µl su TGH



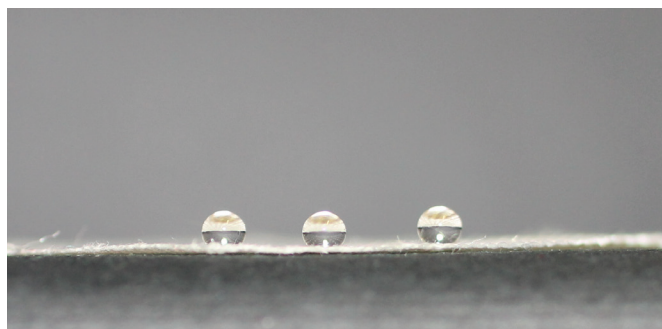
30. Gocce d'acqua di 5 µl su TO H₂O



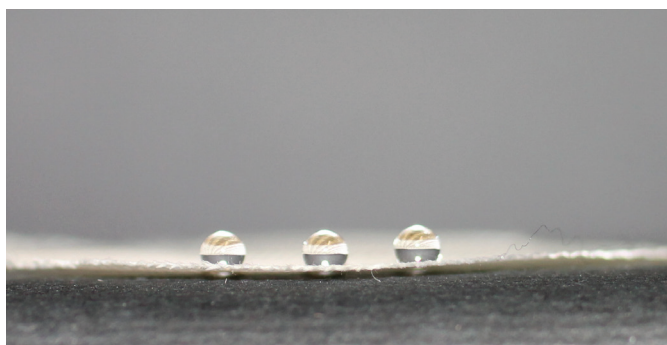
34. Gocce d'acqua di 5 µl su GDYF8815 H₂O



31. Gocce d'acqua di 5 µl sul TH H₂O



35. Gocce d'acqua di 5 µl su TXF8



32. Gocce d'acqua di 5 µl su TOH H₂O

I primi test ("mano", abrasione e idrorepellenza) hanno permesso di selezionare i sol che hanno soddisfatto le prestazioni minime richieste dagli obiettivi della ricerca: GDYF8815 H₂O e TOH H₂O, in quanto i campioni mostrano una buona mano (soprattutto GDYF8815 H₂O), alta resistenza all'usura e alta idrorepellenza.

E' interessante che si siano riscontrati migliori risultati per i sol a base acquosa, rispetto a quelli con solventi organici: normalmente l'alcool permette di avere sol più stabili, mentre è difficile raggiungere una buona omogeneità per quelli a base acquosa. E' possibile che le proteine della seta vengano attaccate (denaturate) dal solvente alcolico; al contrario la compatibilità è migliore per i rivestimenti a base acquosa.

Per avere un'indicazione sull'omogeneità dei film ottenuti, sono state svolte misure di angolo di contatto dinamico, i cui risultati sono riportati in tabella 6.

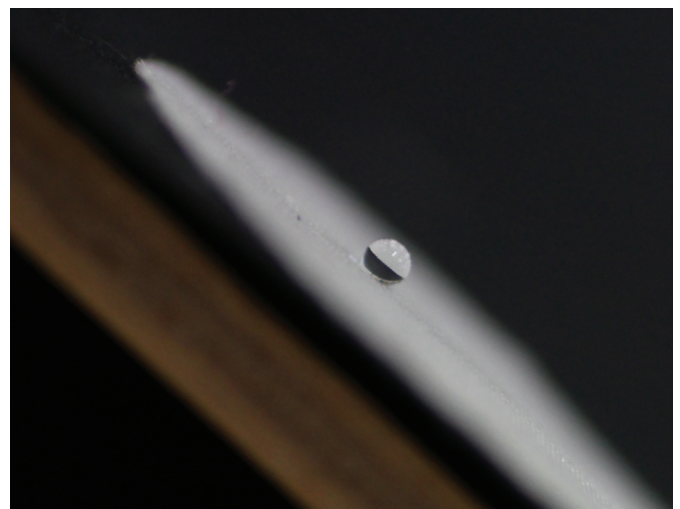
I dati ottenuti, in termini di isteresi dell'angolo di contatto, sono stati piuttosto positivi, considerando che il valore di $\Delta\alpha$ per superfici reali è normalmente maggiore di 10°. I risultati, confrontabili per i due trattamenti (fig.36-37), fanno pensare ad una buona omogeneità chimica dei coating.

Sol	$\alpha_a (\pm 3)$	$\alpha_r (\pm 3)$	$\Delta\alpha (\pm 6)$
GDYF8815 H ₂ O	166	148	18
TOH H ₂ O	154	140	14

Tab.6 Angolo di contatto dinamico: angolo di advancing α_a , angolo di receding α_r e isteresi dell'angolo di contatto Δ (valori medi).



36. Angolo di contatto dinamico di TOH H₂O



37. Angolo di contatto dinamico di GDYF8815 H₂O

3.3.4 TEST DI OLEOREPELLENZA

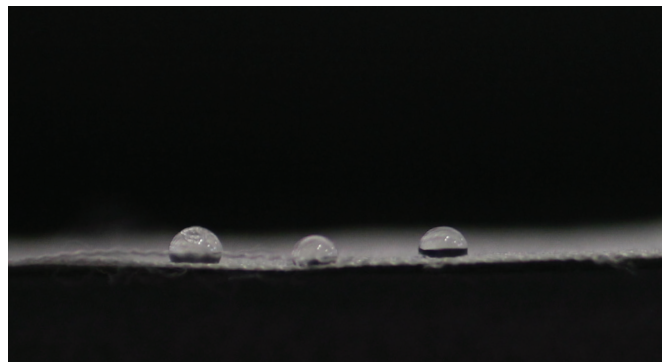
I test di oleorepellenza sono stati effettuati solo su GDYF8815 H₂O, sol a base di alcossidi fluorurati, poiché il fluoro ha la proprietà di essere sia idro che oleorepellente.

Il coating TOH H₂O non è stato testato, in quanto contenente catene alchiliche C8 e C16, che per loro stessa natura sono lipofile. Tale trattamento è quindi da considerarsi destinato solo ad utilizzi finali che non richiedano oleorepellenza.

Sono stati svolti due test: il primo seguendo le direttive della normativa UNI EN ISO 14419:2010 e il secondo depositando gocce di oli alimentari.³ I risultati sono stati messi a confronto con il test di oleorepellenza effettuato sulla seta non trattata.

Dal primo test è risultato che, mentre la seta non trattata ha grado di oleorepellenza 0 (ha assorbito già il primo olio, l'olio minerale), i campioni trattati con GDYF8815 H₂O hanno grado 4, poiché hanno resistito ai seguenti oli: olio minerale, esadecano, e tetradecano (fig.38). L'angolo di contatto è alto, e la superficie non si è scurita, né è avvenuto l'assorbimento dell'olio (tab.7).

Il secondo test ha evidenziato che i campioni in esame hanno una buona proprietà antimacchia, poiché hanno resistito all'olio alimentare (di soia) e alla maionese; le gocce non si sono assorbite e una volta rimosse non hanno lasciato traccia (fig.39).



38. Test oleorepellenza; oli: olio minerale, esadecano, tetradecano



39. Test oleorepellenza; olio alimentare e maionese

OLIO	α
1 olio minerale	125
3 esadecano	121
4 tetradecano	123
olio alimentare	128
maionese	124

Tab.7 Angolo di contatto statico (valori medi)

3.3.5 SHIRLEY E HANGING LOOP

Il test Shirley e il test Hanging loop hanno lo scopo di stimare la rigidità del tessuto.

Per quanto riguarda il primo test, più il valore in mm è alto, più il tessuto è rigido. Mentre nel test hanging loop, più l'anello creato con la striscia di tessuto si allunga sotto il peso della gravità, meno il tessuto è rigido.

Nel caso della seta, è importante che il tessuto mantenga il suo grado di morbidezza.

Si può notare che entrambi hanno presentato valori accettabili, anche se GDYF8815 H₂O ha conservato leggermente meglio le caratteristiche iniziali, presentando infatti anche una mano morbida inalterata (tab.8).

SOL	Shirley (mm)	Hanging loop (mm)
Seta non trattata	22	92
TOH H ₂ O	28	89
GDYF8815 H ₂ O	23	90

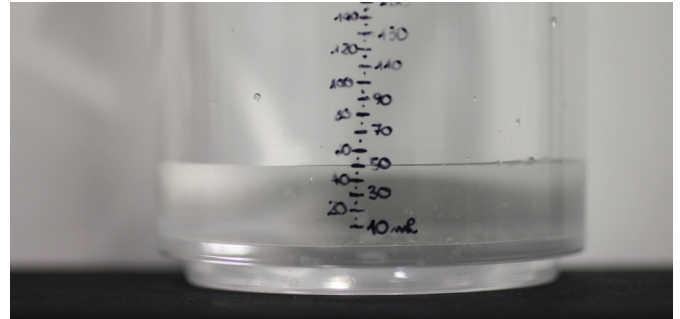
Tab.8 Test Shirley e Hanging loop

4.3.6 PERMEABILITA' AL VAPORE

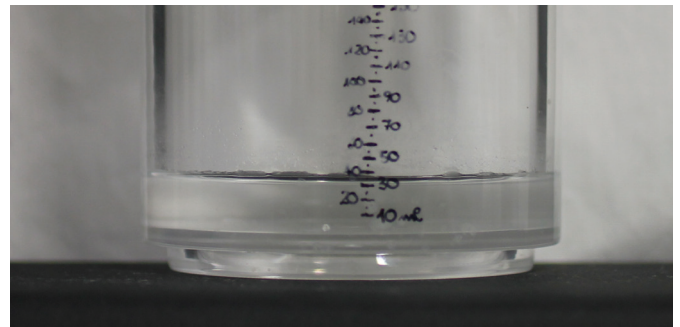
Per il test di permeabilità al vapore si è calcolato quanta acqua evapora attraverso i campioni di seta trattata e non trattata posti in stufa a 40°C per 24h:

- 15 ml per la seta non trattata (fig.41)
- 7 ml per TOH H₂O (fig.42)
- 5 ml per GDYF8815 H₂O (fig.43)

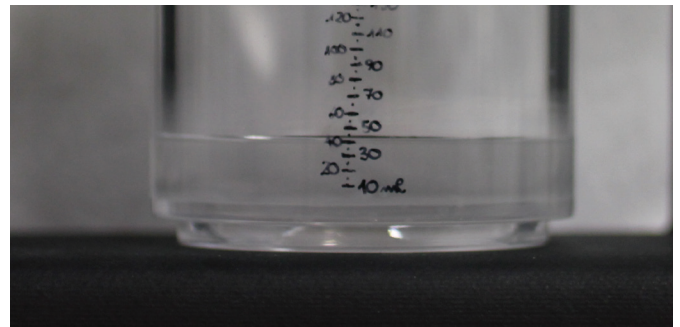
Nonostante si sia verificata una riduzione della traspirabilità, il rivestimento non ha chiuso completamente i pori del tessuto.



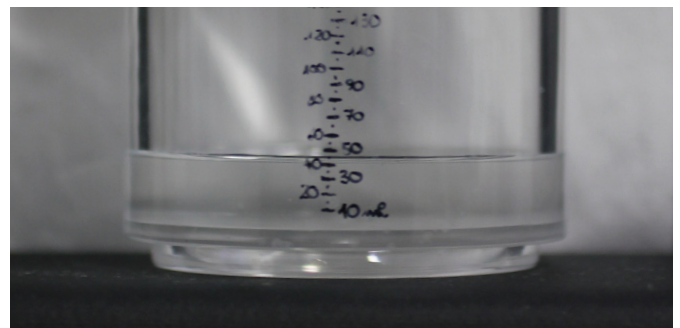
40. Permeabilità al vapore; quantità d'acqua iniziale



41. Permeabilità al vapore; seta non trattata



42. Permeabilità al vapore; TOH H₂O



43. Permeabilità al vapore; GDYF8815 H₂O

3.3.7 RESISTENZA AI LAVAGGI

I campioni trattati con TOH H₂O e GDYF8815 H₂O sono stati sottoposti a cicli successivi di 1, 3 e 5 lavaggi.

A seguito di ogni ciclo di lavaggi è stata eseguita la misura dell'angolo di contatto, per verificare se le proprietà del rivestimento siano rimaste inalterate o siano diminuite.

TOH H₂O non ha dimostrato resistenza ai lavaggi in quanto già dopo il primo lavaggio si ha una diminuzione consistente dell'idrorepellenza. Nel caso di GDYF8815 H₂O, invece si è assistito ad una progressiva diminuzione dell'angolo di contatto che è rimasto comunque piuttosto alto (fig. 44-46; tab. 9).

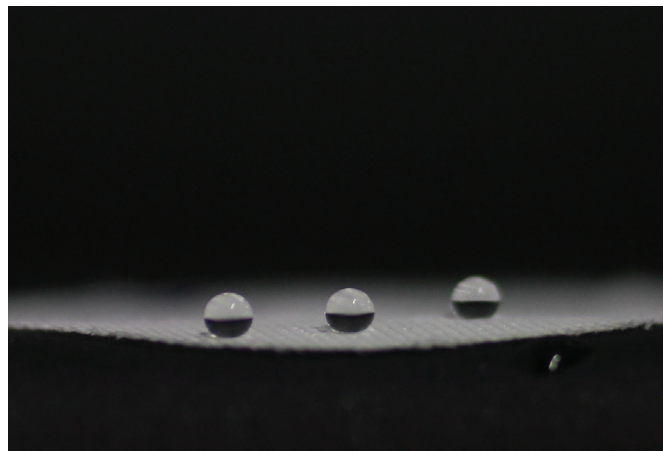
Lavaggi	Angolo di contatto	Lavaggi	Angoli di contatto
1	146	11	145
3	145w	13	134
5	146	15	137
7	145	17	137
9	145	19	125

Tab.9 Idrorepellenza; angolo di contatto statico (valore medio) dopo cicli di lavaggi

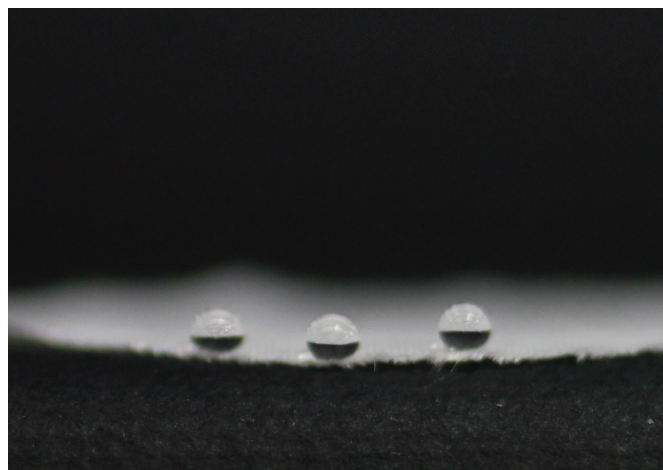
Per GDYF8815 H₂O è stato ripetuto anche il test dell'oleorepellenza con olio alimentare ed è stato osservata una progressiva diminuzione dell'oleorepellenza superficiale, nonostante si sia conservato l'effetto antimacchia (fig.47-49; tab. 10).

