



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato in Scienze Chimiche

XXIV ciclo

***Preparazione e caratterizzazione
di nanocompositi strutturali
costituiti da poliammide e
carbonio nanostrutturato***

Tesi di dottorato del:
Dott. Giorgio Nasillo

Tutor:
Prof. Eugenio Caponetti

Anni Accademici 2010-2013



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato in Scienze Chimiche

XXIV ciclo - CHIM/02

***Preparazione e caratterizzazione
di nanocompositi strutturali
costituiti da poliammide e
carbonio nanostrutturato***

Tesi di dottorato del:
Dott. Giorgio Nasillo

Tutor:
Prof. Eugenio Caponetti

Coordinatore:
Prof. Paolo Lo Meo

Presentazione e scopo della tesi

L'obiettivo della presente tesi di dottorato è stato la preparazione e la caratterizzazione di nanocompositi a matrice polimerica contenenti forme allotropiche del carbonio nanostrutturato; tali materiali, grazie alle particolari caratteristiche meccaniche e di rinforzo, trovano applicazione nella fabbricazione di speciali dispositivi individuali come guanti, elmetti, corpetti, etc...

Sono state preparate fibre di poliammide (PA) contenenti *carbon black* (CB), nanoplacchette di grafite (GNP) e nanotubi di carbonio (CNT); per questi ultimi sono stati valutati, inoltre, gli effetti delle loro dimensioni e della funzionalizzazione della loro superficie sulle proprietà di rinforzo dei nanocompositi.

Il CB ed i CNT utilizzati sono stati di origine commerciale, mentre le GNP sono state ottenute a partire da grafite intercalata attraverso due tecniche di preparazione differenti.

I materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante indagini morfologiche (Microscopia Elettronica a Scansione e a Trasmissione), strutturali (Risonanza Magnetica Nucleare), e meccaniche (modulo elastico, resistenza a rottura e allungamento a rottura) allo scopo di interconnettere le proprietà su scala micro e su scala macro. Per lo studio di alcune caratteristiche microscopico-strutturali, inoltre, sono state sviluppate delle metodiche di indagine basate sull'utilizzo di tecniche innovative come l'EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) e la SAED (Selected Area Electron Diffraction).

Sebbene in tutti i materiali studiati siano state riscontrate interazioni filler-matrice che ne hanno migliorato le caratteristiche, è stato dimostrato come la filatura delle fibre giochi un particolare ruolo sulle proprietà morfologiche, strutturali e meccaniche dei nanocompositi.

La tesi si suddivide in quattro capitoli il cui contenuto può essere così riassunto:

1. Nel primo capitolo è riportata un'introduzione sui nanocompositi polimerici, con particolare riferimento a quelli contenenti il carbonio nanostrutturato. Per tutti vengono forniti alcuni esempi di preparazione e le applicazioni più significative.
2. Nel secondo capitolo sono fornite le caratteristiche commerciali dei materiali utilizzati ed i dettagli sulle metodologie di preparazione sia delle GNP che dei nanocompositi. Sono riportati, inoltre, i parametri sperimentali delle tecniche di caratterizzazione utilizzate in questa tesi.
3. Nel terzo capitolo sono presentati i risultati ottenuti per ciascun sistema, la correlazione tra le proprietà e le conclusioni intra-sistema. Sono anche riportate le conclusioni inter-sistema che evidenziano i punti di somiglianza e le differenze tra i tre sistemi studiati.
4. Infine, nel quarto capitolo, sono riportate le conclusioni generali riferite ai tre sistemi studiati e correlate agli obiettivi iniziali.

1. Introduzione

1.1 I nanocompositi polimerici

I compositi sono materiali costituiti da diverse fasi separate da un'interfaccia netta e dotate di proprietà chimico-fisiche differenti a livello macroscopico e strutturale.

In un composito si distinguono una matrice, cioè la fase disperdente (normalmente presente in maggiore quantità) e uno o più *filler* (o carica), cioè un materiale che ha lo scopo di migliorare le proprietà della matrice e/o di conferirgliene di nuove. In un composito polimerico la matrice è normalmente un polimero organico termoplastico o termoindurente.

I nanocompositi, in particolare, sono materiali compositi nei quali almeno una delle fasi (normalmente il *filler*) ha almeno una dimensione che rientra nell'ordine di grandezza dei nanometri [1].

Essi, trovando impiego in tantissimi settori (dal packaging a quello biomedico) stanno divenendo i materiali del XXI secolo; la ricerca scientifica, infatti, sta dedicando così tanto spazio allo studio dei nanocompositi che, a partire dalle ultime due decadi, sono state pubblicate circa 18000 pubblicazioni tra lavori e brevetti [2].

E' stato dimostrato che la riduzione dimensionale al di sotto dei 100 nm conferisce ai nanomateriali proprietà profondamente differenti rispetto alle stesse sostanze su scala micro o macro, ad esempio:

- il punto di fusione delle particelle di oro di circa 4 nm si riduce a 700 K rispetto ai 1337 K dell'oro *bulk* [3];
- i cristalli bianchi di ZnO, usati normalmente come pigmenti per vernici, diventano progressivamente incolori al diminuire della loro dimensione fino a diventare completamente trasparenti all'occhio umano al di sotto dei 15 nm [3].

A livello nanometrico le interazioni alle interfacce delle fasi costituenti il materiale diventano molto significative, infatti, l'introduzione di differenti filler nanometrici in matrici polimeriche ha migliorato significativamente le proprietà meccaniche, termiche e dinamico-meccaniche dei materiali ottenuti congiuntamente a quelle reologiche e di processo [4].

Le proprietà di barriera, tra cui l'utilizzo come ritardanti di fiamma, sono alcune tra le più studiate: già a partire dal 1967 alcuni studi hanno dimostrato che l'aggiunta di argilla nanoparticellare riduce del 63% l'infiammabilità del nylon-6 [5].

Piccole quantità di montmorillonite modificata organicamente all'interno di polimide riducono la permeabilità del nanocomposito a diversi gas, tra i quali O₂, He, CO₂ e vapori di acetato d'etile [6].

E' stato dimostrato come la presenza di un filler nanoparticellare abbia effetti significativi nelle proprietà ottiche di diversi nanocompositi: disperdendo particelle monostrato di argilla in matrici

polimeriche si riesce ad ottenere nanocompositi otticamente trasparenti nella regione del visibile e notevole riduzione della trasmittanza nella regione dell'UV [7].

Alcuni studi hanno dimostrato che aggiunte fino al 5% in peso di montmorillonite a poliuretano non riducono significativamente la trasmittanza della luce. Tale fenomeno può essere attribuito al fatto che, essendo le nanoparticelle di argilla più piccole della lunghezza d'onda della luce visibile, non diffondono i raggi in maniera significativa (Figura 1.1) [8].

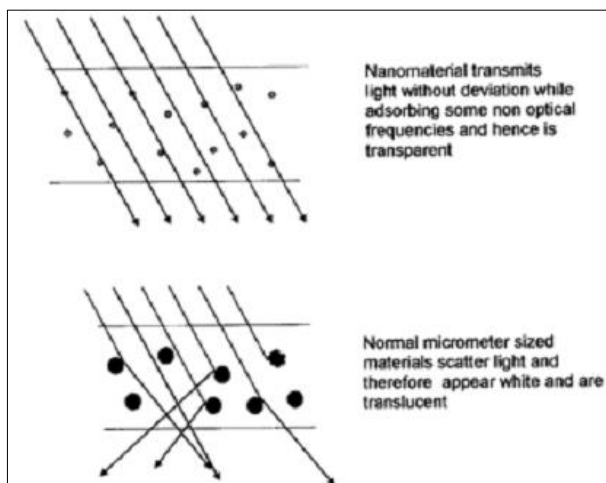


Fig. 1.1: propagazione della luce all'interno di una nanocomposito con differenti dimensioni del filler [9].

E' stato anche dimostrato che, in sistemi montmorillonite/polivinilalcol (MMT/PVA), la presenza del filler migliora significativamente le proprietà termiche e meccaniche rispetto al solo PVA [10].

I filler ad oggi studiati ed utilizzati nella produzione dei nanocompositi polimerici sono stati tantissimi e spaziano dagli ossidi alle nanoparticelle di argento, dai composti carboniosi alle argille. Uno dei parametri da valutare nella scelta di un filler è il rapporto area superficiale (A)/volume (V) [11]. Un diagramma A/V vs aspetto (a , espresso come il rapporto tra la lunghezza (l) ed il diametro (d)) è riportato in Figura 1.2.

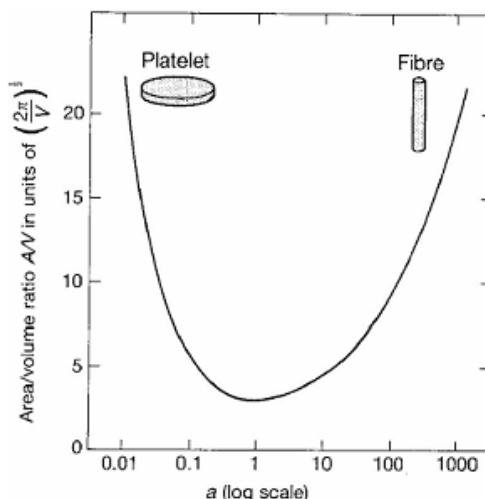


Fig. 1.2: grafico area superficiale/volume vs aspetto (lunghezza/diametro) per particelle cilindriche

Dato che l'*optimum* si verifica per $a \gg 1$ e per $a \ll 1$, spesso si suole distinguere i filler cilindrici in *nanotubi* e *nanoplacchette*.

In Tabella 1.1 è riportata una lista di alcuni filler utilizzati nella produzione di nanocompositi polimerici: la cospicua presenza di materiali naturali trova spiegazione nel fatto che essi sono facilmente disponibili, hanno costi contenuti ed i processi di intercalazione in matrici polimeriche sono studiati da lungo tempo.

Tab. 1.1: alcuni materiali utilizzati come fillers in nanocompositi polimerici

Chemical nature	Examples
Element	Graphite
Metal chalcogenides	$(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$, MoS_2
Carbon oxide	Graphite oxide
Metal phosphate	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$
Clays and layered silicates	Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, fluorohectorite, vermiculite, kaolinite, magadiite.
Layered double hydroxides	$\text{M}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; M = Mg, Zn

Molti nanocompositi polimerici sono di ispirazione bio-naturale; la madreperla è un bio-nanocomposito costituito per il 95% da aragonite (un carbonato calcico molto fragile) e per il restante 5% da "conchiolina", un biopolimero molto flessibile ed elastico; la resistenza della madreperla (centinaia di volte maggiore di quella del nylon) è dovuta principalmente alla sua struttura: come è possibile notare nella micrografia di Figura 1.3, milioni di placchette ceramiche sono impilate le une sulle altre e tenute insieme da sottilissimi strati di biopolimero.

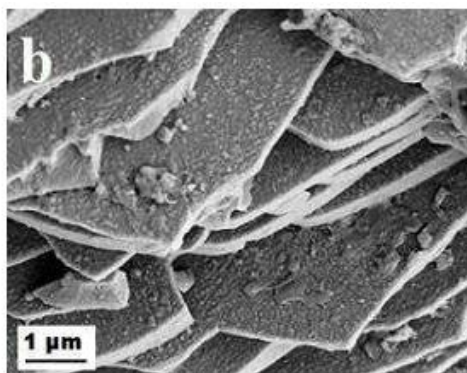


Fig. 1.3: micrografia SEM della madreperla

L'*imogolite*, costituita da cilindri cavi con un diametro esterno di circa 2 nm e lunghezza di pochi micrometri, è un alluminosilicato naturale presente nei suoli vulcanici contenente principalmente alluminio, silicio ed ossigeno, secondo la formula $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ (Figura 1.4) [12].