Lavaggi	1	3	5
GDYF8815 H ₂ O	119	102	101

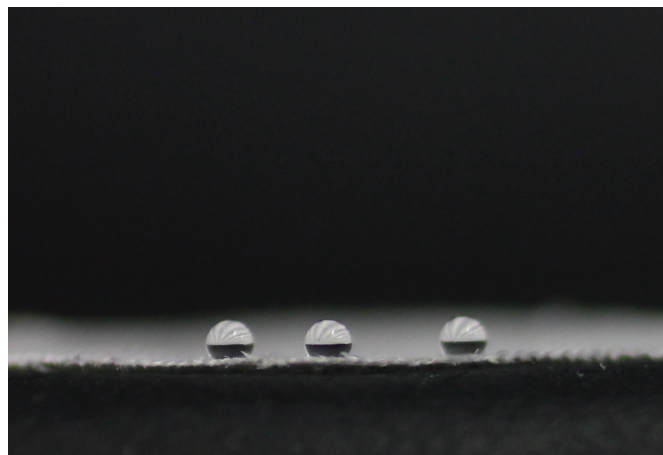
Tab.10 Oleorepellenza; angolo di contatto statico (valore medio) dopo 1,3,5 lavaggi



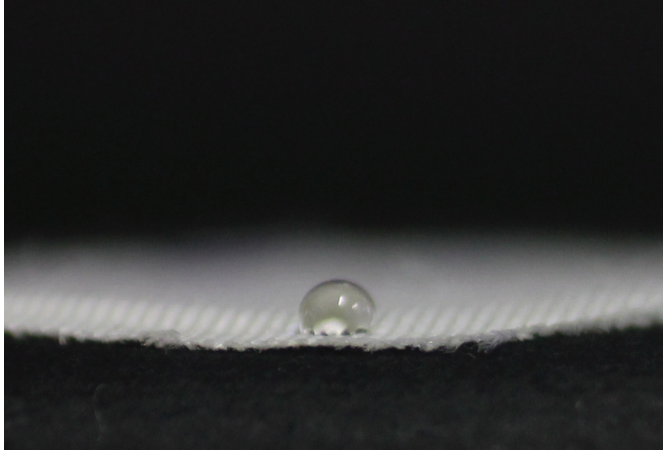
44. Angolo di contatto, GDYF8815 H₂O, 1 lavaggio



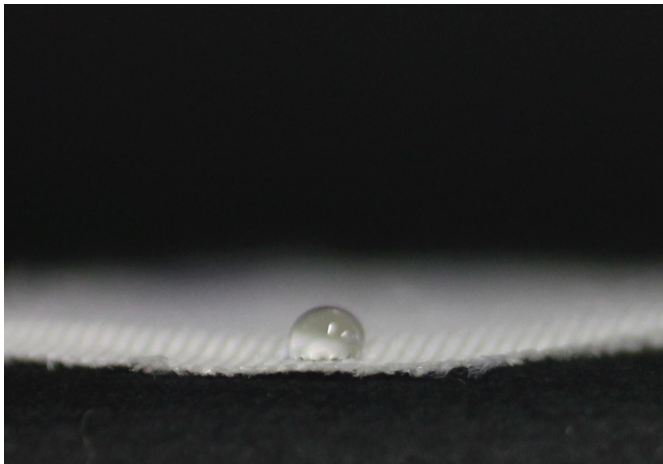
45. Angolo di contatto, GDYF8815 H₂O, 3 lavaggi



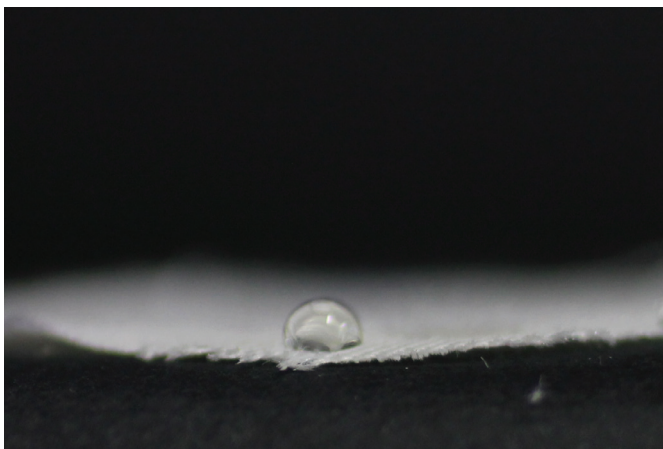
46. Angolo di contatto, GDYF8815 H₂O, 5 lavaggi



47. Test di oleorepellenza, GDYF8815 H₂O, 1 lavaggio



48. Test di oleorepellenza, GDYF8815 H₂O, 3 lavaggi



49. Test di oleorepellenza, GDYF8815 H₂O, 5 lavaggi

3.3.8 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

La ricerca ha condotto a buoni risultati in relazione agli obiettivi di miglioramento delle proprietà del materiale seta e di ottenimento di proprietà nuove.

I rivestimenti realizzati rendono la seta, per sua natura idrofila, perfettamente idrorepellente, e migliorano la resistenza all'usura.

Tra i sette diversi SOL sperimentati, TOH H₂O e GDYF8815 H₂O sono quelli per i quali sono stati ottenuti i migliori riscontri.

GDYF8815 H₂O ha il vantaggio di avere proprietà oleorepellenti e antimacchia, grazie al suo componente fluorurato. Si è inoltre evidenziato che questo trattamento mantiene al meglio le proprietà estetiche e di mano della seta, e che ha una ottima resistenza ai lavaggi. Il trattamento TOH H₂O mostra ottimi risultati per quanto riguarda la resistenza all'abrasione e l'idrorepellenza, anche se la mano del tessuto risulta leggermente peggiorata dopo l'applicazione del sol. La resistenza ai lavaggi è minore rispetto al trattamento GDYF8815 H₂O.

I risultati ottenuti con il sol TOH H₂O sono comunque positivi dal momento che è più difficoltoso ottenere proprietà idrorepellenti senza l'utilizzo di fluorurati, e ciò permette anche di ridurre i costi, poichè i fluorurati hanno un costo piuttosto elevato.

3.4 BIBLIOGRAFIA

1. UNI 11207:2007, *Cultural heritage - natural and artificial stones - Determination of static contact angle on laboratory specimens*
2. L. de Ferri, *Characterization and ageing of medieval-like glass for the design of protective coatings*, tesi di dottorato in scienze chimiche, XVIII ciclo, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia, 2008.
3. UNI EN ISO 14419:2010, *Textiles - Oil repellency - Hydrocarbon resistance test*

4. SCENARI PROGETTUALI

4.1 STORIA DELLA SETA E DEL DISTRETTO COMASCO

La ricerca progettuale prende avvio da una riflessione sulla seta come materiale tradizionale del tessile comasco e si sviluppa in una collaborazione con un'azienda storica, la Mantero.

In questo contesto si introduce il progetto con dei cenni storici che mostrano come sia nata la tradizione della seta di Como e la sua vocazione per la stampa.

La storia della seta ha origine in Cina tra il 2500 e il 3000 a.C., con l'allevamento del baco da seta introdotto dall'imperatrice Si Hing Chi. Gli orientali, civiltà a quei tempi molto evoluta e sensibile ad apprezzare la bellezza e le innovazioni, avevano scoperto che su alcune piante si formavano dei bozzoli, da cui si poteva ricavare un filo molto particolare con cui si ottenevano dei manufatti completamente diversi dai tessuti ricavati da fibre vegetali ed animali conosciute.

Per secoli i cinesi mantennero il segreto della produzione della seta, fino a quando la leggenda vuole che una principessa, andando in sposa a un re tibetano, avrebbe portato con sé le uova dei bachi da seta nascosti tra i capelli; la sericoltura uscì così dalla Grande Muraglia.¹

La produzione della seta si diffuse così prima in Asia, e in seguito in Indocina e nel bacino del Mediterraneo; l'arrivo del prezioso bozzolo in Europa è legato alla leggenda di due monaci dell'imperatore Giustiniano che, nella seconda metà del VI secolo d.C., avrebbero



1. Raccolta dei bachi da seta⁸

nascosto alcune uova all'interno dei loro bastoni di pellegrini, portandoli dall'India a Costantinopoli. Esisteva già un importante commercio di seta tra Cina e Occidente, che non avveniva direttamente, ma a tappe successive tra i popoli confinanti, lunga quella che è denominata "via della seta". I manufatti in seta erano diffusi e ricercati anche a Roma già in epoca precristiana, ma la conoscenza del baco era custodita gelosamente dagli orientali che vendevano il filato o i tessuti finiti; dall'epoca di Giustiniano invece si diffuse la bachicoltura nel Mediterraneo, favorita dal clima temperato ottimale per le piante di gelso.¹⁻²

La produzione della seta si estese dapprima in Sicilia e Calabria dal IX secolo, poi in Toscana nel XIII secolo; da qui a causa di vicende politiche nel 1314 i setaioli ebrei migrarono da Lucca verso altre città italiane, diffondendo così in tutta la penisola questa nuova arte.

A Milano fu il duca Filippo Maria Visconti a incentivare la manifattura della seta nel XV

secolo, e dopo di lui il duca Galeazzo Maria Sforza, che nel 1470 impose ai possidenti dei terreni la coltivazione dei gelsi; le campagne e le basse colline della Brianza mutarono così l'aspetto in "selve di gelso".

Ludovico Sforza incrementò la gelsicoltura in tutto il ducato, e quindi anche nell'alto lago di Como e nel Canton Ticino, a tal punto da venir soprannominato il "Moro" dal nome, secondo alcuni, del frutto del gelso, in dialetto "moron". I comaschi furono dapprima bachicoltori, filatori e infine tessitori. Il primo filatoio per lavorare la seta nel comasco fu costruito da Pietro Boldoni nel 1510, che chiamò da altre parti d'Italia molti operai specializzati per addestrare i locali. La seta filata a Como si caratterizzò ben presto

per una qualità ottima, tanto che le matasse confezionate venivano in gran parte esportate all'estero e che era necessario, per soddisfare la grande domanda, usare oltre ai bozzoli locali, anche bozzoli importati.³⁻⁴

Lo sviluppo della tessitura serica comasca, allo scopo di lavorare in loco i filati precedentemente esportati, fu voluta dalla politica socio-economica di sviluppo del governo imperiale austriaco nel 1739. Nel Settecento si verificò un incremento demografico e produttivo: la produzione casalinga si trasformò in manifatturiera e prese il via il commercio con gli altri stati europei.

L'industria della seta diventò una delle attività produttive principali della zona: nel 1801 si



2. Tintura di filati di seta⁸

contavano 920 telai e 6000 persone occupate. Fin agli anni Sessanta nell'Ottocento, la maggior parte dei telai però era sparsa nelle famiglie o in piccole botteghe artigianali, a differenza della concorrente straniera Lione, in cui si era già avviato un buon processo di industrializzazione. Nel 1870 l'industria serica lionese attraversò un periodo di crisi, a causa della guerra franco-prussiana; la domanda europea si rivolse così verso Como, dove molti si buttarono in questo settore in espansione con poca preparazione. Quando Lione si

riprese, molti piccoli imprenditori comaschi fallirono; i pochi rimasti compresero che era necessario imboccare la via della modernità e della meccanizzazione. Il frastagliato mosaico delle botteghe lasciò il posto a grandi industrie di tessitura e tintoria.⁵

Il prestigio della seta di Como venne riconosciuto già verso la metà del XIX secolo, con la denominazione di "seta di Como", ad indicare un prodotto di pregevole fattura.

La prima guerra mondiale segnò un arresto della produzione dovuto alla caduta della



3. Filati di seta⁸

domanda e alla limitazione delle importazioni da parte del governo inglese nei riguardi delle merci italiane che, per quanto riguarda il settore serico, rappresentava il 47% delle importazioni.

Nel dopoguerra la produzione e il commercio ripresero a ritmi sostenuti, anche grazie ad un accordo del Ministro del Tesoro Paolo Carcano per ristabilire i commerci con il mercato britannico.

La crisi economica del 1929 colpì naturalmente anche il settore tessile, anche se nel Comasco, dal momento che la produzione era formata da un gran numero di piccole imprese, il calo fu meno drastico e rapido rispetto ad altre aree concorrenziali.

Inoltre il governo intraprese una politica di difesa dell'esportazione di seta italiana, imponendo l'identificazione chiara del prodotto di seta pura rispetto al rayon e vietando di importare bozzoli dall'estero. Iniziò così l'ascesa dell'industria tessile comasca, legata all'impulso della moda femminile, con una flessione nel periodo della seconda guerra mondiale, fino agli anni Settanta, anni in cui Paesi in via di sviluppo iniziarono la loro concorrenza a causa del basso costo della produzione.³⁻⁴

Il tessuto imprenditoriale del serico di Como è in grande misura rappresentato da imprese terziste, di piccole e medie dimensioni, e artigiane specializzate in una fase della produzione; proprio tale specializzazione, insieme alla flessibilità garantita dalle dimensioni ridotte, ha rappresentato l'elemento di successo del distretto. In un mercato che impone tempi tecnici di produzione sempre

più brevi, quantitativi ridotti ed elevata qualità a costi contenuti, le piccole dimensioni e la specializzazione permettono alle imprese di contenere i costi fissi, garantendo al contempo una capacità produttiva adeguata alle richieste e in grado di sopportare le oscillazioni della domanda.

L'eccellenza dei prodotti serici è frutto non solo di secoli di esperienza, ma anche della stessa struttura distrettuale caratterizzante il settore serico italiano che, creando un ambiente di fertilizzazione reciproca e favorendo lo scambio di conoscenze e tecnologie, ha reso possibile lo sviluppo di un know-how specifico di elevato contenuto qualitativo e tecnologico, che costituisce oggi il principale patrimonio del distretto in quanto difficilmente imitabile. Un elemento di fondamentale importanza che ha garantito ai prodotti serici comaschi il successo internazionale di cui tutt'oggi godono e di cui Como stessa è diventata il simbolo.

Oggi l'industria comasca punta sulla qualità, sulla novità e sulla creatività sfruttando la fascia medioalta del mercato mondiale.

4.2 MANTERO SETA

La "Ditta Riccardo Mantero" nasce nel 1902 per mano di Riccardo Mantero, un giovanotto giunto da Novi Ligure in bicicletta. In pochi anni impara il mestiere del converter tessile, e comprende che il sistema di vendita va innovato; bisogna rispondere in modo flessibile alle richieste dei clienti, fino ad ora costretti a scegliere su un campionario prestabilito. Mantero comprende che i prodotti devono essere versatili, in modo da soddisfare la domanda, e bisogna puntare sulla qualità. Il magazzino doveva essere fornito di una buona scorta di tessuti, anche pregiati, in modo

da accontentare la clientela e "calmare" i prezzi. Prima di mettersi in proprio, aveva fatto esperienza soprattutto presso la ditta tessile Bosisio Camanni Cattaneo in qualità di rappresentante e, con il suo continuo vagare tra Como e Milano, aveva conosciuto molti clienti.⁶

Negli anni Trenta la Mantero esportava già all'estero, principalmente in Svizzera, Francia, Egitto ed Ungheria; i venditori andavano di persona con la valigia del campionario. I Mantero hanno portato un'anima molto commerciale a Como; la filosofia è sempre stata orientata al cliente, all'offrire il prodotto giusto. Ciò era possibile solo avendo uno stabilimento



4. La fabbrica Mantero⁷



5. Riccardo Mantero⁷

di produzione proprio, a supporto delle intuizioni maturate dai venditori sul mercato; per questo nel 1927 nasce la fabbrica Seterie Riccardo Mantero. Da questo momento non è più solo un converter, un commerciante che fa da tramite fra il dettagliante, il negozio e l'industria, ma ha dei telai propri, seppur ancora pochi, con cui produrre tessuti particolari.

Nel 1942 compra una grande tessitura a Menaggio, per usufruire dei privilegi che, in periodo di guerra, il governo assicurava alle aziende produttrici di materiali bellici, in particolare di paracadute in seta, mettendosi così al riparo dalla mancanza di materia prima di questi anni. Solo le tessiture rimanevano in piedi, gli altri rami dell'industria serica comasca

soffrivano, prima fra tutti la bachicoltura.

I primi anni del secondo dopoguerra sono per la seta comasca un periodo facile, in controtendenza con la complessiva realtà industriale italiana; l'export dei tessuti di seta è fiorente, perchè chi può permetterselo, vuole rifarsi del tempo perduto ed è vorace di lusso. Con la chiusura delle frontiere, però, si verifica un drastico calo delle esportazioni che porta anche il tessile comasco nella crisi.

Il settore della seta è già di per sé difficoltoso, a causa dell'instabilità delle fonti di approvvigionamento della materia prima, che dipende da una larva non allevabile "industrialmente", il baco da seta, ed anche a causa di un mercato incostante in balia della moda.

Delle numerose aziende del comasco sopravvivono solo quelle che sanno dare un valore aggiunto al prodotto: in questo panorama la Mantero si distingue, anche grazie alle doti gestionali del figlio di Riccardo, Beppe Mantero, che assume sostanzialmente il comando dell'azienda.⁶



6. La firma di Beppe Mantero⁷

Nel 1951 nasce la moda italiana a Firenze; si apre per i setaioli comaschi l'interessante mercato interno del prêt-à-porter. Beppe Mantero acquisisce la storica "Seterie Cugnasca" e la adibisce alla produzione di tessuti per il nuovo mercato della moda pronta femminile.

Per essere competitivo sul mercato internazionale, è necessario un ammodernamento della fabbrica, così da garantire qualità massima dei tessuti, dei colori e delle stampe. Questa filosofia porta alla nascita, nei primi anni Sessanta, dello stabilimento di Grandate, che permette di controllare tutto il ciclo produttivo,

dalla tessitura, alla tintura fino alla stampa; ne risulta un prodotto al massimo livello, trattato con maggiore accuratezza rispetto a quello che doveva passare da un terzista a un altro. Il vantaggio è anche economico, perché non sono tributari di tintori e stampatori che decidono i prezzi; la collaborazione con alcuni terzisti rimane comunque nei periodi in cui la domanda è troppo alta.⁶

Continuare a scommettere sulla seta pura poteva apparire un azzardo. Dopo un primo boom negli anni Trenta, le fibre artificiali ritornano negli anni Cinquanta per sopperire



7. Sede Mantero di via Volta, Como⁷



8. Un operaio sistema un quadro su un tavolo da stampa⁷

alla carenza di filato di seta, e molte aziende si specializzano nella produzione di seta artificiale, che era molto remunerativa per l'export.

Le generazioni Mantero restano invece fedeli alla seta e questa risulta essere una strategia vincente, quando il mercato delle fibre artificiali si satura e le aziende italiane non riescono a reggere la competizione.

Gli anni Sessanta sono il momento in cui si raggiungono livelli di perfezione nel prodotto, per precisione, fantasia, talento dei designer, gamma dei quadri stampa, con impegno creativo che supera i tremila nuovi disegni all'anno; l'eccellenza è l'arma per competere

nel mondo, se non si può e non si vuole scegliere la carta del prezzo.⁶

Nel 1972, la precedente intuizione di Beppe Mantero di puntare sulla cravatteria, porta alla fondazione della "Interseta S.p.a.". La cravatteria era un settore relativamente nuovo per la Mantero, in cui primeggiavano invece la Ratti e la Binda; in pochi anni, grazie a grinta e competenza, riesce a diventare un faro nel mercato internazionale dei tessuti per cravatteria, tanto che ancora oggi Mantero è ai vertici europei, nonostante la crisi mondiale. Alla produzione di tessuti stampati per cravatteria si affianca presto quella di tessuti operati sempre per cravatte. Realizzare

un disegno con il tinto in filo è più complicato: occorrono telai predisposti al cambio del colore e operai e creativi specializzati; e la Mantero è stata la prima a intraprendere questa strada. La tessitura del tinto in filo viene installata in una parte della fallita tintoria Ticosa, sufficientemente vicina alla sede creativa e commerciale di via Volta.

Con la terza generazione Mantero si alimenta la dimensione internazionale: nel 1976 è stata fondata la "Mantero of America Inc." a New York e nel 1978 la "Mantero France Sarl" a Parigi, necessarie per gestire i rapporti con i grandi brand e le grandi distribuzioni, per i prodotti dei marchi su licenza. Successivamente apre una filiale commerciale anche ad Hong Kong. Oggi in Cina ha una società che permette di controllare sul posto il mercato della materia prima e dei semilavorati.

Negli anni Settanta la Mantero da produttrice di tessuto diventa anche fornitrice di accessori finiti, collaborando con i grandi nomi della moda internazionale, prima fra tutti Chanel. La confezione si estende anche alla cravatteria, che rappresentava un terzo del giro di affari. La prima cravatta confezionata la realizzano per Roberta di Camerino; nel 1980 acquisiscono la licenza per la distribuzione di cravatte Gianfranco Ferrè. La Mantero è diventata uno dei più grandi fabbricanti di fascia alta in Europa; ai brand si consegna la cravatta finita dopo averla studiata in continua collaborazione.

A partire dagli anni Ottanta si susseguono rapporti di licenza di distribuzione di foulard e cravatte con marchi quali DKNY, Kenzo, Celine, Trussardi, Ungaro, Christian Lacroix, Emilio Pucci.

La società negli anni novanta, dopo la morte del fondatore, subisce vari riassetto nel rifiuto però di un sistema gerarchico e allarga la produzione anche ad altri tessuti, sempre di alta qualità: poliestere microfibra, fibre artificiali e, in piccola parte, lana, lino e cotone. La maggior parte della produzione riguarda comunque la seta pura. Nel frattempo il progresso tecnologico porta innovazioni nei vari processi, si installano anche stampanti a getto d'inchiostro che permetteranno una riduzione sia dei tempi che dei costi rispetto alla serigrafia, a scapito sicuramente di freschezza e preziosità.

L'attentato alle Torri Gemelle del World Trade Center di New York nel 2001 e i bassi costi della produzione dei paesi asiatici hanno segnato un periodo di crisi per le industrie. La sfida raccolta dalla Mantero è stata quella di continuare nel rigore professionale, nel rispetto dei ruoli, nella ricerca di novità, nella creatività e quindi nella



9. Tessitura Mantero⁷

produzione sempre di alta qualità.⁶⁻⁷

4.2.1 L'ARCHIVIO MANTERO

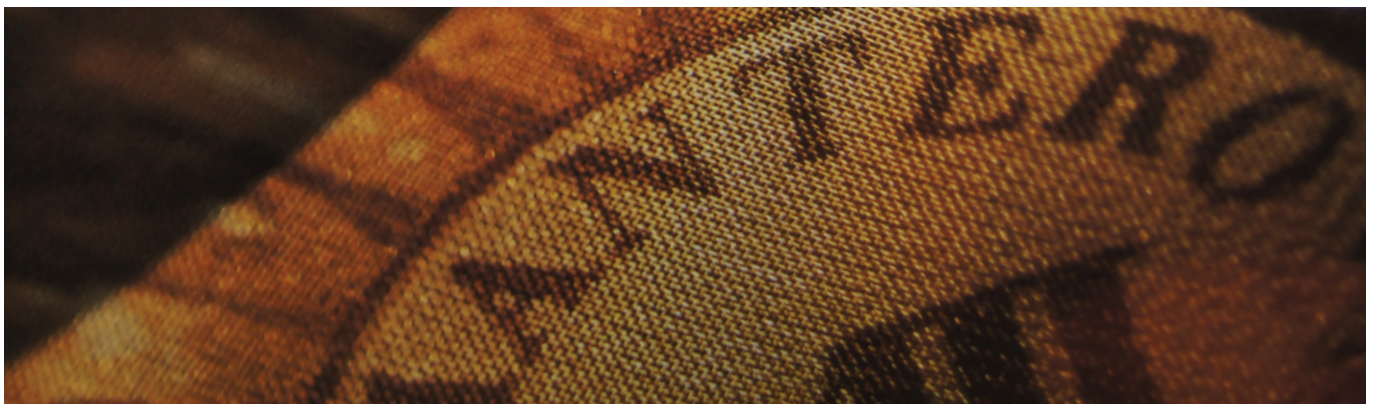
L'archivio Mantero rappresenta uno dei più straordinari e unici archivi tessili del Mondo: è una raccolta di più di 10.000 volumi, oltre a decine di migliaia di disegni originali, carte prova, stampe su tessuto, tessuti uniti e jacquard. Oltre ai tessuti e ai disegni della storia dell'azienda Mantero e dei marchi in essa confluiti nel corso degli anni, esso comprende importanti archivi tessili francesi, inglesi, tedeschi e americani, alcuni dei quali risalenti al '700, acquisiti nel corso degli anni per arricchire questo prezioso bacino tessile. Tra questi: gli archivi delle Seterie comasche Cugnasca e Francis Clivio, l'archivio Sergio Bini, l'archivio Abraham, l'archivio Suzanne Kientz, l'archivio francese Bianchini Ferrier, l'archivio del marchio Holliday & Brown e molti altri.⁶ Sono presenti tutte le tipologie tessili: non solo seta jacquard e stampata, ma anche cotone, lane, pizzi, tappezzerie, tappeti, passamanerie e velluti, in una storia di immagini e colori dal



11. Libri dell'archivio Mantero⁷

valore unico.

L'archivio è catalogato in base agli anni e alle tipologie di disegni, è stato recentemente digitalizzato per renderne la fruizione più semplice ed è uno strumento a disposizione dei clienti per trovare idee per nuovi progetti.⁶⁻⁷



10. Marchio Mantero⁷



12. Disegno di fiori dipinti a mano, Mantero⁷



13. Disegni cashmire stampati su seta

4.3 LA COLLEZIONE TESSILE

La collezione tessile che sta alla base del progetto è stata sviluppata in collaborazione con l'azienda del tessile comasco Mantero, che ha messo a disposizione il suo immenso archivio di disegni. L'idea è di partire dalla storia della seta per arrivare all'innovazione di prodotti contemporanei che non dimentichino la tradizione di questo affascinante materiale. La storia della seta, in particolare di quella del distretto comasco, è da sempre legata al mondo della stampa, del disegno e del colore. I disegni sono stati scelti in base a tre categorie strettamente legate alla storia della seterie di Como: geometrici, paisley e fiori.

I geometrici rimandano al mondo maschile e alla cravatteria; hanno un aspetto sempre contemporaneo. I fiori sono i più classici motivi per l'universo femminile, declinati nel corso dei secoli in mille modi e stili.

Il paisley, chiamato anche cashmire, è un disegno che, nonostante abbia origini molto lontane, è diventato un classico del tessile europeo. È un motivo vegetale (boteh) a forma di goccia di origini persiane e indiane, che divenne molto popolare nell'occidente tra il XVIII e XIX secolo per importazione dall'India inglese. Il suo nome deriva dalla città scozzese di Paisley, dove venivano prodotti tessuti con questi disegni. È utilizzato nell'abbigliamento femminile e maschile, soprattutto nella cravatteria; è un classico elegante e ricercato.

Per ogni categoria sono stati scelti quattro disegni e sono stati ridisegnati e digitalizzati per la stampa inkjet.

La collezione si articola in quattro gruppi di

disegni che spaziano nelle tre categorie.

E' pensata per poter essere utilizzata nella progettazione di settori trasversali, dall'abbigliamento all'accessorio, all'arredo; gioca con diverse scale e con l'accostamento di stili di disegno differenti.

La collezione è destinata alla primavera-estate, con una variantatura dai colori freschi e pieni. Nell'archivio Mantero si trovano colori forti e accostamenti interessanti, che mostrano come la stampa abbia sempre voluto confermare la sua forza anche nei periodi storici più austeri.

Sia la scelta dei disegni che quella dei colori creano un contrasto forte tra la tecnicità e la funzionalità dei tessuti trattati chimicamente e la femminilità del mondo della seta stampata. Sono stati scelti per testare il trattamento quattro tessuti in 100% seta con armature e pesi diversi: twill, raso, habutai e chiffon crépon. Gli stessi disegni, nelle diverse varianti, sono stati stampati sui diversi materiali per mostrare come il supporto possa cambiarne l'aspetto.

Il twill ha l'armatura caratterizzata da una rigatura diagonale ed è il materiale più utilizzato per la cravatteria.