L'imogolite è diventata un filler molto usato nella produzione di nanocompositi polimerici a scopo di rinforzo anche grazie al fatto che può essere sintetizzata in diversi modi così come riportato in letteratura [13].

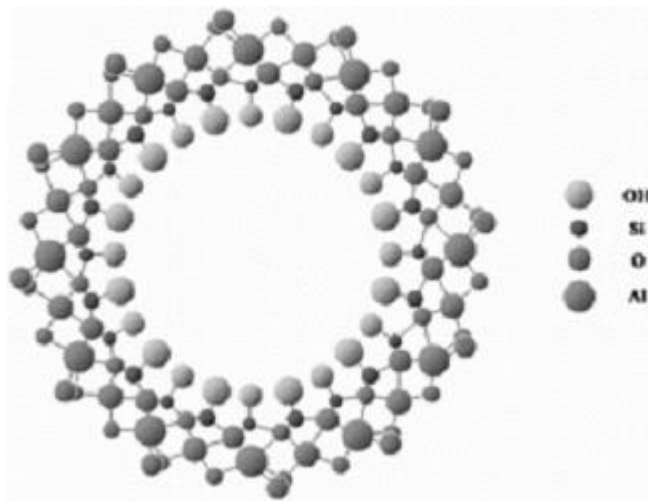


Fig. 1.4: struttura chimica dell'imogolite

Altri esempi di filler in nanocompositi polimerici sono diversi ossidi, quali ad esempio ZnO, Mg(OH)₂, CaCO₃, Fe₂O₃. Quando sono usati come agenti polimerizzanti all'interno di gomme nitriliche, poliuretani o resine epossidiche, conferiscono eccellenti proprietà meccaniche e dinamico-meccaniche [14]-[16].

Recenti studi riportano significativi risultati ottenuti studiando nanocompositi polimerici costituiti da polistirene e fosfato di calcio nanoparticellare [17].

Spesso la preparazione dei nanocompositi polimerici risulta critica a causa della natura idrofoba del polimero rispetto a quella idrofila di molte tipologie di filler.

Il requisito fondamentale affinché vi sia un'efficace dispersione del filler all'interno della matrice polimerica risiede nel cosiddetto "principio della massima nanoeterogeneità": le particelle di filler devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo che la natura eterogenea del materiale si evidenzia soltanto per campionamenti su scala nanometrica.

Spesso, per migliorare la compatibilità tra la matrice ed il filler (e quindi aumentare l'efficacia del miscelamento tra le due fasi), si attua una funzionalizzazione della superficie dei filler prima della produzione del materiale nanocomposito. Ad esempio, per favorire il processo di esfoliazione di filler lamellari come le argille, è possibile funzionalizzarle con sali di ammonio contenenti lunghe catene alchiliche [18].

La preparazione di un nanocomposito può essere realizzata secondo tre principali metodologie (in letteratura, infatti, sono riportati diversi altri metodi [19], [20]): polimerizzazione *in situ*, aggiunta del filler alla soluzione polimerica ed aggiunta diretta del filler nel polimero fuso (Figura 1.5).

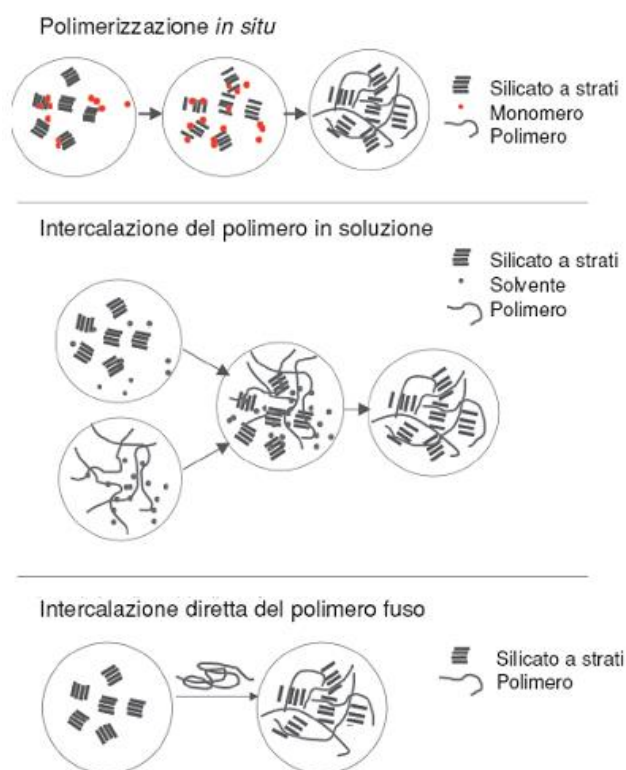


Fig. 1.5: schema delle principali tecniche di preparazione dei materiali nanocompositi

Nella polimerizzazione *in situ* in un primo tempo il monomero ed il filler sono miscelati insieme e successivamente è avviata la polimerizzazione [21].

Nel metodo di aggiunta alla soluzione polimerica il filler, il polimero e un solvente sono miscelati insieme; successivamente il solvente è fatto evaporare ottenendo il nanocomposito polimerico, normalmente sotto forma di film sottile [2].

Infine, il metodo di aggiunta diretta nel polimero fuso prevede che il polimero ed il filler siano introdotti in un estrusore e miscelati; terminata la procedura, il nanocomposito polimerico è estruso dalla macchina secondo la forma voluta, tipicamente in *pellet* o in fibre [2].

Per quanto riguarda le applicazioni dei nanocompositi a matrice polimerica esse spaziano dal packaging all'industria sportiva ed alla realizzazioni di celle a combustibile, dal settore automobilistico a quello biomedico [2].

Come anticipato, la capacità delle nanoargille di ridurre la diffusione di alcuni gas ne fa un valido elemento nella realizzazione di bottiglie per l'acqua minerale, di sacche per contenere e trasportare sangue, o, ancora, di film sottili per la conservazione dei cibi [22].

Anche l'industria dello sport fa ampio uso di nanocompositi polimerici: il nanocomposito argilla/gomma del rivestimento delle palle da tennis messo a punto dalla Wilson assicura il mantenimento della pressione interna per un tempo maggiore rispetto alle comuni palline [2]; la stessa tecnologia la si sta sperimentando anche sui palloni da calcio e sui pneumatici da bicicletta [23]. Le celle a combustibile migliorano notevolmente le loro prestazioni grazie all'incorporazione di nanomateriali: le membrane costituite da nanoparticelle di silice sulfonata e polibenzimidazolo sono attualmente usate per la conduzione protonica e risultano essere superiori in termini di conduttività alle omologhe costituite da solo polimero [24]-[26].

Nel settore *automotive* i nanocompositi polimerici trovano ampio impiego nella realizzazione di pneumatici più leggeri e più resistenti all'abrasione [23] e di pezzi di rivestimento più leggeri in aeroplani o autovetture.

L'argento nanoparticellare è da qualche anno impiegato in campo bio-medico per il miglioramento delle proprietà antibatteriche di speciali dispositivi chirurgici [2].

1.2 I nanocompositi polimerici con carbonio nanostrutturato

Il carbonio nanostrutturato ha da sempre attirato l'attenzione dei ricercatori di diversi settori grazie alle sue particolari proprietà [27]–[33]. Finora sono stati pubblicati oltre 60.000 lavori che includono nel titolo le parole “nanotubi di carbonio” o “grafene” ed il numero è destinato ad aumentare nei prossimi anni.

Come illustrato in Figura 1.6, le nanoparticelle di carbonio nanostrutturato possono essere distinte in tre categorie in base alle loro caratteristiche dimensionali:

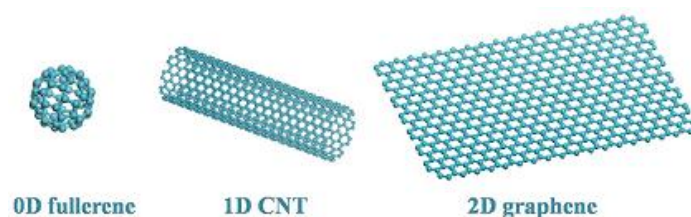


Fig. 1.6: illustrazione dei composti carboniosi divisi in categorie

Alla prima categoria (0D) appartengono i fullereni ed il *carbon black* che sono considerati 0-dimensionali a causa della loro simmetria sferica [28], [34]; la categoria 1D può essere rappresentata dai nanotubi di carbonio, caratteristici per il loro grande rapporto lunghezza/diametro [13] [35]; infine alla categoria 2D appartengono i grafeni e le nanoplacchette di grafene costituiti rispettivamente da un solo foglio e da pochi fogli di atomi di carbonio.

Le proprietà dei composti carboniosi dipendono soprattutto dalla coniugazione π a lungo raggio derivante dalla loro particolare struttura [36], [37]; tali proprietà trovano applicazione in dispositivi elettrochimici e sistemi per l'immagazzinamento di idrogeno [38].

Il primo nanocomposito polimerico che ha impiegato il carbonio nanostrutturato come filler (in particolare i CNT) risale al 1994 ad opera di Ajayan [36].

Wang ha dimostrato come l'aggiunta di fullereni, CB e CNT a diversi polimeri abbia coniugato le proprietà dei filler con quelle delle matrici generando dei materiali dalle caratteristiche uniche soprattutto da un punto di vista meccanico, elettrico, magnetico ed ottico [39].

In letteratura sono riportati diversi studi sui sistemi CNT-polipropilene in cui si evidenzia come il rilascio di calore del nanocomposito sia di gran lunga inferiore rispetto al solo polimero sebbene la quantità di filler introdotto sia molto piccola [40].

Sengupta ha studiato approfonditamente le proprietà meccaniche ed elettriche della grafite come rinforzo in nanocompositi polimerici [41].

Inoltre, l'*elettrospinning* dei materiali carboniosi unitamente alla matrice polimerica e l'ottenimento quindi delle fibre sottili qualche micron, ha dato grande impulso all'industria tessile per la produzione di capi d'abbigliamento rinforzati per uso militare [38].

In questa tesi sono stati presi in considerazione tre tipologie differenti di materiali carboniosi nanometrici (rispettivamente *carbon black*, nanoplacchette di grafite e nanotubi di carbonio) dei quali sono riassunte di seguito le principali caratteristiche ed applicazioni.

Il *carbon black* (CB) è un prodotto della combustione incompleta di prodotti petroliferi pesanti quali catrame di carbon fossile, catrame ottenuto dal cracking dell'etilene o da grassi ed oli vegetali; è considerato una forma di particolato carbonioso ad alto rapporto superficie/volume ma non è assimilabile alla fuliggine per il maggiore rapporto superficie/volume e per il trascurabile e non biodisponibile contenuto di idrocarburi policiclici aromatici (PAH).

Circa il 70% del CB è utilizzato nell'industria della gomma soprattutto nel campo automobilistico: nei pneumatici, il CB, dissipa molto bene il calore riducendo quindi il danno termico ed aumentandone la durata.

In particolare, mentre una gomma vulcanizzata di stirene-butadiene ha una tensione a rottura di non più di 2.5 MPa e praticamente nessuna resistenza all'abrasione, l'aggiunta del 50% in peso di CB migliora le proprietà di centinaia di volte.

Inoltre, nanoparticelle di CB sono impiegate come materiale radar/UV assorbente in manufatti esposti a tali radiazioni o come pigmento in vernici ed inchiostri.