Il raso è costruito con un'armatura in cui i punti di legatura sono radi e largamente distribuiti così da apparire nascosti e dar vita a un tessuto fine, lucido, uniforme, dalla mano morbida.

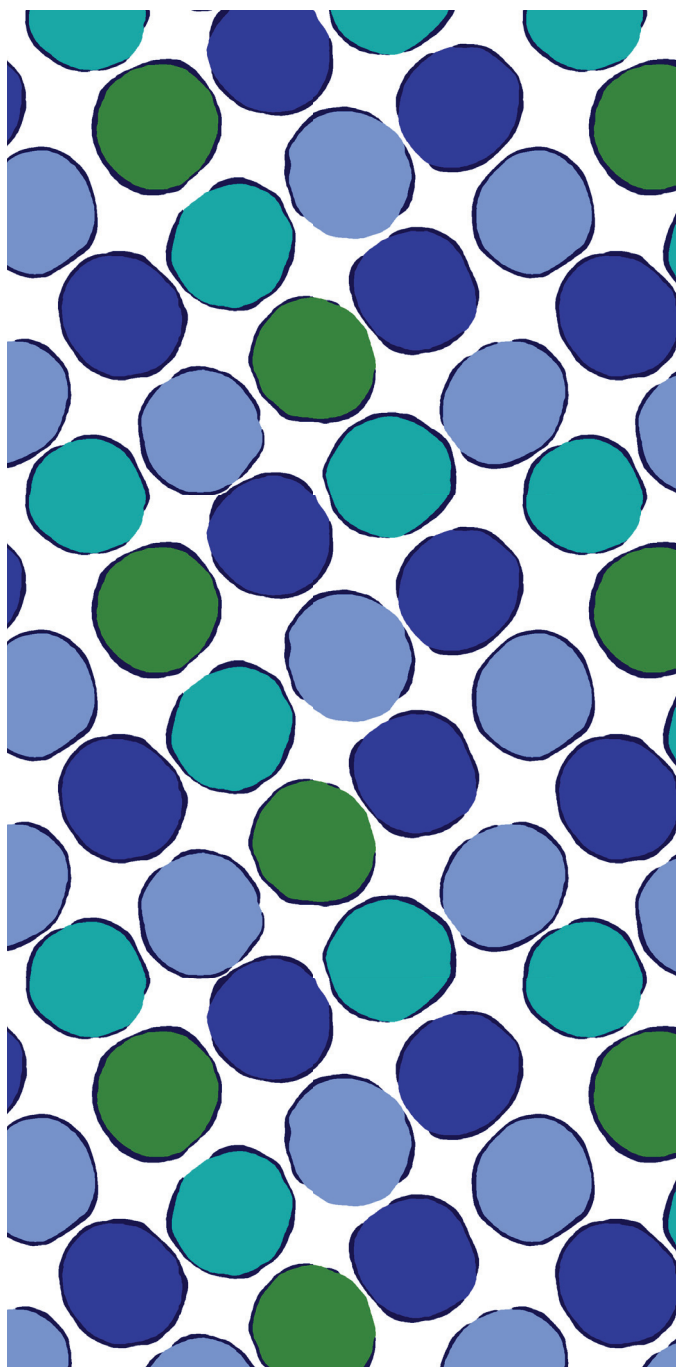
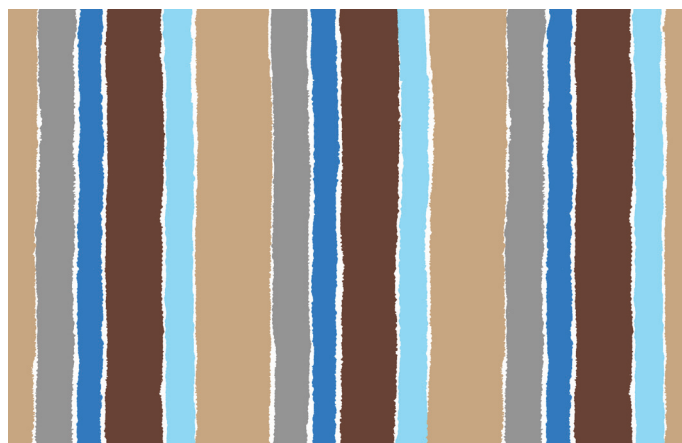
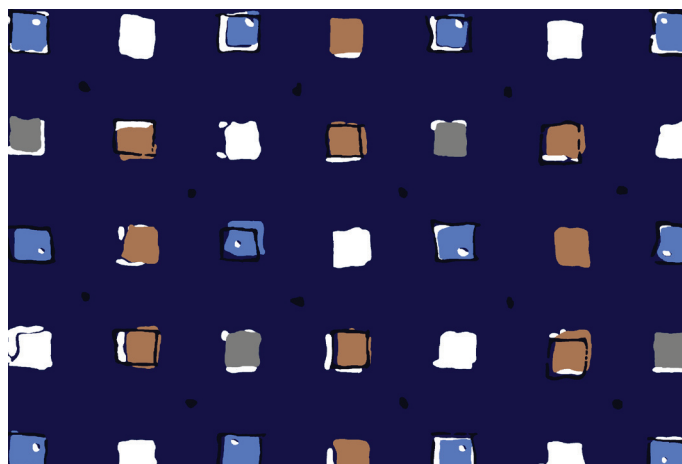
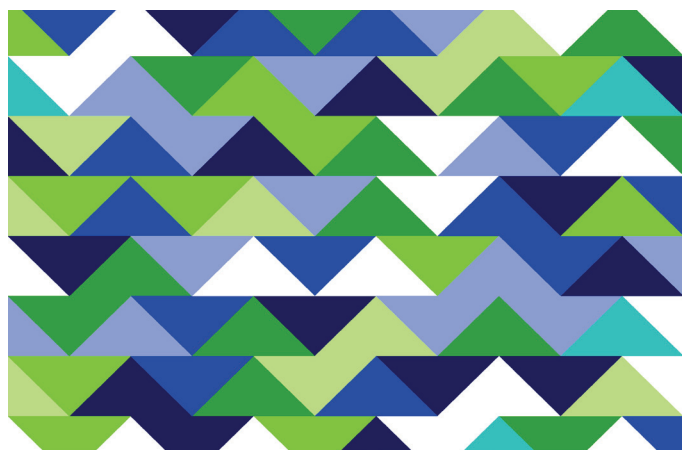
L'habutai è un tessuto, tradizionalmente prodotto in Giappone, con armatura tela, leggero, semplice e dalla mano leggermente rigida.

Lo chiffon crépon ha anch'esso armatura tela, è leggerissimo a velo trasparente, con filati fortemente ritorti che generano una crespatura evidente e marcata.

Le tirelle sono state stampate ad inkjet dalla stamperia Mantero e finite con finissaggio morbido in acqua.

Si sono quindi trattati alcuni campioni con il rivestimento con sol gel GDYF8815 H₂O.