Uno dei grandi limiti nell'impiego del CB è rappresentato dalla sua potenziale cancerogenicità; è classificato nel gruppo 2B dei materiali cancerogeni secondo la classificazione dell'*Environmental Protection Agency*, EPA, che recita "*probabile cancerogeno per l'uomo con evidenza sufficiente di cancerogenicità in studi su animali ed evidenza inadeguata o assenza di dati in studi sull'uomo*".

Il grafene è una delle forme allotropiche del carbonio elementare, costituito da un singolo piano di atomi di carbonio organizzati in una struttura a nido d'ape bidimensionale [42], ed ha mostrato una serie di interessanti proprietà, tanto da candidarsi come nuovo materiale per lo sviluppo di nuove applicazioni e nell'industria dei materiali nanocompositi [42]-[45].

Prima di proseguire è doveroso ricordare le rilevanti proprietà elettriche che candidano il grafene come un eccellente successore al silicio per applicazioni elettroniche [46] ma anche un validissimo materiale per i dispositivi di immagazzinamento di energia [47] e nella preparazione di nanocompositi [48]-[50].

La preparazione del grafene può essere condotta attraverso diversi metodi, che includono la scissione micromeccanica [51], la deposizione chimica da vapore [51] e la riduzione chimica dell'ossido di grafene [52]–[54].

In maniera del tutto simile ai CNT anche il grafene tende a formare agglomerati irreversibili a causa delle forti interazioni π - π [55]; inoltre, la sua natura idrofobica rende particolarmente difficile la dispersione in solventi o polimeri [28]. Per ovviare a questi problemi, così come i nanotubi, il grafene viene funzionalizzato in maniera covalente e non-covalente [56]–[58].

Poiché tuttavia la sua preparazione non è di facile realizzazione, in questa tesi sono state preparate le nanoplacchette di grafite (*graphite nanoplatelets*, GNP). Le GNP sono diventate un materiale molto studiato in quanto possiedono proprietà molto simili a quelle dei grafeni essendo, però, più facilmente ottenibili e più economiche [59].

La preparazione delle GNP avviene a partire da materiali come la grafite o la grafite intercalata ed attraverso l'esfoliazione in fase liquida o l'espansione termica. Nel primo processo la grafite è posta in un solvente opportuno (composti organici, liquidi ionici o soluzioni micellari) ed agitata ad ultrasuoni per un tempo sufficientemente lungo affinché si separino i piani di grafene e si formino le GNP [60]–[62].

Il secondo metodo, invece, prevede l'utilizzo di grafite intercalata che, riscaldata ad elevate temperature in un tempo breve, subisce uno shock termico tale da provocare la decomposizione delle sostanze intercalate e la successiva espansione della grafite. Un blando e rapido trattamento in un bagno ad ultrasuoni favorisce, nella parte finale del trattamento, la separazione delle GNP [63], [64].

Il terzo filler usato in questa tesi è rappresentato dai nanotubi di carbonio che sono dei cilindri di carbonio e caratterizzati da un elevato rapporto lunghezza/diametro (Figura 1.7). I CNT a parete singola (SWCNT) sono costituiti da un solo foglio di atomi di carbonio ripiegato su se stesso e hanno il diametro compreso tra 0.4 e 3 nm [65], [66]; i CNT a parete multipla (MWCNT) sono costituiti da più cilindri concentrici distanziati tra di loro circa 3-4 Å e hanno diametri che variano tra 2 e 100 nm [32], [65], [67], [68].

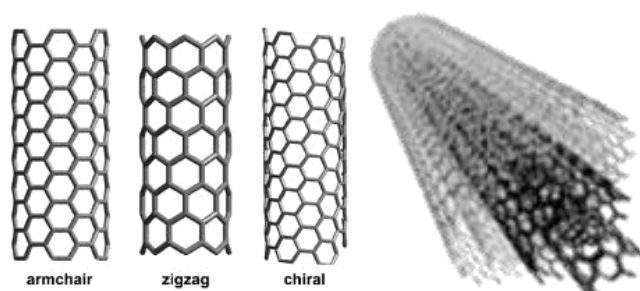


Fig. 1.7: strutture di CNT a parete singola (a sinistra) e rappresentazione di un CNT a parete multipla (a destra).

I CNT possono essere prodotti tramite scarica ad arco [65], ablazione laser [69] e deposizione chimica da vapore (CVD) [70]; quest'ultima rappresenta la metodica più promettente in termini di rapporto qualità/costo.

I CNT hanno proprietà elettroniche singolari, mostrano superconduttività o semiconduttività a seconda della chiralità e soprattutto sono tra i materiali più duri e resistenti che esistano in natura. Possono raggiungere allungamenti fino al 20-30% del valore iniziale e, grazie anche all'elevatissima rigidità, possiedono una resistenza a trazione lungo l'asse principale circa cento volte maggiore rispetto all'acciaio [71], [72]. Nello stesso tempo i CNT sono estremamente flessibili, sopportano forti angoli di piegatura incamerando un'elevata energia elastica, senza riportare modificazioni permanenti [73].

Sebbene le proprietà meccaniche dei MWCNT siano inferiori rispetto a quelle dei SWCNT, sono migliori rispetto a materiali simili, quali ad esempio le fibre di carbonio convenzionali. Di contro, i piccoli diametri dei SWCNT tendono ad aggregarsi e formare agglomerati molto densi e robusti.

Una buona dispersione di CNT in solventi organici e polimeri è ancora una sfida apertissima per i ricercatori [74] che hanno messo a punto pre-trattamenti chimici con ammine, silani, o aggiunte di disperdenti [75], [76].

Un altro modo per migliorare la dispersione dei CNT nella matrice è rappresentato dalla funzionalizzazione della loro superficie con metodi covalenti e non-covalenti [55]. La prima è considerata una funzionalizzazione "chimica" dei difetti ed assicura forti e stabili legami dei gruppi funzionali con la superficie dei CNT [77], mentre la seconda è di particolare importanza perché, facendo uso di *soft matter* come tensioattivi, oligomeri o biomolecole, mantiene inalterata la struttura dei CNT [39], [78], [79]. In letteratura sono riportati moltissimi processi che utilizzano acidi minerali come H_2SO_4 e HNO_3 [80] o liquidi ionici [81] secondo lo schema di Figura. 1.8

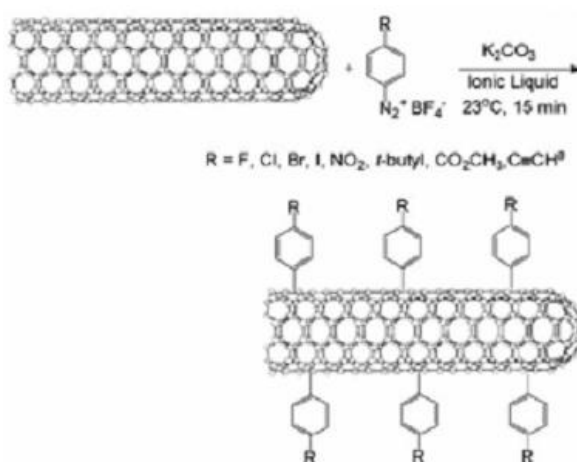


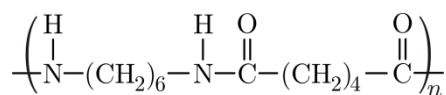
Fig. 1.8: funzionalizzazione di CNT

La scelta dei MWCNT utilizzati in questa tesi è stata basata sia sulle loro interessanti proprietà meccaniche che sul loro costo notevolmente inferiore rispetto agli omologhi a parete singola. Immaginando una produzione industriale su larga scala del nanocomposito, il costo del filler è un fattore molto importante da tenere in considerazione.

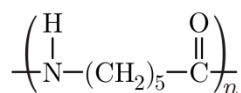
La matrice polimerica per tutti i nanocompositi preparati e studiati in questa tesi è costituita da poliammide-6.

Le poliammidi (PA) sono macromolecole termoplastiche caratterizzate dal gruppo ammidico CO-NH, da cui dipendono molte delle loro proprietà. Le poliammidi possono essere sintetizzate tramite polimerizzazione per condensazione di un acido dicarbossilico e di una diammina oppure tramite polimerizzazione per apertura d'anello di un lattame.

Alle poliammidi appartengono due tipi di materiali: il *nylon* (poliammidi alifatiche e semiaromatiche) e le *aramidi* (poliammidi aromatiche come il *Kevlar* ed il *Nomex*).



Nylon 66



Nylon 6

Figura 1.9: formula di struttura di due poliammidi: il nylon 66 (in alto) ed il nylon 6 (in basso).

La poliammide-6 (conosciuta anche come PA6, o Nylon 6 o poli-ε-caproammide e la cui struttura è riportata in Figura 1.9) è un polimero semicristallino nel quale i cristalliti sono circondati dalla matrice amorfa [82]. All'interno delle macromolecole di PA6 è possibile distinguere due fasi cristalline, α e γ, la cui rappresentazione schematica è riportata in Figura 1.10.

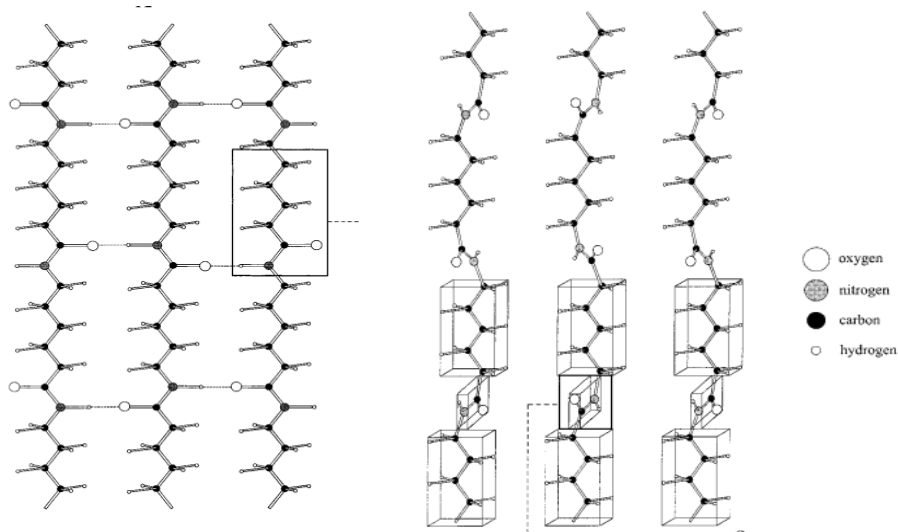


Figura 1.10: rappresentazione schematica delle fasi α (a sinistra) e γ (a destra) della PA6

Nella fase α i legami a idrogeno sono formati tra catene di polimero antiparallele, mentre in quella γ sono formati tra catene parallele. In quest'ultima fase, però, affinché si formino quanti più legami a idrogeno possibili, il gruppo ammidico subisce una torsione così da non trovarsi più parallelo al piano formato dai gruppi CH_2 . A conseguenza di ciò, la fase cristallina α è termodinamicamente più stabile rispetto a quella γ .

Nella PA6 i numerosi legami a idrogeno intra- e inter-molecolari danno origine a grandi forze di coesione che, unitamente alla regolarità delle catene, portano a notevoli percentuali di cristallinità del polimero. Ciò conferisce al materiale ottime caratteristiche meccaniche e di rinforzo quali: elevato modulo elastico, malleabilità, durezza e resistenza all'abrasione. I gruppi ammidici, oltre a rendere le poliammidi piuttosto igroscopiche (le molecole d'acqua assorbite agiscono da plastificante, aumentandone la tenacità), migliorano notevolmente anche la resistenza all'urto del materiale.

La PA, inoltre, non è infiammabile e non solubile in quasi tutti i solventi, negli oli, nei grassi, nelle soluzioni saline, alcaline e acide se di moderata concentrazione. Dato il carattere termoplastico si presta a lavorazioni come lo stampaggio per iniezione, il soffiaggio, e soprattutto la filatura.

La scelta della poliammide-6 per questo lavoro di tesi è motivata principalmente da due fattori: le peculiari caratteristiche del materiale e l'approfondita conoscenza delle sue proprietà.

Recenti studi [83] hanno confrontato le caratteristiche di una serie di nanocompositi costituiti da diversi polimeri (poliammide-6, polistirene e etilene-vinil acetato) e nanotubi di carbonio a parete multipla. I risultati hanno evidenziato che le caratteristiche meccaniche migliori (in particolare modulo elastico ed il carico di rottura) sono riscontrabili nel nanocomposito la cui matrice era la poliammide, sebbene l'aggiunta di CNT aumenti le prestazioni di tutti i compositi rispetto ai singoli polimeri.

Altri studi hanno dimostrato che, stirando le fibre di polipropilene contenenti nanotubi di carbonio a parete singola, si verifica un'orientazione dei filler lungo la direzione dello stiro [84].

Secondo quanto già studiato per la poliammide-12, i nanofiller carboniosi agiscono da siti di eteronucleazione per la cristallizzazione sebbene non migliorino significativamente le proprietà meccaniche e di rinforzo del polimero in questione [85].

L'obiettivo di questo lavoro di tesi, cioè preparare tre nanocompositi a base di poliammide-6 e di filarli per ottenere delle fibre, deriva dalla volontà di orientare i filler (CNT a parete multipla, *carbon black* e nanoplacchette di grafene) lungo la direzione dello stiramento in modo da aumentare e migliorare le caratteristiche meccaniche e di rinforzo di questi materiali che trovano impiego nella produzione di speciali dispositivi individuali come giubbotti militari [86], [87].

2. Parte Sperimentale

2.1 Materiali e metodologie di preparazione

2.1.1 La matrice polimerica

Per questo lavoro è stata utilizzata la poliammide-6 commercializzata dalla Radici Group con il nome *Radilon S* avente densità di 1.13 g/cm³ ed una viscosità intrinseca di 1.5 dL/g a 30 °C in acido formico all'80%_{v/v}.

2.1.2 I filler commerciali (CB e CNT)

Il *carbon black* utilizzato (Cabot Corp) ha una purezza superiore al 99% ed una densità compresa tra 1.7 ed 1.9 g/cm³ secondo quanto dichiarato dalla casa produttrice.

I CNT utilizzati in questa tesi per la preparazione dei nanocompositi sono stati di 5 tipologie differenti, le cui sigle e caratteristiche sono riassunte in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: le tipologie di CNT utilizzate nella preparazione dei nanocompositi con PA.

Sigla	Descrizione	Casa Produttrice	Caratteristiche
Large	MW-CNT corti con diametro grande	Sigma - Aldrich (USA)	Diametro esterno: > 150 nm Lunghezza: 5 - 10 µm
Thin	MW-CNT lunghi con diametro piccolo	Cheap tubes (USA)	Diametro esterno: > 50 nm Lunghezza: 10 - 20 µm
Thin-OH	MW-CNT thin funzionalizzati con gruppi OH	Cheap tubes (USA)	Diametro esterno: > 50 nm Lunghezza: 10 - 20 µm Percentuale di funzion.: 0.5 - 1% w/w
Thin-COOH	MW-CNT thin funzionalizzati con gruppi COOH	Cheap tubes (USA)	Diametro esterno: > 50 nm Lunghezza: 10 - 20 µm Percentuale di funzion.: 0.5 - 1% w/w
Ultra-thin	MW-CNT molto lunghi con diametro piccolo	Politecnico di Milano	Diametro esterno: < 20 nm Lunghezza: 20 - 30 µm

I sistemi CB-poliammide e CNT-poliammide oggetto di questa tesi sono stati preparati e studiati in collaborazione col Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale e dei Materiali (DICAAM) dell'Università di Palermo.

2.1.3 La preparazione delle GNP

In uno studio svolto in collaborazione col Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Tor Vergata (Roma) sono state ottenute GNP con un numero ridotto di *layers* attraverso un processo di *unzipping* (apertura a cerniera) di nanotubi di carbonio. Lo studio ha portato a significativi risultati che sono stati pubblicati [88] ma, valutati i costi ed i tempi di produzione, si è preferito mettere a punto metodi alternativi e più economici per la produzione delle GNP.

Le nanoplacchette sono state preparate secondo due metodiche il cui prodotto di partenza, per entrambe, sono stati i *Graphite Intercalation Compounds* (GIC); le metodiche sono state messe a punto in collaborazione col Dipartimento di Ingegneria Astronautica, Elettrica ed Energetica e col Centro Ricerca sulle Nanotecnologie applicate all'Ingegneria, entrambi dell'Università "Sapienza" di Roma, mentre la realizzazione dei nanocompositi e gli studi correlati sono stati realizzati in collaborazione col Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Palermo.

I GIC (Asbury Carbons, cod. 1721) possiedono le seguenti caratteristiche così come dichiarato dalla casa produttrice: umidità residua 0.92%, purezza 99.1%, contenuto di zolfo 3.508%, pH 4.93 e coefficiente di espansione 1:290.

La prima delle due preparazioni delle GNP, definita *sintesi termica*, ha previsto l'espansione a 1150 °C dei GIC in muffola per circa 5 secondi e successiva agitazione in bagno ad ultrasuoni in acetone per 15 minuti delle GNP ottenute [89]–[91].

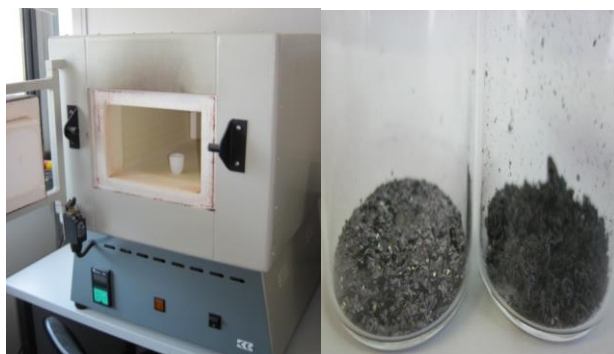


Fig. 2.1: la muffola usata per l'espansione dei GIC (a sinistra) ed il campione prima e dopo il trattamento (a destra)

Nella seconda preparativa (definita *sintesi MW*) sono state utilizzate le microonde per l'espansione e per l'esfoliazione dei GIC. Tale procedura è stata messa a punto in linea con quelle che sono i recenti studi [63] visto che l'uso delle microonde abbatte i costi del processo di produzione delle GNP e contestualmente riduce il rischio per l'operatore durante il processo stesso.

L'esfoliazione tramite microonde è avvenuta alla potenza di 800 W per 5 minuti all'interno di un fornetto opportunamente modificato (Figura 2.2). Al termine dell'espansione una porzione di GNP ottenuti è stata sottoposta per la seconda volta allo stesso trattamento.



Fig. 2.2: il fornetto a microonde usato per l'espansione dei GIC (a sinistra) ed il campione prima e dopo il trattamento (a destra)

2.1.4 La preparazione dei nanocompositi

Tutti i nanocompositi sono stati preparati aggiungendo il 3%_{w/w} di filler alla poliammide in *pellets*; tale percentuale rappresenta un buon compromesso tra incremento delle proprietà di rinforzo del nanocomposito e disperdibilità del filler [83].

Il miscelamento è avvenuto a 240 °C in un mixer *Brabender* a 50 rpm per 5 minuti.

Questo tipo di miscelatore è costituito da una camera di miscelazione riscaldata nella quale due viti controrotanti garantiscono la miscelazione del filler nel polimero. La presenza di una termocoppia consente di monitorare la temperatura all'interno della camera di miscelazione.

I compositi ottenuti sono stati raffreddati a temperatura ambiente, ridotti in piccoli pezzi ed introdotti in un estrusore operante a 240 °C con una velocità di estrusione costante di 5 mm al minuto. Al termine di tale processo le fibre ottenute (di circa 300 micron di diametro) sono state stirate ad un rapporto di stiro (Dr , espresso come lunghezza finale su lunghezza iniziale) di circa 5. Le fibre ottenute possiedono un diametro dell'ordine di 100-200 micron. I rapporti di stiro da questo momento saranno contrassegnati con Dr_{min} per il campione non stirato e Dr_{max} per quello più stirato. E' da sottolineare come il rapporto di stiro raggiungibile nelle fibre non è stato superiore a 5 in quanto, oltre tale valore, si verificano notevoli difficoltà nei processi di filatura ed analisi meccanica dei nanocompositi.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

2.2.1 La Microscopia Elettronica a Trasmissione

Le misure TEM sono state eseguite al fine di studiare i filler da punto di vista morfologico, per valutare eventuali modifiche strutturali e la loro dispersione in seguito dell'introduzione nella matrice polimerica.

Per l'osservazione dei campioni al microscopio elettronico, tutti i *fillers* sono stati dispersi in toluene e posti in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti; una goccia di ciascuna sospensione è stata deposta in griglia di rame da 3 mm *holey carbon coated* (Taab).

Le fibre, stirate e non, sono state inglobate in resina epossidica bicomponente (Bueler, Epoxycure) e curate a 55 °C per 6 ore in fornello (Taab, MKII). Successivamente i campioni sono stati sezionati con ultra-crio-microtomo (Leica EM UC6) fornito di lama di diamante (Microstar, 3 mm) ad uno spessore di circa 100 nm. Le *slices* ottenute (Figura 2.3) sono state deposte su griglie di rame da 3 mm *lacey carbon coated*.

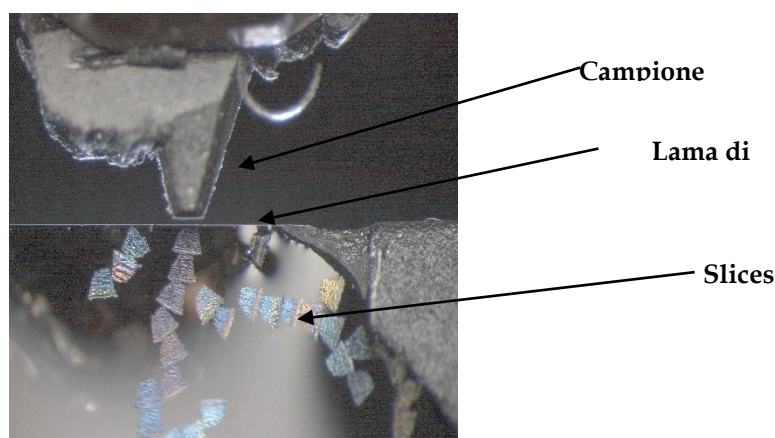


Fig. 2.3: particolare del taglio all'ultra-microtomo

La preparativa del campione e le indagini TEM sono state condotte presso il Centro Grandi Apparecchiature-UniNetLab dell'Università di Palermo con il Microscopio Elettronico a Trasmissione *Jeol* modello *JEMS-2100* operante a 200 KV corredato di rivelatore EDS (*Oxford Mod. 6498*).

2.2.2 La Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

La scelta dell'NMR a stato solido come tecnica di caratterizzazione dei nanocompositi è ricaduta principalmente sulla possibilità di investigare, su scala microscopica, le interazioni filler-matrice e le conseguenti modifiche dinamico-molecolari sia prima che dopo il processo di stiramento dei materiali.