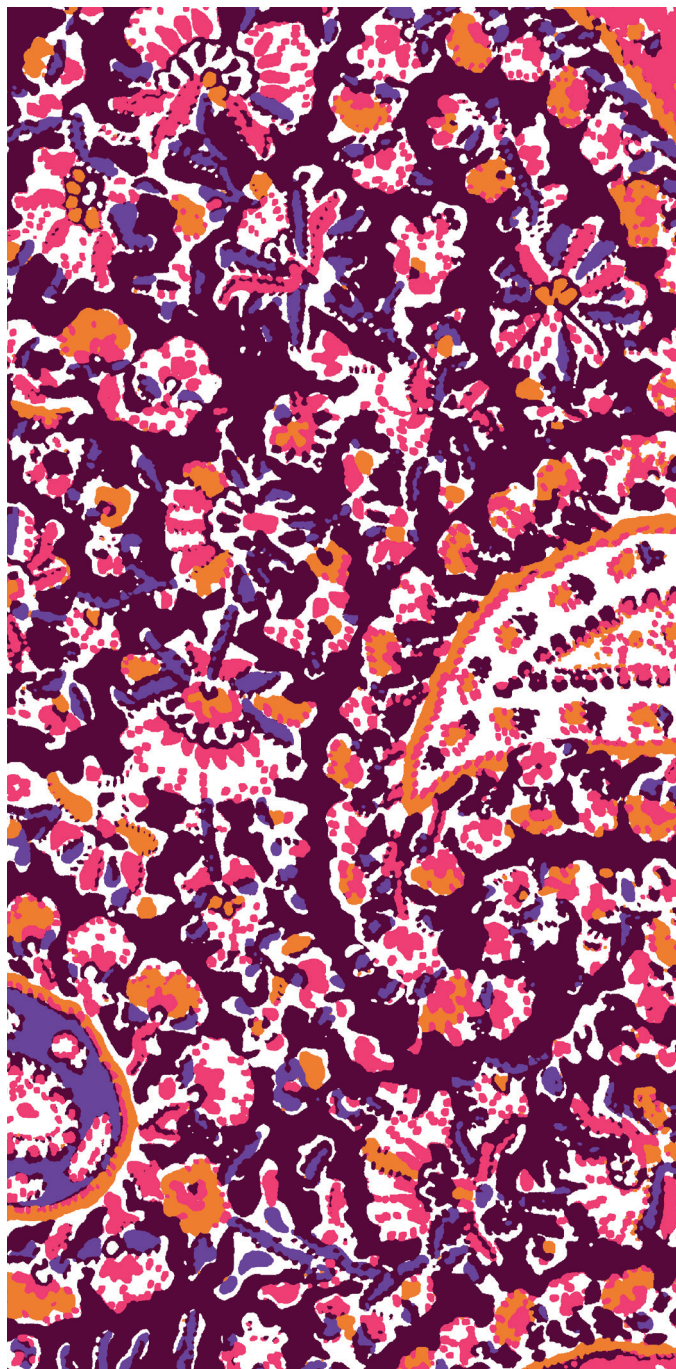
GEOMETRICI

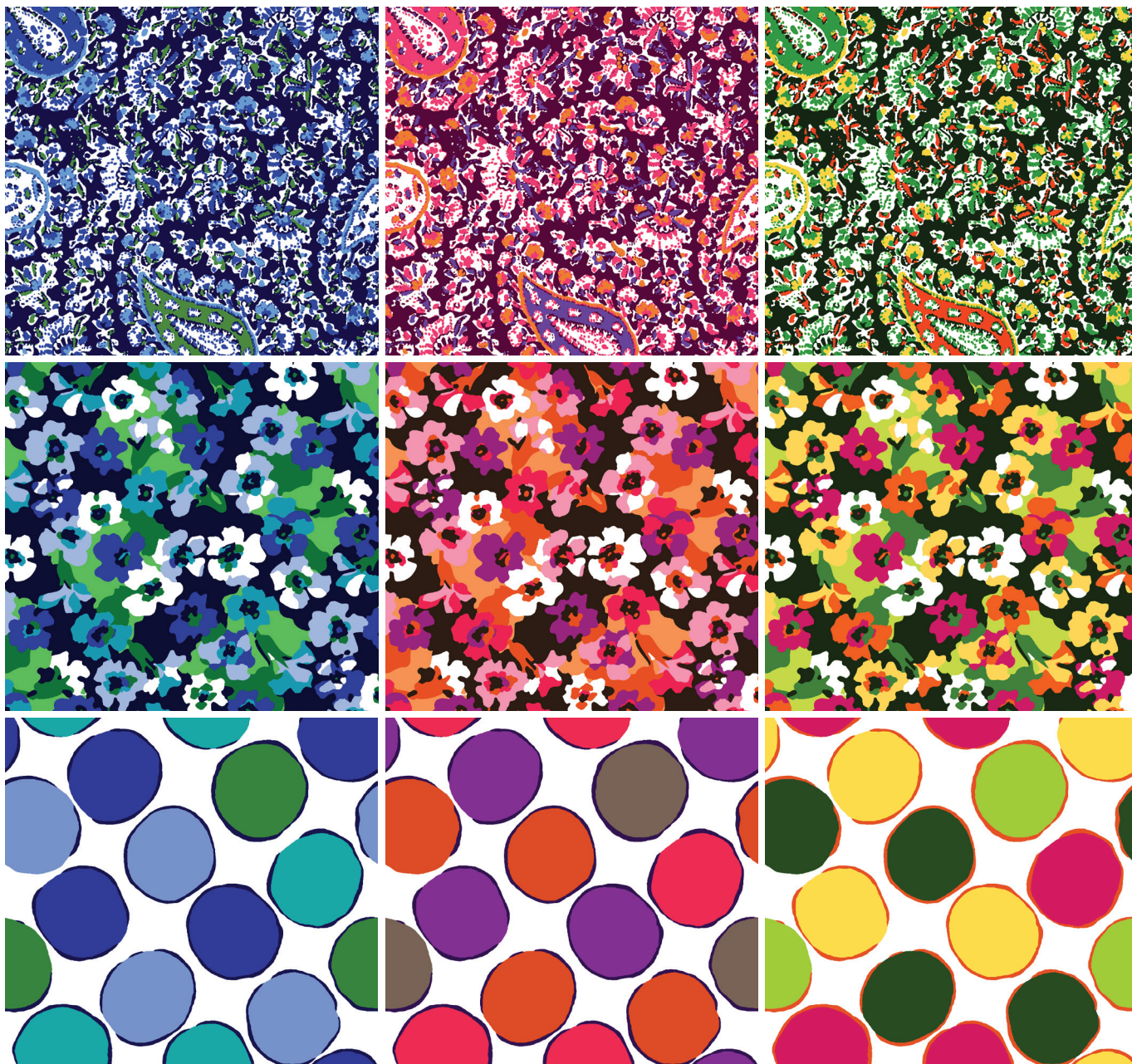


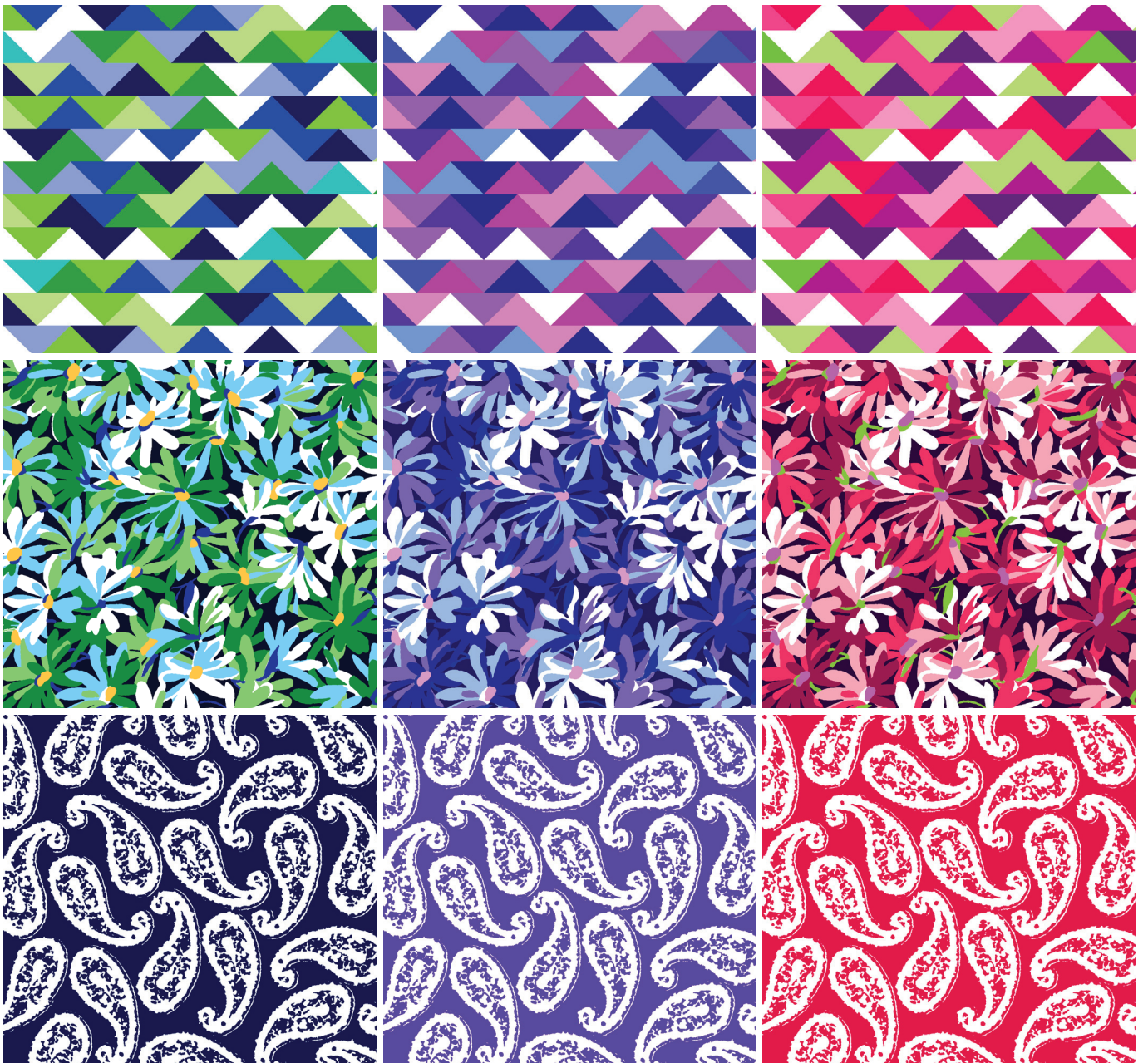
FIORI

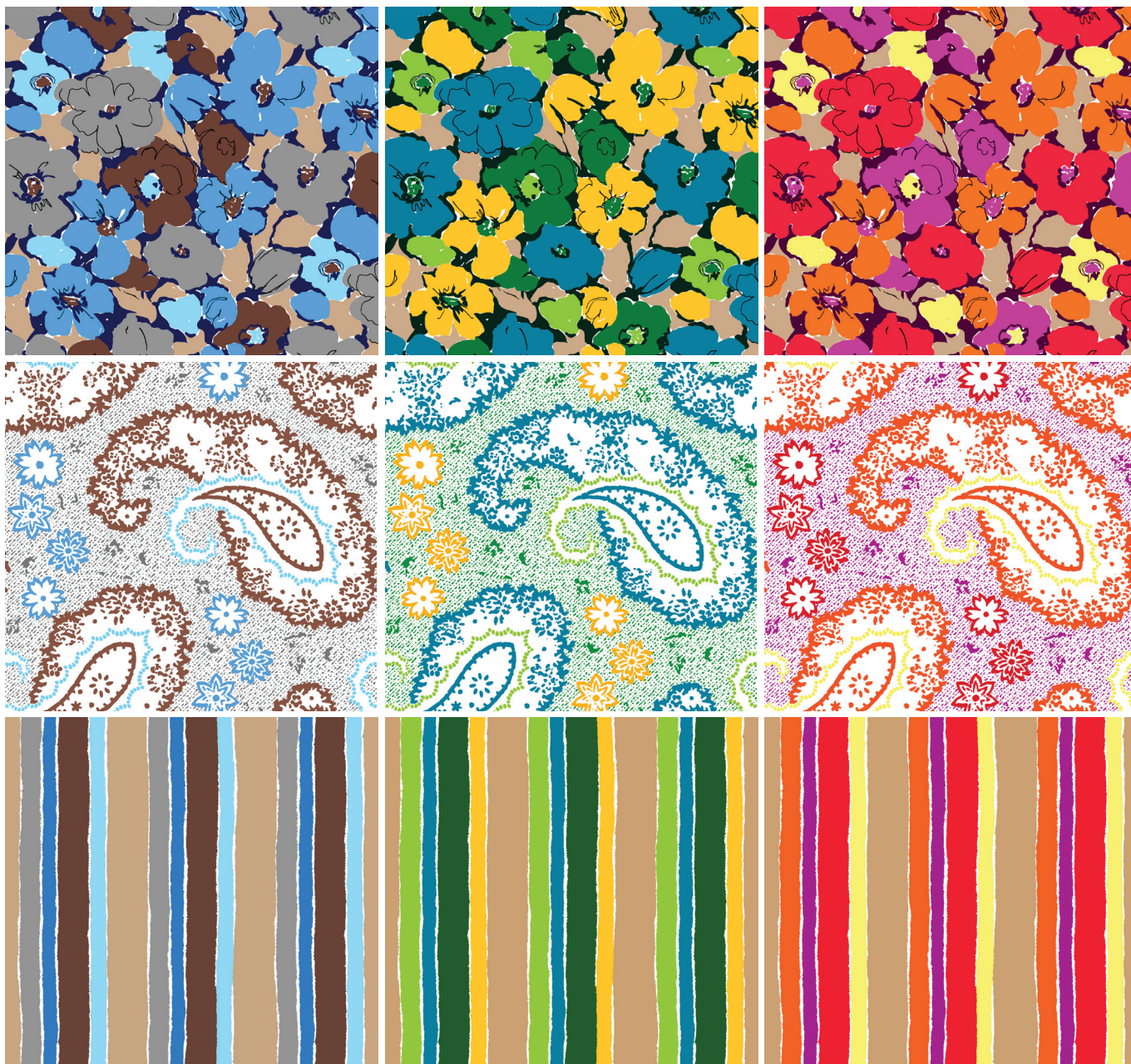


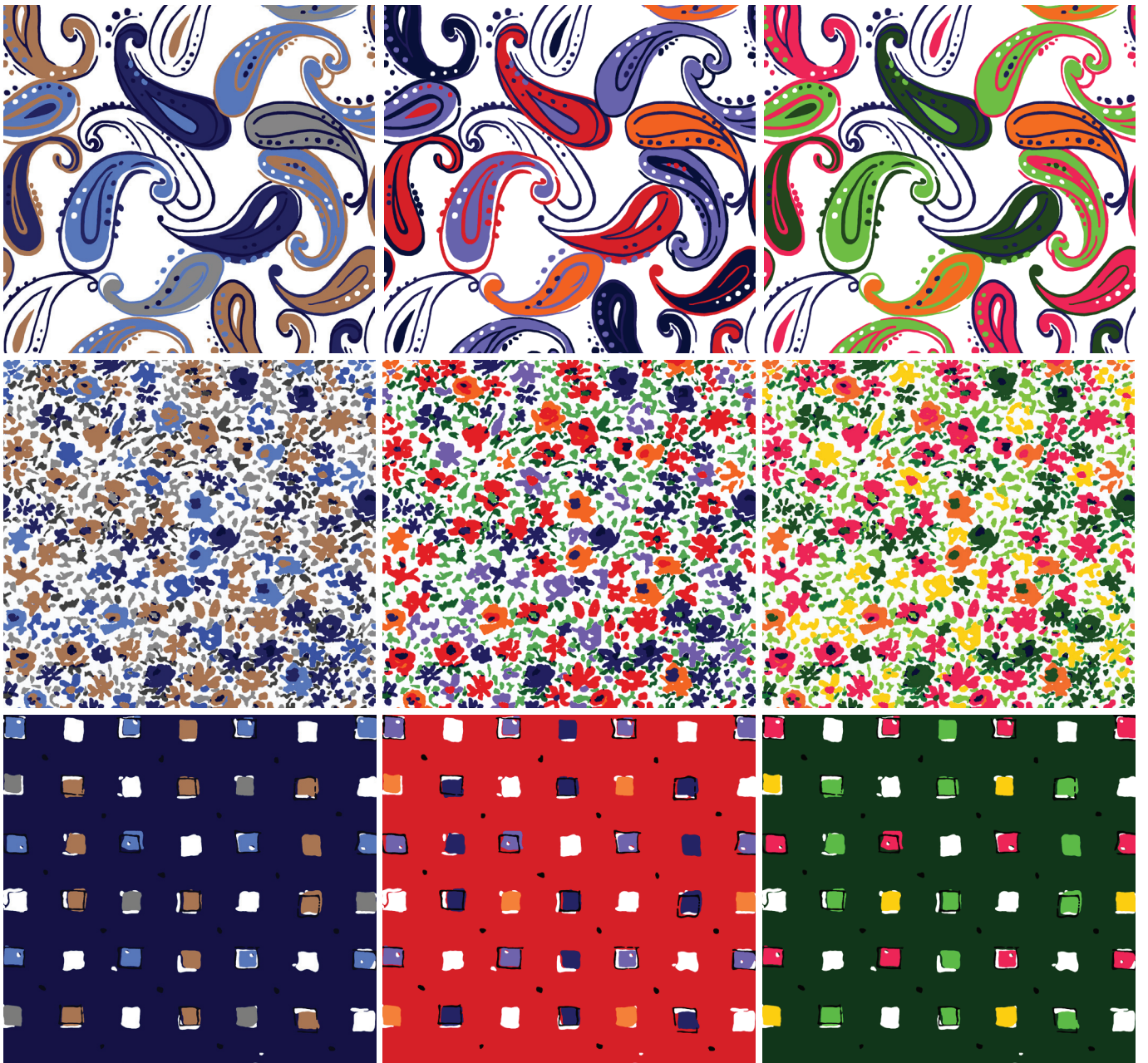
PAISLEY











4.4 SCENARI PROGETTUALI

L'applicazione di rivestimenti con sol gel apre alla seta orizzonti progettuali nuovi, permettendole di essere utilizzata per applicazioni diverse.

La ricerca condotta ha portato buoni risultati in termini di miglioramento della resistenza meccanica del materiale, rendendo la seta adatta per usi per cui normalmente è troppo delicata. Il tessuto trattato è inoltre idrorepellente, proprietà del tutto nuova per la seta, e oleorepellente (nel caso del rivestimento con GDYF8815 H₂O). Se si aggiunge che i rivestimenti possono essere realizzati su tessuti stampati, le potenzialità di questa innovazione diventano veramente interessanti.

Il progetto di tesi presenta degli scenari progettuali per mostrare come la seta trattata con sol gel possa essere utilizzata nei diversi settori.

Il primo settore analizzato è quello dell'abbigliamento, in particolare quello dell'outwear e del rainwear.

E' bene sottolineare che in questo lavoro non si parla di impermeabilità, in quanto idrorepellenza e impermeabilità sono due prestazioni diverse.

L'idrorepellenza (cap.3.3) può essere definita come la tendenza di un tessuto a non bagnarsi se sottoposto all'azione dell'acqua, mentre l'impermeabilità è la capacità del tessuto di non far penetrare l'acqua dall'esterno verso l'interno del capo.

L'impermeabilità di un tessuto si ottiene attraverso la spalmatura o la laminatura del tessuto, che offrono una barriera fisica,

microporosa o monolitica, all'ingresso delle gocce d'acqua nel tessuto. Spalmature o laminature impermeabili limitano però la traspirabilità e appesantiscono i tessuti.

L'idrorepellenza invece si ottiene con il finissaggio del tessuto a base soprattutto di resine fluorocarboniche (es. TEFLON) che abbassano la tensione superficiale del materiale provocando la formazione di gocce sferiche che non aderiscono al tessuto: queste, per azione meccanica, scivolano via dalla superficie e il tessuto rimane asciutto.

I tessuti water resistant (impermeabili) offrono una certa resistenza alla penetrazione dell'acqua; i tessuti water proof (idrorepellenti), ottenuti mediante applicazione di una membrana completamente "chiusa al passaggio", impediscono completamente il passaggio di gocce d'acqua.

Nel settore del rainwear si utilizzano



14. Terra New York?

prevalentemente tessuti sintetici, dal nylon ai numerosi tessuti innovativi.

Le fibre naturali vengono utilizzate più raramente, poichè essendo idrofiliche necessitano di trattamenti particolari per diventare idrorepellenti. Questi trattamenti spesso richiedono processi complessi e compromettono le proprietà e l'aspetto del tessuto. La seta in particolare è uno dei materiali più difficili da trattare senza perderne la lucentezza e la morbidezza.

I rivestimenti con sol gel permettono di realizzare dei capi in seta idrorepellenti, mantenendo le proprietà estetiche e la mano del materiale. Il tessuto è traspirante, in quanto il finissaggio non occlude gli interstizi presenti tra gli intrecci delle fibre e permette il passaggio di aria e vapore acqueo.

E' possibile quindi progettare dei capispalla ultraleggeri e morbidi, ma allo stesso tempo antipioggia e resistenti all'usura, utilizzando tessuti inaspettati come il raso, il crepo, lo chiffon.



15. DKNY?



16. Stivali di gomma Havaianas?

La seta trattata con i coatings ceramici può trovare nuove applicazioni anche nei settori dell'accessorio moda e della calzatura.

In questi settori ha notevole importanza la possibilità di rendere il tessuto il più resistente possibile, prolungandone quindi il ciclo di vita. Gli accessori sono prodotti che prevedono un prevalente uso esterno e sono spesso esposti agli agenti atmosferici e sottoposti a stress meccanici. Grazie ai rivestimenti studiati si possono realizzare borse, cappelli e scarpe in seta che resistano alla pioggia e all'usura. Ad esempio una pochette in seta, che solitamente è un prodotto delicato, può essere utilizzata in qualsiasi situazione senza il pericolo che si bagni e possa rimanere macchiata.