Le misure NMR sono state condotte presso il Centro Grandi Apparecchiature-UniNetLab dell'Università di Palermo a temperatura ambiente con uno spettrometro *Bruker* modello *Avance II 400 MHz* (9.4 T) operante a 100.63 MHz per il ^{13}C con una velocità di rotazione pari a 13 kHz per 1024 scansioni, un tempo di contatto di 1.5 μs ed un *delay time* di 2 s. L'ottimizzazione della condizione di Hartmann-Hahn [92] per tutti i campioni è stata ottenuta utilizzando un campione di adamantano. Tutti i campioni sono stati posti in rotori di zirconia da 4 mm muniti di tappi KEL-F e riempiti di silice per evitare disomogeneità.

I valori di $T1\rho\text{H}$ e $T1\rho\text{C}$ sono stati ottenuti con τ compreso tra 0.1 e 7.5 ms ed un tempo di contatto di 1.5 ms. L'errore associato a tutti i valori dei tempi di rilassamento è inferiore al 2%.

2.2.3 Le prove meccaniche

Per tutti i nanocompositi preparati sono state eseguite prove meccaniche di trazione al fine di calcolare il modulo elastico (E), la tensione a rottura (TS) e l'allungamento a rottura (EB). Attraverso l'analisi di questi tre valori è possibile ottenere preziose informazioni su scala macroscopica circa le caratteristiche meccaniche dei materiali e valutare, quindi, le proprietà di rinforzo.

Le indagini meccaniche oggetto di questa tesi sono state condotte presso il Dipartimento DICAAM dell'Università di Palermo. L'apparecchiatura usata è stata l'*INSTRON* modello 3365 con una velocità di trazione di 100 mm al minuto.

3. Risultati e discussione

3.1 Sistema CB-poliammide

3.1.1 Caratterizzazione del CB

La caratterizzazione TEM mostra che il campione è costituito da aggregati di circa 1-2 micron formati da diverse particelle sferoidali di dimensioni variabili. In Figura 3.1 sono riportate 2 micrografie a 10.000x rappresentative del campione.

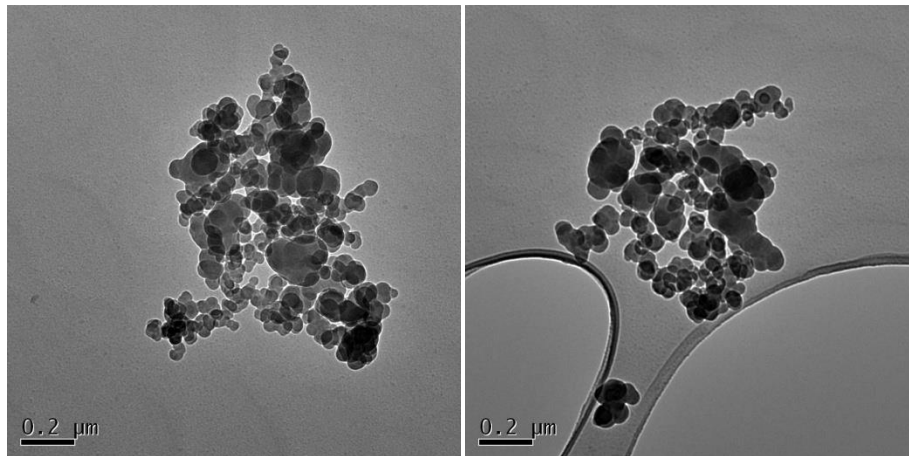


Fig. 3.1: micrografie TEM del carbon black a 10.000x

A più alti ingrandimenti si nota che le singole particelle hanno dimensioni comprese tra 40 e 150 nm.

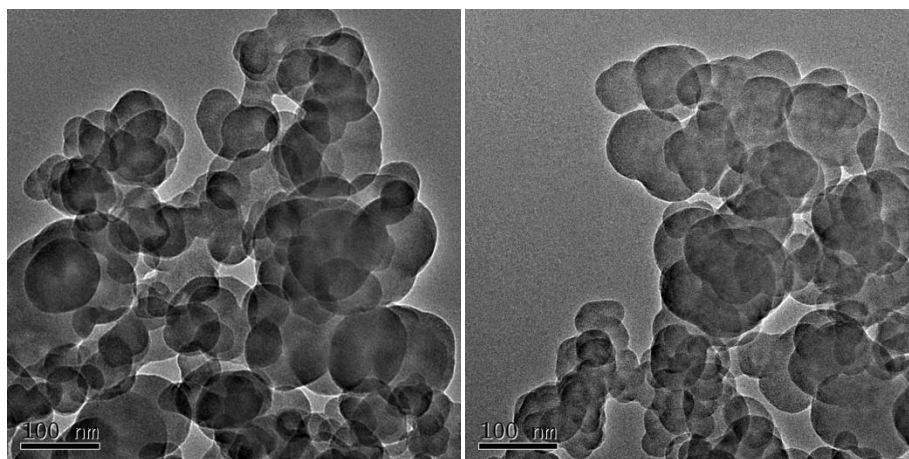


Fig. 3.2: micrografie TEM del carbon black a 25.000x

A più alta risoluzione (120.000x e 400.000x) è possibile distinguere i piani cristallini delle particelle.

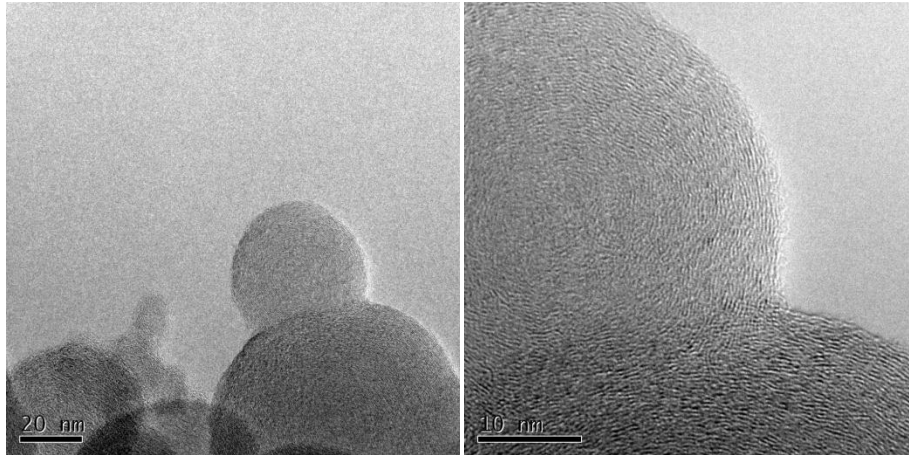


Fig. 3.3: micrografie TEM del carbon black a 120.000x (a sinistra) e 400.000x (a destra)

3.1.2 Caratterizzazione dei compositi CB-poliammide

Nel nanocomposito a più basso rapporto di stiro il *carbon black* risulta ben disperso all'interno delle fibre di poliammide come è possibile osservare nelle due micrografie di Figura 3.4.

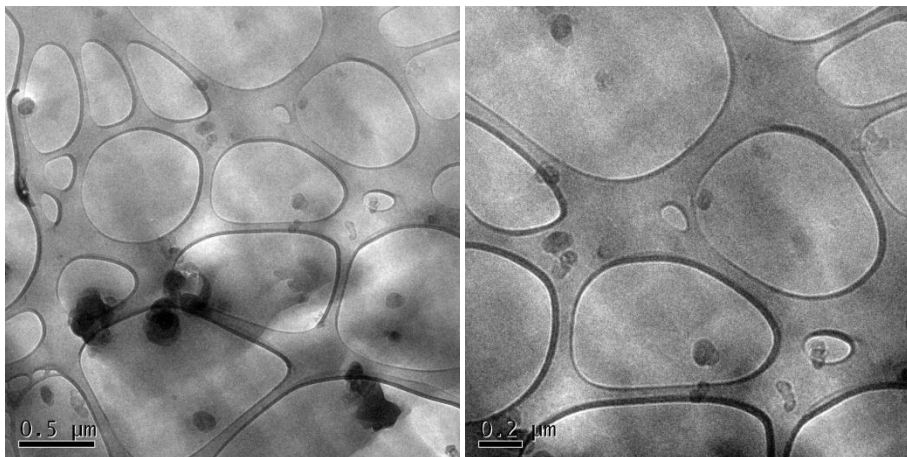


Fig. 3.4: micrografie TEM del nanocomposito CB-PA a $D_{r_{min}}$

A più alti ingrandimenti si osserva che il CB all'interno della poliammide è costituito da aggregati di 2-3 particelle (Figura 3.5).

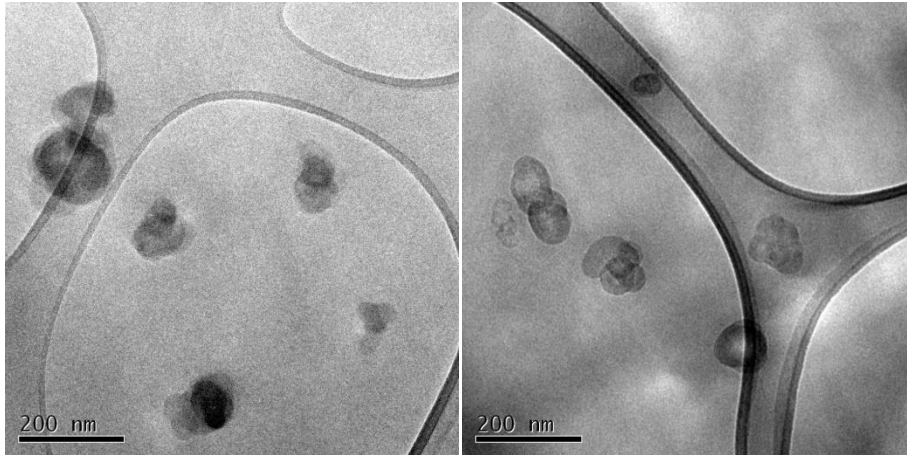


Fig. 3.5: micrografie TEM del nanocomposito CB-PA a Dr_{min}

Dalla micrografia di Figura 3.6 si osserva che caratteristiche morfologiche delle singole nanoparticelle di CB sono simili a quelle riscontrate nel campione non inglobato in poliammide.

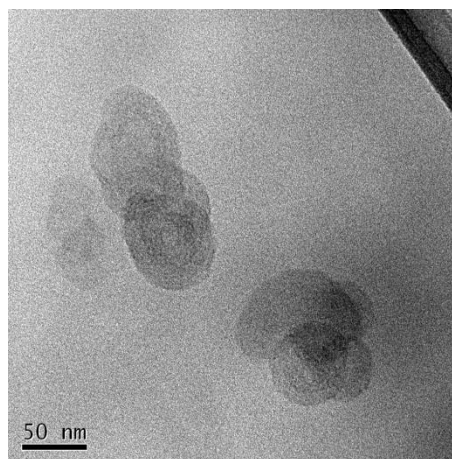


Fig. 3.6: micrografia TEM del nanocomposito CB-PA a Dr_{min}

Il campione a più alto rapporto di stiro non presenta significative differenze rispetto all'omologo a Dr_{min} . Anche in questo caso, come è possibile evincere dalla Figura 3.7 le particelle di *carbon black* sono ben disperse all'interno delle fibre.