A questo si aggiungono le proprietà antimacchia che impediscono allo sporco di aderire alla superficie o che fanno sì che le macchie vengano rimosse facilmente.

Nel mondo della calzatura la seta può essere utilizzata in accoppiamento con altri materiali, come la pelle o le materie plastiche, così da ottenere prodotti ricercati e performanti: per

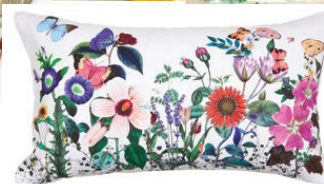
esempio ballerine in raso water resistant o stivali da pioggia in seta stampata.

Nell'ambito dell'arredo questa nanotecnologia potrà essere sfruttata per la produzione di tessuti per accessori tessili per la casa o per il rivestimento di sedie, divani e complementi d'arredo, o addirittura per la produzione di carte da parati.

La seta è da sempre utilizzata come materiale per tessuti d'arredo preziosi, ma ha il difetto di usurarsi facilmente ed è difficile da pulire. Le proprietà di resistenza all'abrasione e di oleorepellenza rappresentano quindi dei valori

aggiunti per realizzare prodotti preziosi, ma allo stesso tempo pratici e durevoli.

Il finissaggio anti-macchia impedisce che le macchie ed i liquidi penetrino nel tessuto, in quanto agisce come barriera che trattiene lo sporco in superficie.



17. Zara Home

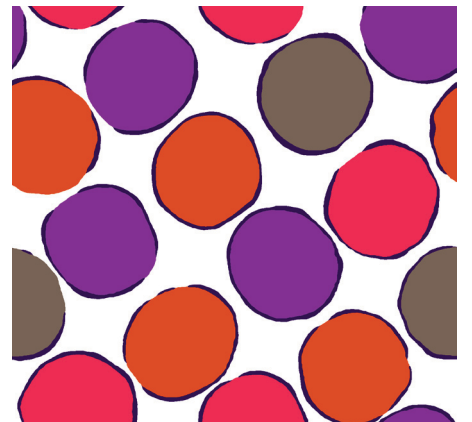
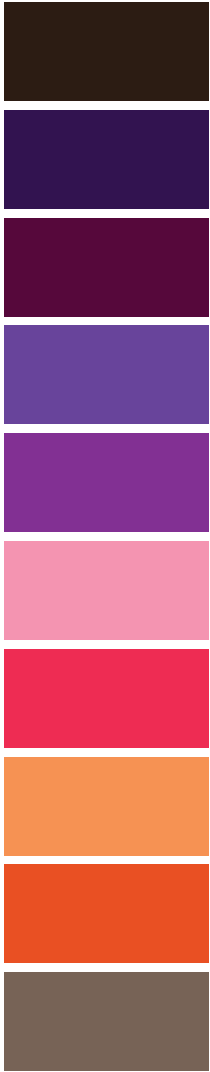
Il progetto presenta lo sviluppo di scenari ideati attraverso l'abbinamento di prodotti diversi, accomunati dall'utilizzo della seta e della stampa. La veste grafica è la collezione tessile di disegni ripresi dall'archivio Mantero.

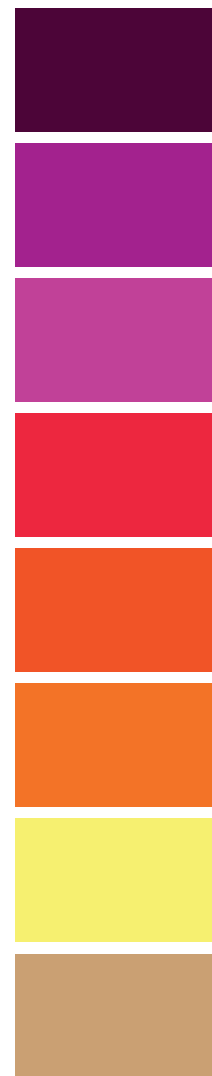
Si tratta di spunti progettuali che mostrano le possibili applicazioni della seta rivestita con sol gel. Nel prossimo capitolo si approfondirà la progettazione di un capospalla.

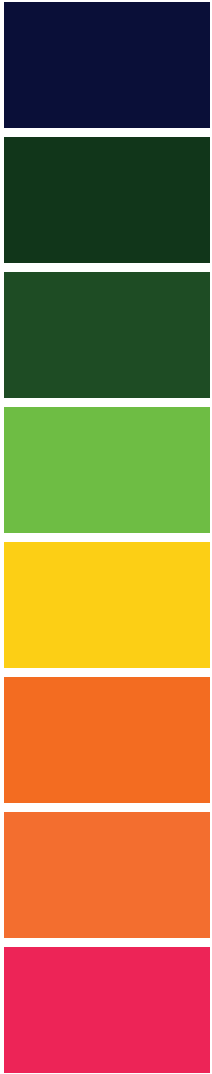
I primi scenari riguardano l'abbigliamento, l'accessorio moda e la calzatura; ad un capospalla si abbinano borsa, cappello, e ballerine o stivali.

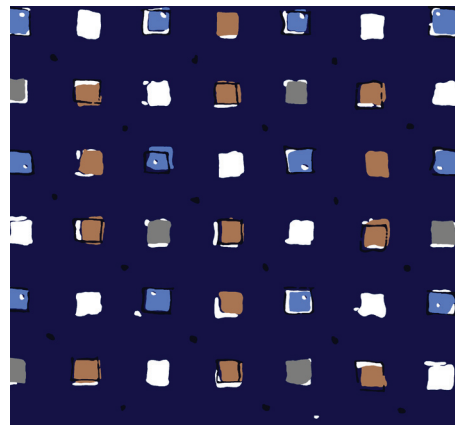
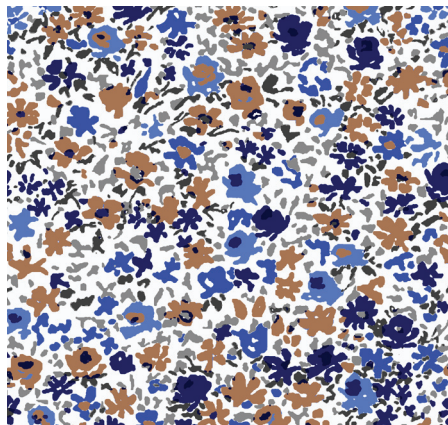
Si passa quindi al mondo dell'accessorio tessile per la casa e al mondo dell'arredamento. I punti di riferimento sono scenari come quelli di Zara Home e Missoni Home, dove regnano la stampa e il colore.

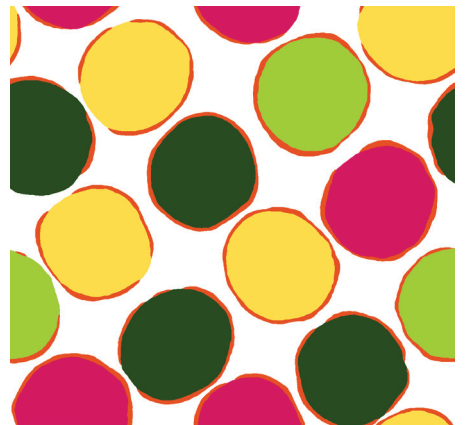
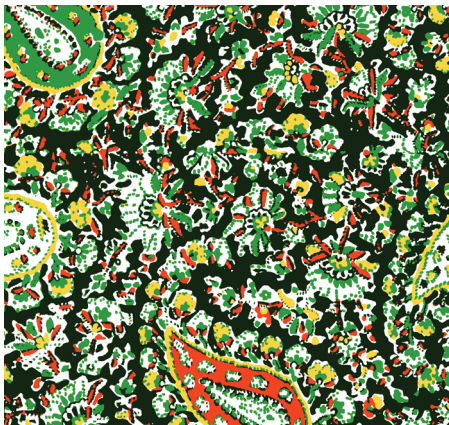
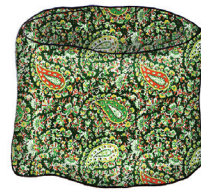
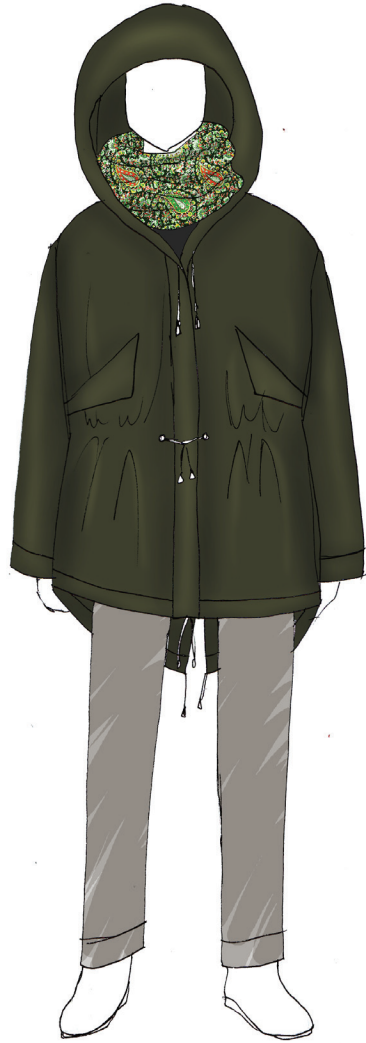
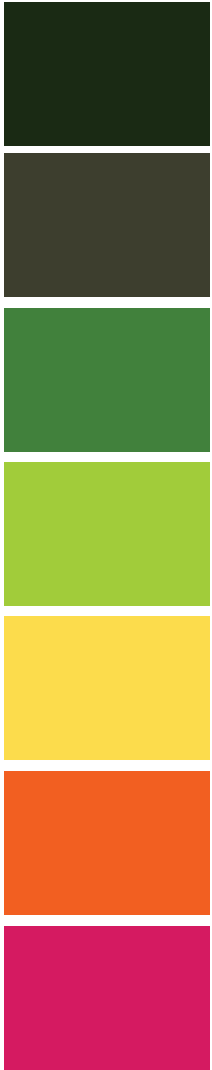


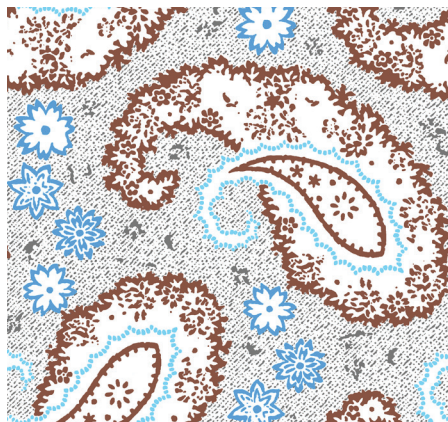
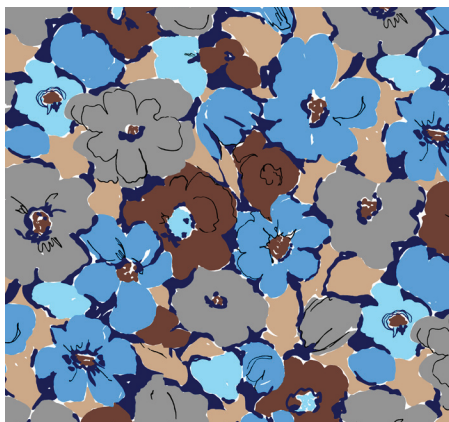
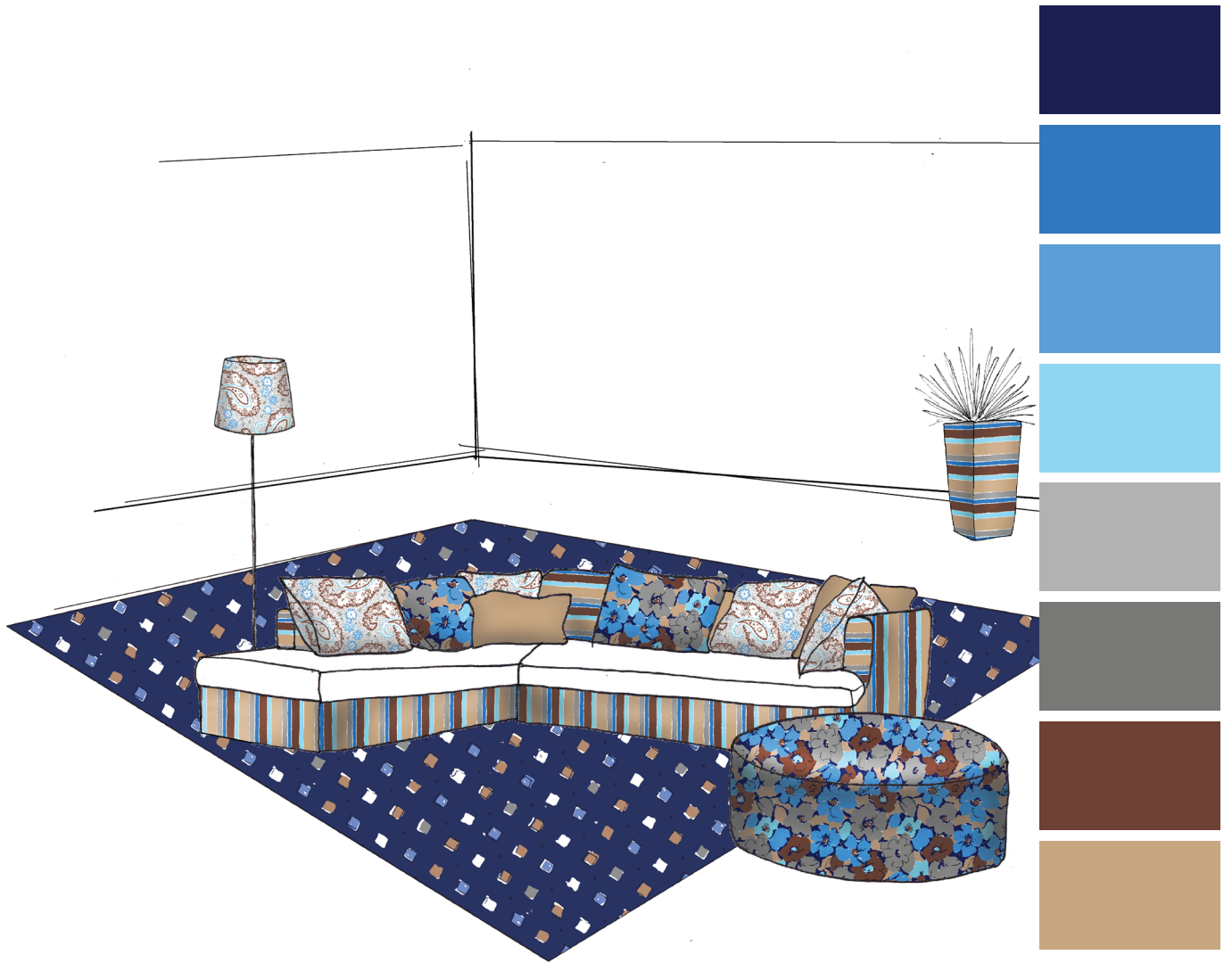