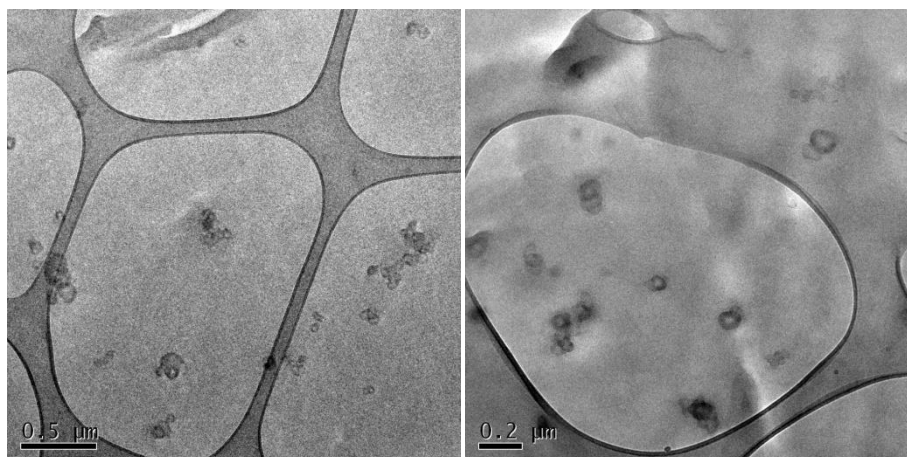


Fig. 3.7: micrografie TEM del nanocomposito CB-PA a Dr_{max}

Le particelle si presentano organizzate in cluster di poche unità, come si osserva nelle micrografie di Figura 3.8.

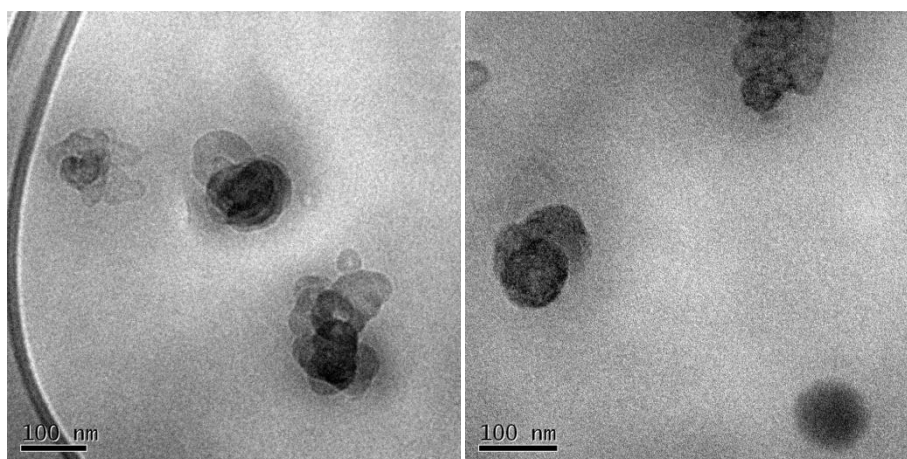


Fig. 3.8: micrografie TEM del nanocomposito CB-PA a Dr_{max}

Dall'osservazione delle micrografie TEM si può concludere che le nanoparticelle di CB non subiscono alcuna modifica né morfologica, né strutturale a seguito del processo di stiramento della fibra.

In Fig. 3.9 è riportato lo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide al minimo rapporto di stiro con le assegnazioni dei *chemical shift* isotropi del ^{13}C secondo quanto riportato in letteratura [93]. Nello spettro sono presenti i segnali riferibili a tutti i carboni della poliammide sia in fase α che in fase γ .

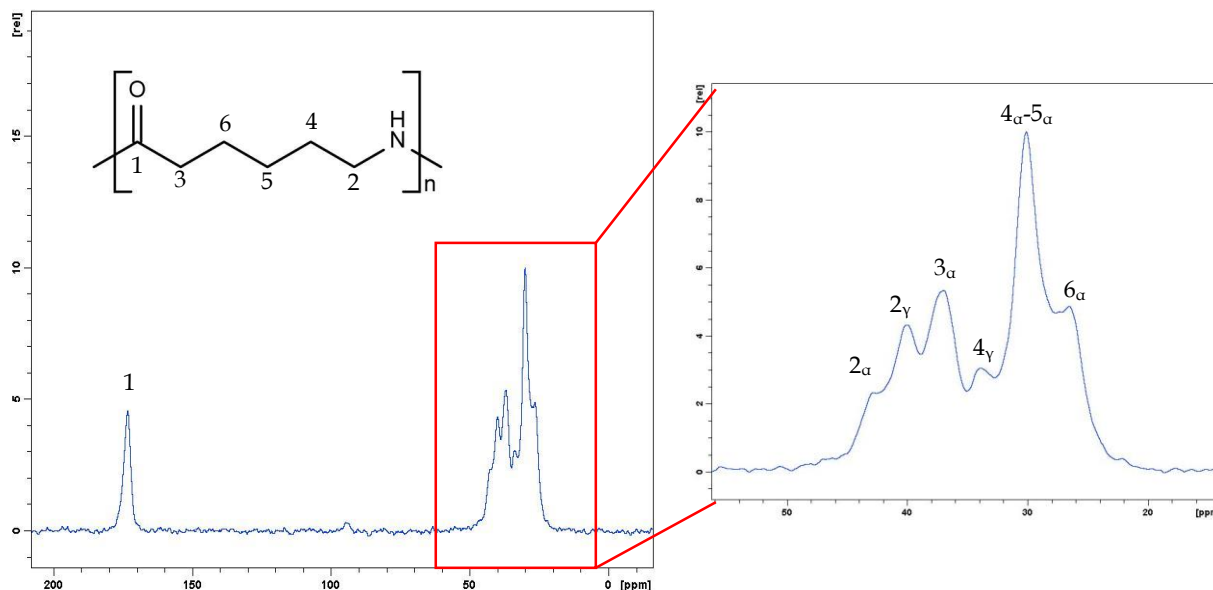


Fig. 3.9: spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR e struttura molecolare della poliammide con le assegnazioni dei *chemical shift*

In Figura 3.10 sono riportati gli spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide e dei compositi contenenti il CB ai rapporti di stiro indicati e l'ingrandimento della zona alifatica con le assegnazioni dei *chemical shift* isotropi del ^{13}C .

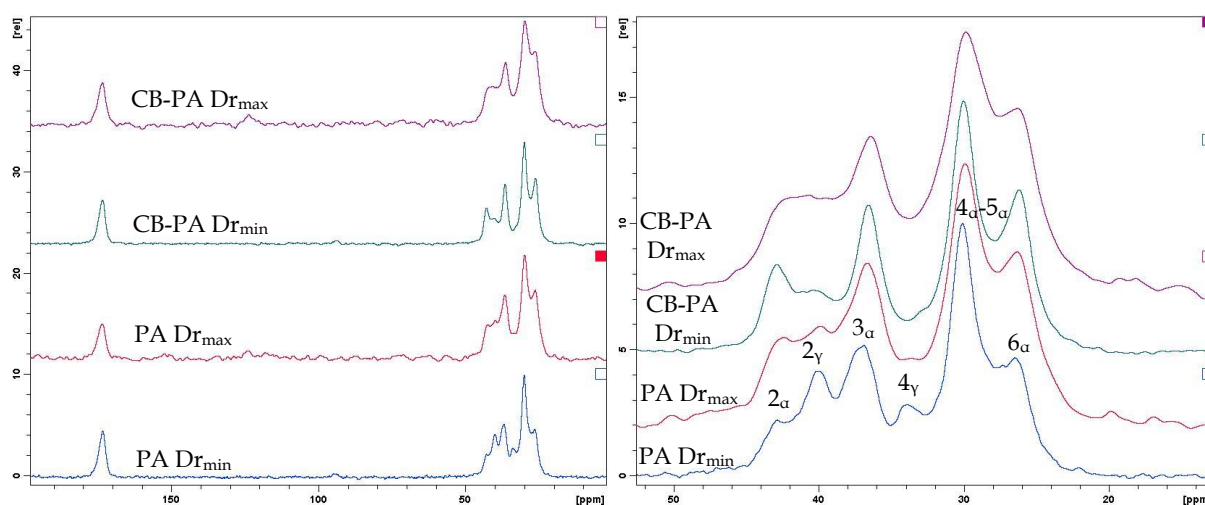


Fig. 3.10: spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide e del nanocomposito CB-PA ai due diversi rapporti di stiro (a sinistra). Ingrandimento della zona alifatica (a destra).

In tutti gli spettri è possibile osservare i segnali dovuti a tutti gli atomi di carbonio della matrice polimerica. Nella stessa figura, inoltre, sono evidenziate le assegnazioni delle risonanze ed i corrispondenti carboni del sistema analizzato [93].

Ingrandendo la zona dei carboni alifatici (Fig. 3.10) e confrontando gli spettri $PA\ Dr_{min}$ e $PA\ Dr_{max}$ è possibile osservare che l'intensità dei picchi relativi ai C_γ diminuisce all'aumentare del rapporto di stiro e contemporaneamente aumenta l'intensità dei C_α , come riportato in letteratura [94].

Tale cambiamento relativo indica una riorganizzazione delle fasi del polimero ed una orientazione delle macromolecole lungo la direzione dello stiramento. In questo modo si massimizza il numero di legami ad idrogeno formati tra le catene polimeriche, raggiungendo la forma cristallina termodinamicamente più stabile [93].

Lo stesso fenomeno, ma in maniera più accentuata rispetto alla sola poliammide, si verifica nel sistema CB-PA; in questo caso, sia lo stiramento che la presenza del filler concorrono al cambiamento della fase cristallina della poliammide da γ a α , infatti l'effetto è massimo nel campione CB-PA a massimo rapporto di stiro.

E' importante notare che anche la sola aggiunta di filler alla matrice polimerica non stirata induce la riorganizzazione delle macromolecole nella fase cristallina termodinamicamente più stabile.

Allo scopo di studiare le proprietà dinamiche delle macrocomolecole a livello microscopico, sia della sola poliammide che del sistema CB-Poliammide, sono stati calcolati e riportati in Tabella 3.1 e 3.2 i valori di $T_{1\rho}H$ e $T_{1\rho}C$ per tutti i carboni.

Tab. 3.1: valori di $T_{1\rho}H$ per PA e CB-PA prima e dopo lo stiro

Segnale	ppm	$T_{1\rho}H$ (ms)			
		PA		CB-PA	
		Dr_{min}	Dr_{max}	Dr_{min}	Dr_{max}
C ₁	173.0	5.1	4.7	4.4	5.1
C ₂	42.9	8.1	7.9	9.0	15.6
C ₃	40.0	5.0	5.7	3.3	6.6
C ₄	36.6	4.7	6.6	4.5	7.6
C ₅	30.0	5.4	4.9	5.4	7.2
C ₆	26.4	5.1	5.4	3.9	4.2

Dallo studio dei tempi di rilassamento si osserva che i valori di $T_{1\rho}H$ della poliammide a Dr_{min} sono piuttosto omogenei; tale uniformità persiste anche a seguito dello stiramento (Dr_{max}), indicando un'uniformità dinamica nei campioni ad entrambi i rapporti di stiro.

I valori di $T_{1\rho}H$ del nanocomposito CB-PA prima dello stiramento risultano, invece, poco omogenei tra loro; ciò indica che nel composito sono presenti zone a diversa mobilità.

Tale disomogeneità dei valori risulta più evidente a seguito dello stiramento, indicando che la differenza di mobilità tra le varie zone è ancora maggiore con conseguente peggioramento delle proprietà strutturali del composito.