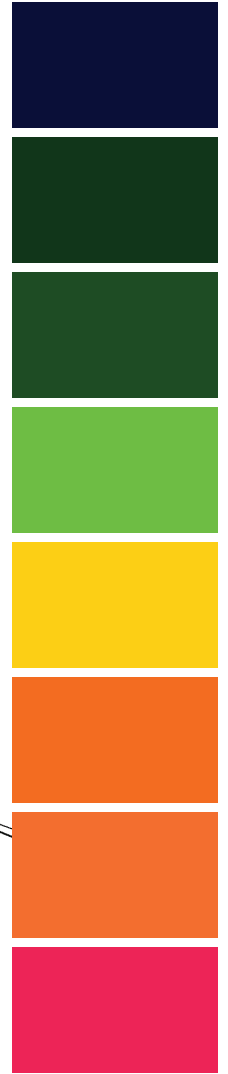


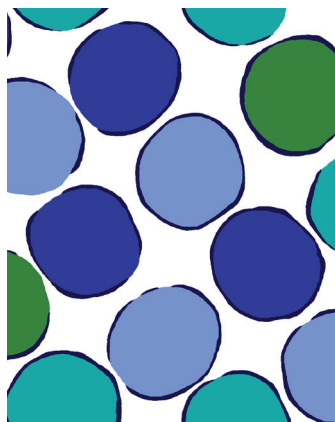














4.5 BIBLIOGRAFIA

1. A. Bamonte, *Le origini mediterranee della seta*, Fantone, Venezia, 1952.
2. G. E. Candiani, *Il tempo della seta*, Museo didattico della Seta, Como, 2000.
3. E. Roncoroni, *La seta nell'arte*, Como, 1980.
4. C. Poggi, *Gli introduttori dell'arte della seta a Como*, Ambrosoli, Como, 1886.
5. A. Marieni, *Magia della seta in Brianza*, PAM, Erba (CO), 2001.
6. G. Vergani, *100 anni di Mantero e di seta*, FOS Editoria e Comunicazione, 2002
7. www.mantero.it
8. www.museosetacomo.com
9. www.vogue.it

5. IL PARKA

5.1 LA SETA NEL MONDO MILITARE

Il progetto della tesi parte dalla riscoperta della seta come materiale tecnico.

Cercando nei vari ambiti di utilizzo di questo materiale si scopre che in passato era molto sfruttata per le sue ottime performances nel settore militare.

Da qui ha origine il progetto che attua una cross fertilization tra mondo militare e moda.

L'idea di realizzare un parka nasce dalla volontà di recuperare un capo tecnico che ha una memoria storica nel campo militare, riproponendolo in seta innovativa.

La seta è una delle fibre naturali con le più straordinarie caratteristiche meccaniche: estremamente leggera e fine, eppure molto resistente, può dar vita ad armature molto fitte. Grazie a queste proprietà la seta è stata utilizzata fin da epoche lontane per usi militari, dalle vesti da indossare sotto le armature medievali ai giubbotti antiproiettili e ai paracadute della Seconda Guerra Mondiale. Già nel Medioevo venivano prodotte protezioni leggere costruite con strati sovrapposti (fino a 30) di seta e altri tessuti, che riuscivano ad ostacolare la penetrazione delle frecce.¹

Nel 1881 un medico in Arizona, il Dr. Emery Goodfellow, osservando il corpo di un uomo colpito al petto da un'arma da fuoco, constatò che il proiettile, seppur penetrato, era stato rallentato da un fazzoletto di seta ripiegato più volte nella tasca.¹ Questa tesi venne confermata dalla documentazione di molti altri casi in cui la seta aveva attutito i colpi dei proiettili; ad esempio in un altro caso

la carotide di un uomo era stata preservata dal fazzoletto legato al collo. Vennero così sviluppate e prodotte delle vesti antiproiettile in seta per limitare i danni dei colpi da arma da fuoco. Naturalmente la velocità di impatto e la capacità di penetrazione dei proiettili di quel tempo erano molto più basse rispetto a quelle dei proiettili moderni.

L'Arciduca Francesco Ferdinando d'Austria, il 28 giugno del 1914 a Sarajevo, indossava una veste antiproiettile di seta quando fu assassinato: sfortunatamente il proiettile lo raggiunse al collo, una zona non protetta dalla veste.

Le corazze in metallo avevano una capacità protettiva sicuramente migliore; per questo motivo durante la Prima Guerra Mondiale quasi tutti gli eserciti ripresero a produrle. Il loro eccessivo peso però, che poteva raggiungere i 18kg, limitava la capacità di movimento dei soldati e contribuiva a sanguinosi massacri; l'utilizzo venne quindi limitato a selezionati gruppi di assalto e ai soldati che presidiavano postazioni fisse.¹

Negli anni Venti e Trenta negli Stati Uniti l'uso di indumenti protettivi tessili, realizzati con spessi strati di cotone e tela, venne ripreso da molte bande criminali. Erano vesti rudimentali, che comunque riuscivano ad assorbire l'impatto di proiettili sparati da pistole con i calibri più diffusi all'epoca, tra cui anche il famoso cal.45; l'FBI fu costretta a sviluppare pistole più potenti.

Durante la Seconda Guerra Mondiale gran parte degli eserciti erano sforniti di indumenti protettivi, ad eccezione dell'elmetto.

Un passo avanti nello sviluppo della tecnologia costruttiva delle vesti balistiche fu fatto negli anni Cinquanta con l'introduzione

delle fibre sintetiche, e negli anni Sessanta con combinazioni di nuove fibre, pannelli in ceramica e fibra di vetro, fino all'invenzione del Kevlar, tessuto estremamente resistente, che viene utilizzato anche nei giubbotti antiproiettili odierni.

Il kevlar è molto costoso, perciò in alcuni paesi, come la Thailandia, si è tornati ad utilizzare la seta come materiale protettivo. I ricercatori dell'università di Bangkok, cucendo diversi tipi di seta hanno messo a punto un tessuto in grado di fermare proiettili calibro 22 e 38.2.²

L'innovazione dei materiali sta esplorando nuove vie per realizzare la veste antiproiettile ideale, leggera, flessibile ed estremamente resistente: Oltre a nuove fibre sintetiche come la VECTRAN, due volte più forte del KEVLAR e 8/10 volte più resistente dell'acciaio, si studia una fibra naturale simile alla seta, la tela di ragno, dalle prestazioni eccezionali. L'ingegneria genetica è stata in grado di ottenere i componenti chimici della tela di ragno, creando il BIOSTEEL (un pannello di BIOSTEEL è 20 volte più resistente di un equivalente pannello di acciaio).¹

I paracadute, fin dalla loro invenzione alla fine del Settecento e fino alla Seconda Guerra Mondiale, erano realizzati in seta, grazie alle ottime caratteristiche di resistenza e leggerezza delle sue fibre. I filati estremamente fini permettevano di ottenere tessuti molto fitti e aerodinamicamente resistenti.

La migliore era la seta giapponese, che pesava da 42 a 45 g/mq e resisteva circa 650 kg per metro lineare in ordito e 800 kg in trama. La calotta ripiegata occupava poco spazio e poteva restare lungamente e strettamente

piegata e chiusa senza perdere le sue qualità. Durante la Seconda Guerra Mondiale vi era una grande domanda di tessuti di seta per i paracadute, perciò le aziende seriche italiane (ad esempio le Seterie Mantero di Como) si adattarono a produrli, anche perché la crisi aveva contratto il mercato del lusso. Il governo assicurava agevolazioni a queste aziende, soprattutto per quanto riguardava l'approvvigionamento della materia prima che scarseggiava.

Dagli anni Settanta in poi la seta è stata man mano sostituita dal nylon e da altri materiali innovativi.³

5.2 IL PARKA

Il parka è una tipologia di giacca pesante con cappuccio, spesso foderato di pelliccia, che serve a proteggere il volto dalle temperature rigide e dal vento. La parola parka deriva dalla lingua Nenets dei popoli del nord della Russia e significa "pelle di animale".⁵ Gli Inuit Caribou hanno inventato questo indumento, originariamente fatto di pelle di foca o di caribou, per cacciare e andare in Kayak nell'Artico. Le giacche Inuit venivano regolarmente rivestite con olio di pesce per mantenere la loro resistenza all'acqua.³

A differenza dell'anorak, usato anch'esso dai popoli nordici, che originariamente era una giacca pull-over senza apertura frontale con coulisse in vita e ai polsi, il parka è un cappotto lungo fino alle ginocchia, foderato e con cappuccio di pelliccia; chiuso in fondo da una coulisse, sul davanti presenta zip e bottoni.

Il parka è stato ripreso in ambito militare a partire dagli anni Cinquanta, soprattutto



18. Una famiglia di Inuit con parka di pelliccia, 1928⁴



19. Tradizionale parka di pelliccia⁴

dall'esercito americano per alcune spedizioni che richiedevano capi versatili e adatti alle rigide condizioni climatiche.

Sempre negli anni 50, venne utilizzato anche in ambito sportivo durante alcune gare in Alaska. Nel 1954 Refrigiwear progettò un parka per i lavoratori del Meatpacking District, costretti al lavoro in celle frigorifere per il trattamento di carni. Realizzata con tessuti resistenti alle temperature sotto lo zero, la prima collezione aveva il motto: "A modern way to keep warm", ed ebbe molto successo anche in ambito sportivo.⁴

Il parka, capo multitasking per eccellenza, impermeabile come il trench, più sporty del cappotto, è oggi un mix&match amato dai brand della moda, perché raccoglie in sé funzionalità, comodità e stile.

I materiali utilizzati per la sua produzione variano dal nylon, alla lana, alla tela di cotone, ai materiali tecnici, spesso con rifiniture in



20. Lavoratori del Meatpacking District⁴



21. Un parka Refrigiwear, indossato da un lavoratore del Meatpacking District⁴

pelliccia.

Uno dei primi brand a reinterpretare il parka è stato Woolrich (Artic parka e Mountain parka), rivestendo il piumino in Gore-Tex traspirante. Burberry London, Fay e Acquascutum hanno spesso presentato il parka come capo iconico nelle proprie sfilate.⁵

Percorriamo quindi la storia degli storici modelli di parka, che dalle divise militari sono giunti fino a noi attraverso le subculture giovanili.

N3B, "snorkel parka"

Il parka snorkel venne sviluppato negli Stati Uniti durante i primi anni Cinquanta per uso militare, soprattutto per le truppe aeree di stanza in zone estremamente fredde, perché progettato per temperature fino a -50°C .

Originariamente era realizzato con un nylon misto seta verde salvia DuPont, foderato di lana fino alla metà degli anni Settanta, quando l'imbottitura è stata cambiata in ovatta di poliestere, rendendo la giacca più leggera e più calda. Ha guadagnato il nome comune di "Snorkel Parka" in quanto il cappuccio può essere chiuso fino a lasciare solo un piccolo tunnel (o snorkel: respiratore) per guardare fuori.

I produttori originali di questo parka per il governo erano: Skyline, Southern Athletic, Lancer, Greenbrier, Workroom For Designers, Alpha, e Avirex.

In Inghilterra, questo parka è stato molto popolare tra la fine degli anni Settanta e la metà degli anni Novanta, quando il suo basso prezzo e la sua buona qualità lo resero la più comune giacca per i bambini che andavano

pelliccia.

Uno dei primi brand a reinterpretare il parka è stato Woolrich (Artic parka e Mountain parka), rivestendo il piumino in Gore-Tex traspirante. Burberry London, Fay e Acquascutum hanno spesso presentato il parka come capo iconico nelle proprie sfilate.⁵

Percorriamo quindi la storia degli storici modelli di parka, che dalle divise militari sono giunti fino a noi attraverso le subculture giovanili.

N3B, "snorkel parka"

Il parka snorkel venne sviluppato negli Stati Uniti durante i primi anni Cinquanta per uso militare, soprattutto per le truppe aeree di stanza in zone estremamente fredde, perché progettato per temperature fino a -50°C.

Originariamente era realizzato con un nylon misto seta verde salvia DuPont, foderato di lana fino alla metà degli anni Settanta, quando l'imbottitura è stata cambiata in ovatta di poliestere, rendendo la giacca più leggera e più calda. Ha guadagnato il nome comune di "Snorkel Parka" in quanto il cappuccio può essere chiuso fino a lasciare solo un piccolo tunnel (o snorkel: respiratore) per guardare fuori.

I produttori originali di questo parka per il governo erano: Skyline, Southern Athletic, Lancer, Greenbrier, Workroom For Designers, Alpha, e Avirex.

In Inghilterra, questo parka è stato molto popolare tra la fine degli anni Settanta e la metà degli anni Novanta, quando il suo basso prezzo e la sua buona qualità lo resero la più comune giacca per i bambini che andavano



22. Snorkel Parka⁴

a scuola. Divenne così popolare che in molte scuole quasi tutti ne avevano uno; di solito con la fodera arancione.

Alla fine degli anni Ottanta il parka snorkel divenne impopolare e molto fuorimoda, associato alla figura del nerd, fino alla fine degli anni Novanta e i primi Duemila, quando ha cominciato a riacquisire popolarità, soprattutto nella cultura hip hop e indie pop.³

M48, M51 e M65

Il parka M48 è stato il primo della serie dei parka a coda di pesce (o di rondine), creato nel 1948, adottato nel 1949 dall'esercito americano, approvato il 25 luglio del 1950 e prodotto per un solo anno. Era realizzato in rasatello di cotone anti-vento verde militare tonalità 107, caratterizzato da una chiusura lampo



23. Militari del U.S.Army nella guerra di Korea, 1951⁴



24. Parka fishtail indossato da un militare americano⁴



25. Militari del U.S.Army nella guerra di Korea, che insodano dei modelli di parka fishtail⁴

ricoperta sulla sinistra quando abbottonato , tasche anteriori tagliate, e una tasca applicata sulla manica sinistra che serviva per penne e sigarette. Le code sul retro erano lunghe così da poter essere tirate tra le gambe e allacciate sul davanti per contrastare gli spifferi di aria fredda.