Tab. 3.2: valori di $T_{1\rho}C$ per PA e CB-PA prima e dopo lo stiro

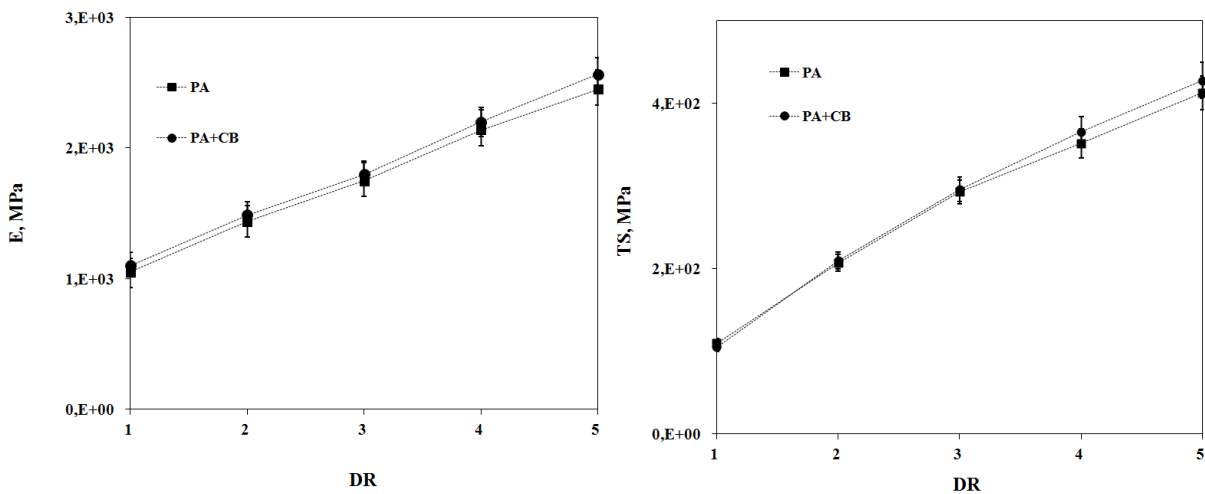
Segnale	ppm	$T_{1\rho}C$ (ms)			
		PA		CB-PA	
		Dr_{min}	Dr_{max}	Dr_{min}	Dr_{max}
C ₁	173.0	35.5	28.6	36.5	12.6
C ₂	42.9	11.8	11.4	7.9	6.0
C ₃	40.0	8.2	10.9	9.8	6.5
C ₄	36.6	9.6	7.8	9.3	8.7
C ₅	30.0	10.3	8.0	7.8	12.1
C ₆	26.4	8.9	7.0	11.5	4.1

Analizzando i $T_{1\rho}C$ della matrice si nota che, aumentando il rapporto di stiro, i valori riferibili ai carboni C₁ e C₆ diminuiscono ad indicare una diminuzione della rigidità delle catene dovuta ad un aumento di mobilità nell'immediato intorno dei carboni osservati. Da un punto di vista macroscopico ciò si traduce in una maggiore plasticità del polimero a seguito dello stiramento.

Analizzando i $T_{1\rho}C$ a Dr_{min} del sistema CB-PA si evince che l'aggiunta del *carbon black* alla poliammide non causa particolari variazioni.

Aumentando il rapporto di stiro del campione CB-PA, invece, si nota una significativa variazione del valore relativo al carbonio carbonilico (C₁) che diminuisce da 36.5 a 12.6 ms; tale variazione indica un'ulteriore plasticizzazione della matrice polimerica dovuta sia al processo di stiramento che alla presenza del filler.

In Figura 3.11 sono riportate le prove meccaniche in termini di modulo elastico, E , tensione a rottura, TS, ed allungamento a rottura, EB, dei campioni contenenti il *carbon black*, in funzione del rapporto di stiro.



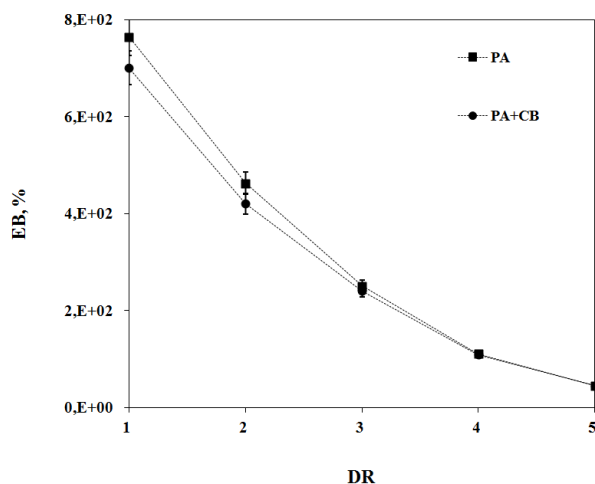


Fig. 3.11: risultati delle prove meccaniche sulla poliammide e sul nanocomposito CB-PA

In tutti e tre i grafici si evince come il nanocomposito contenente il CB si differenzi poco, in termini di proprietà meccaniche, rispetto alla sola poliammide.

Il valore del modulo elastico, E , nel nanocomposito è leggermente superiore a quello della sola poliammide per tutti i rapporti di stiro, mentre la tensione a rottura è praticamente uguale per i primi tre rapporti di stiro; a partire dal Dr_4 e proseguendo col Dr_{max} vi è un aumento leggero e poco significativo del valore di TS del nanocomposito rispetto a quello della poliammide.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura si osserva che per rapporti di stiro uguali e superiori a 4, l'allungamento a rottura della poliammide pura e del nanocomposito coincidono; ciò indica una riduzione della duttilità all'aumentare del rapporto di stiro.

Da un punto di vista macroscopico, quindi, le poco significative variazioni del sistema CB-PA rispetto alla sola matrice polimerica, non conferiscono particolari caratteristiche strutturali e di rinforzo al sistema studiato.

3.1.3 Conclusioni intra-sistema

Da un punto di vista microscopico i risultati NMR hanno evidenziato una transizione di fase della matrice polimerica verso la forma cristallina termodinamicamente più stabile, dovuta sia allo stiramento delle fibre che all'aggiunta del filler. I tempi di rilassamento hanno mostrato nel nanocomposito a più alto rapporto di stiro, la formazione di zone a diversa mobilità all'interno del nanocomposito ed una diminuzione della rigidità nell'immediato intorno dei carboni legati agli eteroatomi responsabili dei legami ad idrogeno tra le catene polimeriche.

Da un punto di vista macroscopico non si registrano significativi miglioramenti delle proprietà meccaniche e di rinforzo del sistema CB-PA rispetto alla sola matrice polimerica riscontrabili normalmente in un nanocomposito.

Ciò trova spiegazione a livello microscopico nelle disomogeneità dinamiche e nella diminuzione di rigidità, osservate tramite le misure rilassometriche NMR e nella distribuzione del filler all'interno della matrice polimerica (riscontrata nella misure TEM) che, a causa della sua morfologia sferoidale, non risente significativamente del processo di stiramento.

Tali effetti controbilanciano i miglioramenti delle proprietà meccaniche dovute alla presenza del filler.

Sebbene, quindi, il CB sia uno dei materiali carboniosi più impiegati nelle applicazioni industriali, la sua aggiunta alla poliammide non porta a miglioramenti significativi delle proprietà meccanico-strutturali del nanocomposito.

3.2 Sistema GNP-poliammide

3.2.1 Caratterizzazione dei GIC

Dalle micrografie risulta che prima dell'espansione i GIC sono costituiti da diverse particelle di circa 15-20 μm , in cui si notano i diversi piani che le compongono (più di 5).

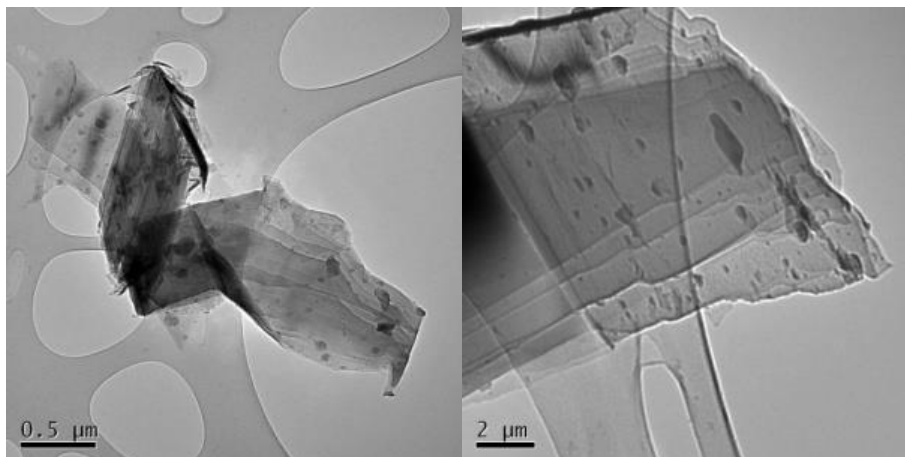


Fig. 3.12: micrografie TEM dei GIC prima dell'espansione.

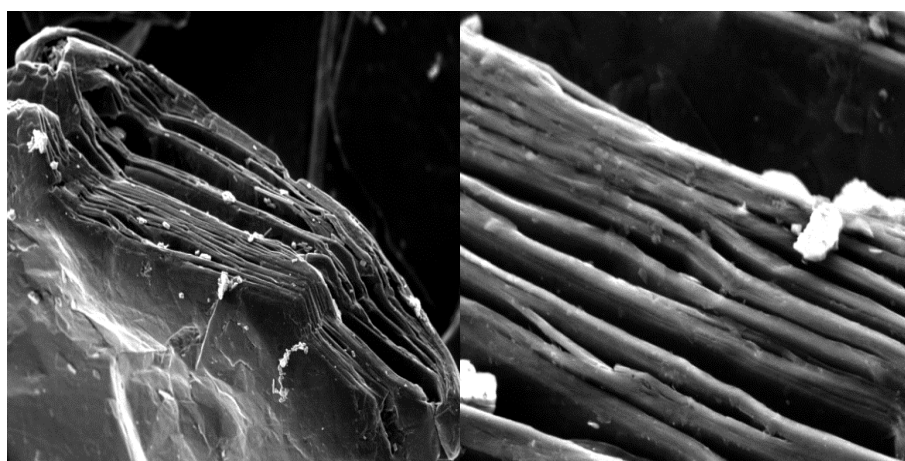


Fig. 3.13: micrografie SEM dei GIC prima dell'espansione.

Misure di Diffrazione Elettronica su Area Selezionata (SAED) eseguite sui GIC prima dell'esfoliazione con distanza campione-detector di 25 cm hanno prodotto il pattern di seguito riportato.

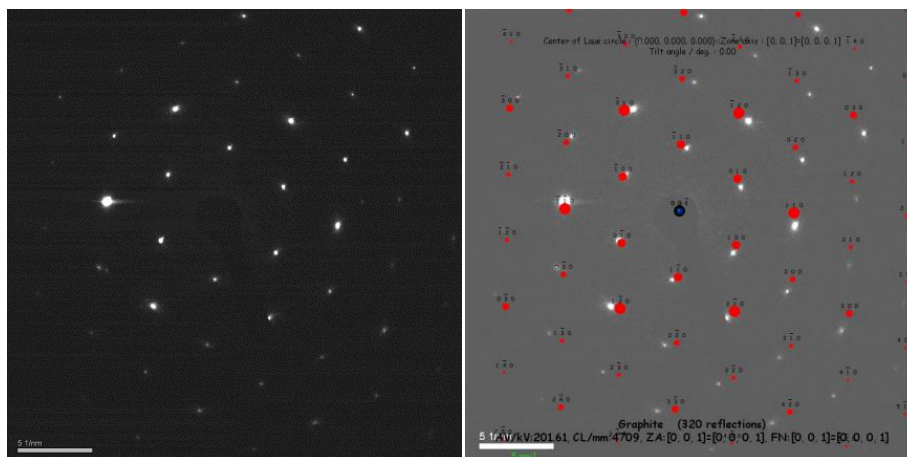


Fig. 3.14: pattern SAED dei GIC prima dell'espansione (a sinistra); sovrapposizione degli spot teorici (in rosso) al pattern sperimentale (a destra)

Prima dell'espansione i *pattern* presentano gli spot di diffrazione ben ordinati in accordo con la struttura della grafite.