Il cappuccio foderato di pelliccia era composto da pile di lana di colore verde militare tonalità 30B. Il modello M48 era molto costoso da produrre e, con lo scoppio della guerra di Korea, fu presto rimpiazzato dal più economico M51.

Il modello M51 era stato prodotto dall'esercito Americano per le rigide condizioni atmosferiche della Guerra di Korea. Il nome indica la M di Militare e il 51, anno in cui è stato creato.⁴

L'M51 era una alternativa più sottile e leggera del M48, realizzata in rasatello di cotone con pelo di lupo sul cappuccio, e venne prodotto

negli Stati Uniti fino al 1956; dopodiché la produzione fu spostata nei territori americani di Berlino fino al 1958. Questa giacca venne poi messa in produzione in Inghilterra e in Canada nel 1963; dopo questa data l'M51 venne aggiornato nel modello M65.

Il parka M65 era ancor più leggero del M51, con pelliccia di lupo sul cappuccio, presto sostituita per renderlo più economico da una pelliccia sintetica bianca. Venne usato durante la guerra del Vietnam (1960-1975).

Il parka nelle subculture giovanili: MOD e grunge

Alla fine degli anni Cinquanta in Inghilterra il parka assume una nuova vita, andando a rappresentare un' intera epoca, uno stile di vita e una dichiarazione di intenti. A Londra i giovani sentono un forte bisogno di cambiamento e



26. Parka modello M-48⁴

di rottura con la generazione dei loro genitori, che si manifesta attraverso l'attrazione verso tutto quello che è nuovo, moderno (da qui Mod, abbreviazione di modernism).⁶

I Mod, il cui motto era "Moving and learning", avevano il proprio stile, la propria musica, il proprio dress-code, il proprio mezzo di trasporto e perfino il proprio linguaggio. Il look molto curato prevedeva abiti sartoriali italiani, giacche strette a tre bottoni, polo Fred Perry, jeans Levis. Ascoltavano la musica black (in particolare il soul, lo ska), la musica beat, il rhythm and blues e sfrecciavano sugli scooter italiani (Vespe e Lambrette), spesso adornati con molte luci e specchietti supplementari per richiamare l'attenzione nelle notti che passavano a ballare nei club notturni.



27. Parka modello M-65⁴



26. Parka modello M-51⁴



28. Mods londinesi⁶



29. Mods con motorini italiani truccati⁶

In una cultura della moda che cambiava settimanalmente, costringendo i mod a tenere il passo con i cambiamenti che riguardavano tutto, dal colore alla larghezza del fondo dei pantaloni e allo stile di scarpe, un solo capo di abbigliamento è riuscito a rimanere una costante durante la vita del Mod. E questo era il Fishtail Parka M51. Di colore verde, lungo, con la coda di rondine e il cappuccio, era usato sopra abiti sartoriali soprattutto per protezione; veniva personalizzato con disegni, toppe e spille: le più comuni erano lo stemma mod (Royal Air Force), quello dei The Who o altri gruppi musicali e la bandiera britannica (Union Jack).⁶

Non si sa esattamente come sia iniziato questo fenomeno; i fattori che l'hanno influenzato possono facilmente essere immaginati: i parka erano economici, caldi, relativamente resistenti all'acqua e perfetti per andare in scooter in quei tempi in cui non si usava il casco, perché si poteva legare il cappuccio di pelliccia intorno al viso. Altro elemento importante per i Mod era che nessun'altro li indossava per strada. Nessuno sa chi sia stato il primo a dar vita



30. Una scena del film "Quadrophenia" del 1973 diretto da Franc Roddam⁶



31. Copertina dell'album "Quadrophenia" degli Who⁶

a questa moda e come si diffuse così velocemente; si può supporre che un piccolo gruppo dei primi mod fosse alla ricerca di un cappotto caldo e che si sia imbattuto nel parka a coda di pesce M51 nei magazzini locali dell'esercito. Vedendo il prezzo, la qualità e i benefici in termini di calore, protezione della



32. Parka indossati dai mods⁶

testa e durabilità, decise che questo era il cappotto giusto da indossare. Questa moda si diffuse velocemente; nel 1964 lo stile Mod era al suo apice e migliaia di mod spuntavano in tutta Londra con la loro uniforme.

Inizialmente questi ragazzi non avevano alcuna velleità politica ma nel 1964, in seguito agli scontri con i Rockers, il parka divenne l'emblema della ribellione e questa valenza fu esaltata nel 1973 sulla celebre copertina del disco *Quadrophenia*, degli Who.⁴

Negli anni Novanta il parka divenne capo icona del nuovo mod style ribelle: il grunge. Alcuni personaggi musicali importanti, quali Kurt Cobain dei Nirvana ed Eddie Vedder dei Pearl Jam, lo indossavano sopra jeans consumati, magliette non orlate e camicie canadesi a quadrettoni.

Nel 2003 torna in auge quando la top model Kate Moss compare in una foto con un giubbotto parka su cui compare la scritta "God Save The Queen", titolo di una famosa canzone dei Sex Pistols. Nel 2008, in una foto scattata per la cover di *Vogue UK*, ha sulla testa appoggiato il cappuccio del parka.⁵

Questo look viene adottato in alcuni servizi fotografici anche dall'attrice Sienna Miller, che al Glastonbury Festival 2004 indossa un parka lungo, abbondante e leggerissimo.

La moda dei parka esplode sulle passerelle e per le strade.⁵



33. Il trend del parka⁵



34. Kate Moss in un servizio fotografico per Vogue, 2003⁵

5.3 PROGETTO DEL CAPO

Il progetto del capospalla parte dalla ripresa di un modello iconico di capo militare: il parka, in particolare il parka M-51.

Prodotto per la guerra di Korea, era un capo semplice ed estremamente versatile, che riparava dalla pioggia e dal vento. Aveva caratteristiche tecniche particolari, come la coda di rondine e le coulisse; ogni dettaglio era pensato per perfezionarne la praticità.

Ampio e diritto, si adattava a qualsiasi fisico e poteva essere indossato sopra vari strati di indumenti.

Era leggero, destrutturato da fodere ed imbottiture presenti nei modelli precedenti.

Le subculture giovanili e poi la moda lo hanno amato proprio per la sua versatilità, per il suo essere un capo neutro, unisex, da indossare sopra qualsiasi cosa.

Il modello base può essere declinato in diverse modalità giocando sulle lunghezze: da quella originale al ginocchio, a quelle a mezza coscia e ai fianchi.

Unisex e taglia unica, il parka diventa così un archetipo, a partire dal quale si possono progettare differenti capi lavorando con i materiali, le stampe ed i dettagli.

Il progetto nasce dall'unione tra tradizione ed innovazione; il modello è stato riproposto in modo letterale dal punto di vista della linea del capo e dei dettagli; l'innovazione sta nel materiale: la seta.

Si crea un forte contrasto tra il modello tecnico e il materiale leggerissimo, impalpabile, quasi trasparente. Il rivestimento con sol gel del

tessuto dà al parka una nuova tecnicità e praticità: così leggero eppure idrorepellente e resistente all'usura.

Il tessuto con cui è realizzato è habutai 100% seta, stampato dalla seteria Mantero.

La stampa a fiori e i suoi colori forti e freschi rimandano al mondo femminile, spezzando l'austerità e la neutralità del capo.

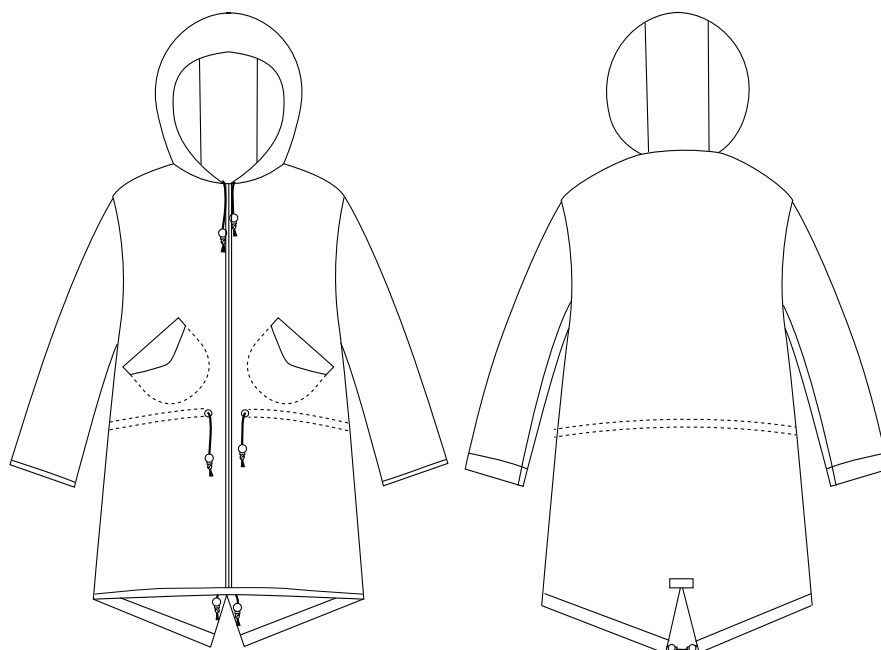
Il modello è oversize, lungo fino al ginocchio, con il cappuccio e la coda di rondine. Sul davanti ha due tasche tagliate ed è chiuso da una cerniera lampo e da bottoni automatici; stretto da coulisse in vita, sull'orlo e sul cappuccio.

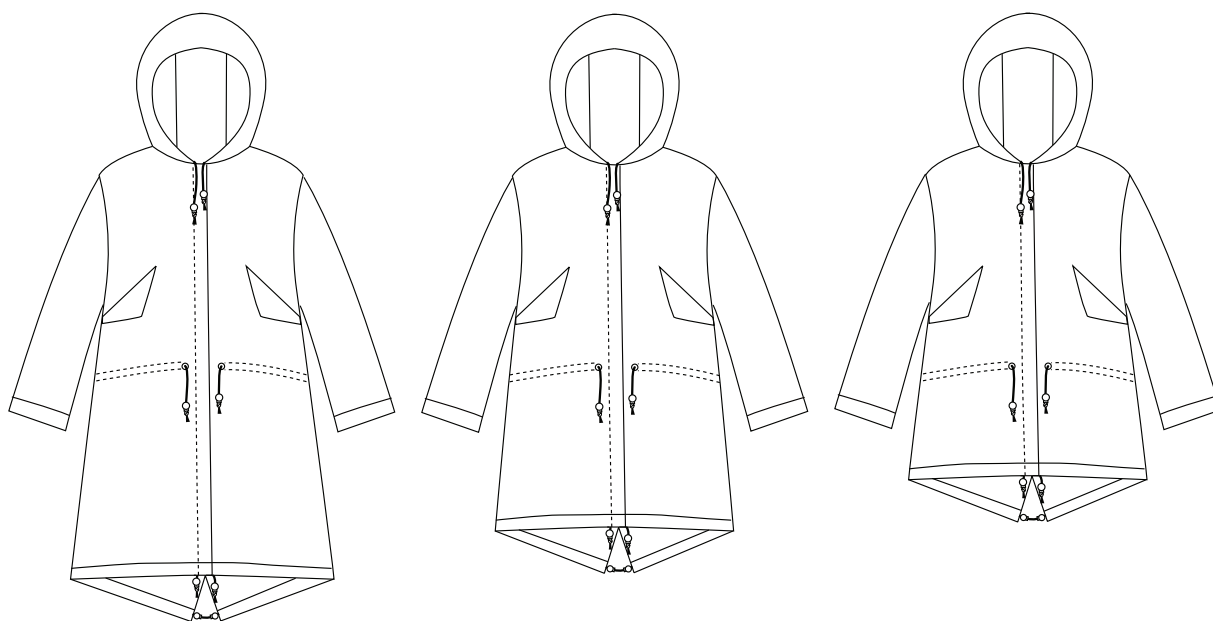
Per rifinire la zip e le cuciture sono stati applicati, per rinforzare, sigillare ed impermeabilizzare, dei nastri in poliuretano, Dream, prodotti dall'azienda Framis.

Al parka si abbina come accessorio un ampio collo, realizzato in leggerissimo crépon di seta .

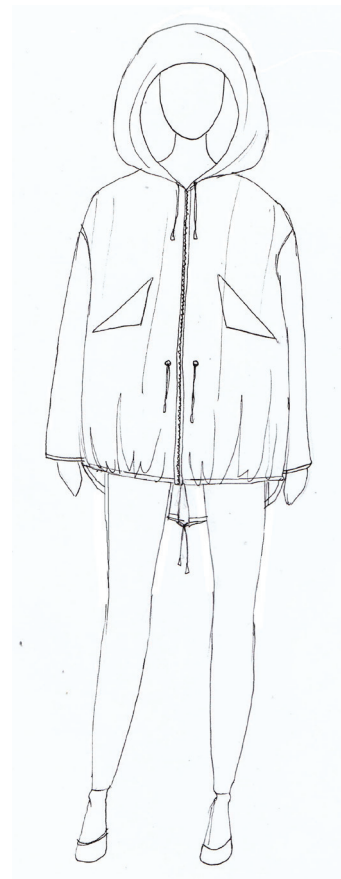
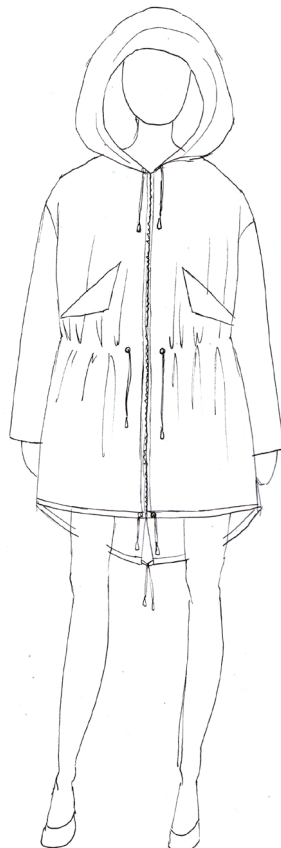


parka M-51





archetipo • oversize • unisex



5.4 BIBLIOGRAFIA

1. www.bellica.it
2. *Seta antiproiettile per le divise di soldati e agenti*, La Repubblica, Roma, 26 giugno 1999
3. www.treccani.it
4. www.fishtailparkas.com
5. www.vogue.com
6. D. Hebdige, *The Meaning of Mod. In Resistance Through Rituals: Youth Subcultures in Post-War Britain*, Londra, 1993.