Tramite il software JEMS [95] è stato possibile identificare l'orientazione della particella lungo l'asse di zona $[0\ 0\ 1]$. Inoltre, con lo stesso software, sono stati indicizzati i singoli spot di diffrazione e ciò ci ha permesso di confermare che si tratta di grafite appartenente gruppo spaziale P 63 m c. Gli indici sono riportati leggermente ruotati rispetto a quelli sperimentali per maggiore chiarezza dell'immagine.

3.2.2 Caratterizzazione delle GNP secondo i due tipi di espansione (termica e MW)

L'analisi TEM ha rivelato che dopo l'espansione in muffola le particelle assumono una dimensione di circa 8-10 μm , più piccole quindi rispetto ai GIC iniziali (Figura 3.15).

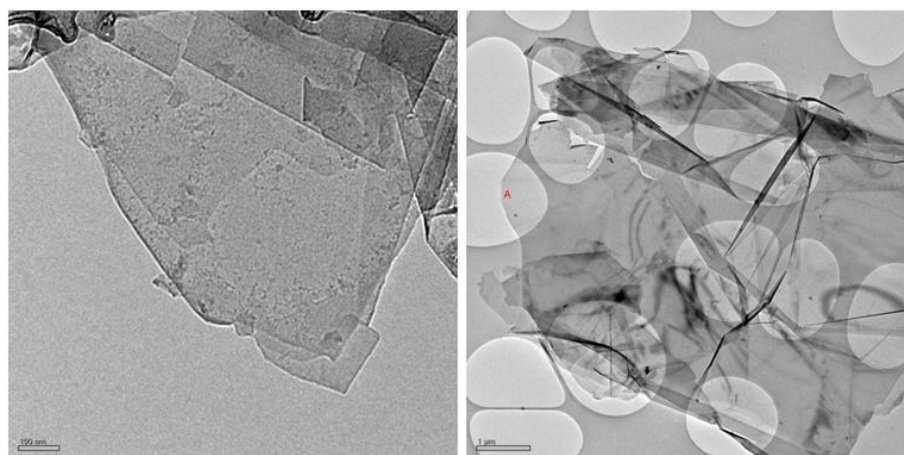


Fig. 3.15: micrografie TEM dei GNP dopo l'espansione in muffola

Dopo l'espansione assistita da microonde le GNP mantengono le dimensioni dei GIC originali (15-20 μm), risultando, quindi, più grandi delle GNP ottenute per espansione termica (Figura 3.16).

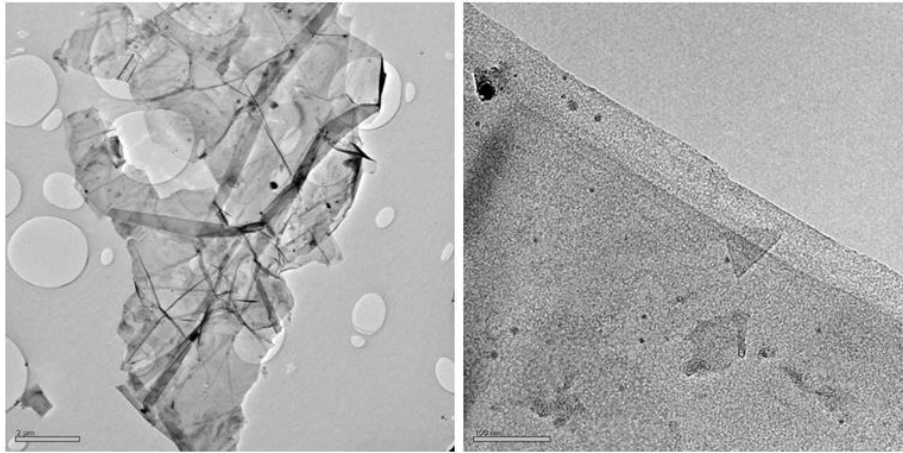


Fig. 3.16: Micrografie TEM dei GNP dopo l'espansione a microonde

Il campione irradiato per due volte a microonde non presenta risultati soddisfacenti: il riscaldamento causato dal secondo trattamento carbonizza il campione e del carbonio si deposita sulle GNP più resistenti (Figura 3.17); per questo motivo tale campione non è stato impiegato nella preparazione dei nanocompositi con la poliammide.

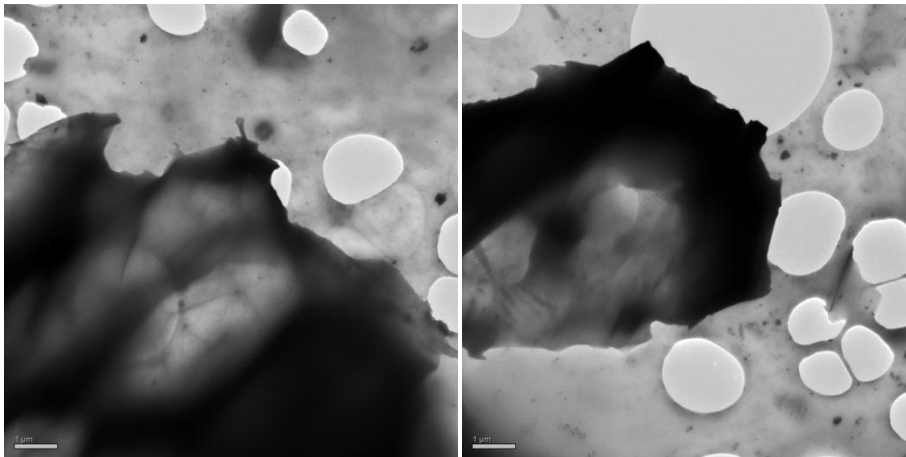


Fig. 3.17: micrografie TEM delle GNP dopo la seconda espansione a microonde

In Figura 3.18 si riporta, a titolo di esempio, uno spettro EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*) registrato sul campione dopo il trattamento di espansione.

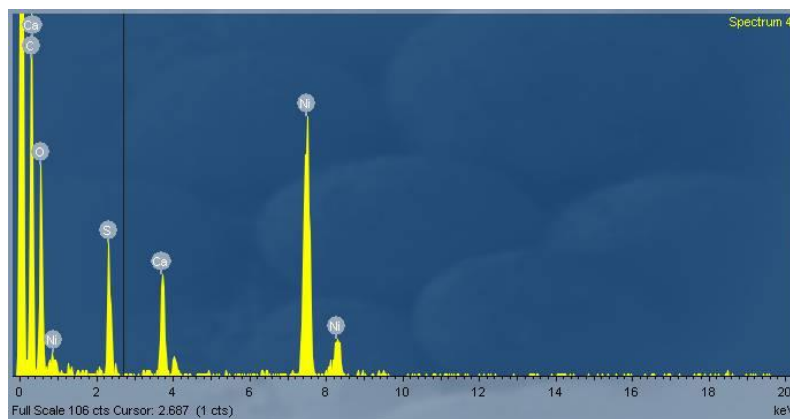


Fig. 3.18: spettro EDS di una GNP.

In tutti gli spettri, sia prima che dopo l'espansione, si registra la presenza di ossigeno, zolfo e calcio, rame e nichel. Ni è il costituente della griglia porta-campione, mentre O, S e Ca sono riferibili al solfato di calcio, agente intercalante dei GIC.

L'efficacia di entrambi i trattamenti di espansione è stata valutata analizzando i *pattern* di diffrazione elettronica delle GNP ottenute (Figura 3.19).

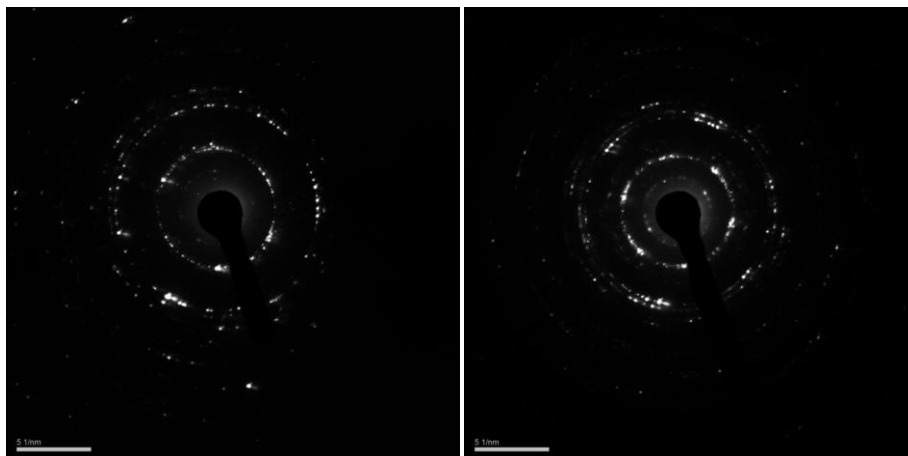


Fig. 3.19: pattern SAED delle GNP dopo l'espansione in muffola (sinistra) e a microonde (destra)

Dopo il trattamento di espansione, i pattern di diffrazione elettronica sono costituiti da cerchi concentrici che indicano la perdita della struttura ordinata del campione originale e la conseguente formazione e sovrapposizione casuale delle GNP.

E' curioso ed interessante notare come alcuni fasci più intensi di elettroni diffratti fungano da fasci incidenti per altri piani, diventando così sorgente di nuovi pattern di diffrazione che si intersecano con quello primario (Figura 3.20).

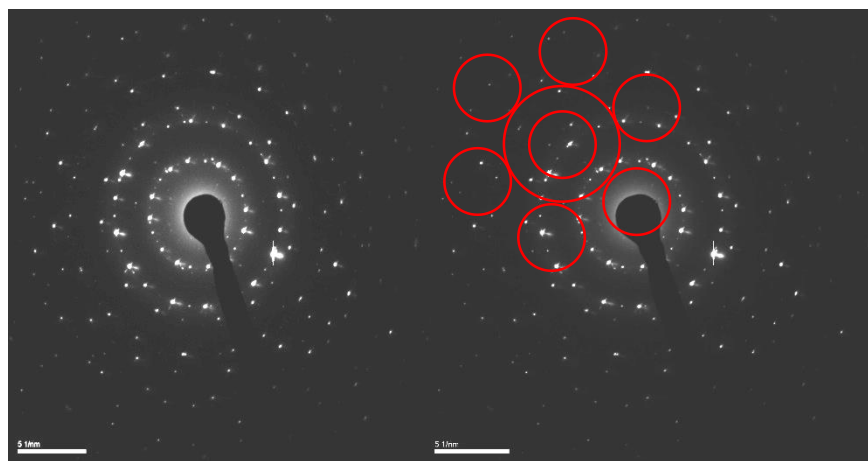


Fig. 3.20: pattern SAED delle GNP in cui alcuni fasci di elettroni fungono da fasci incidenti per altri piani

Tale effetto si annulla *tiltando* il campione di alcuni gradi lungo *l'asse x* come si nota nella sequenza di immagini di Figura 3.21 in cui sono riportati nell'ordine: un pattern di diffrazione del campione e lo stesso pattern dopo un tilt di 4° e di 8°.

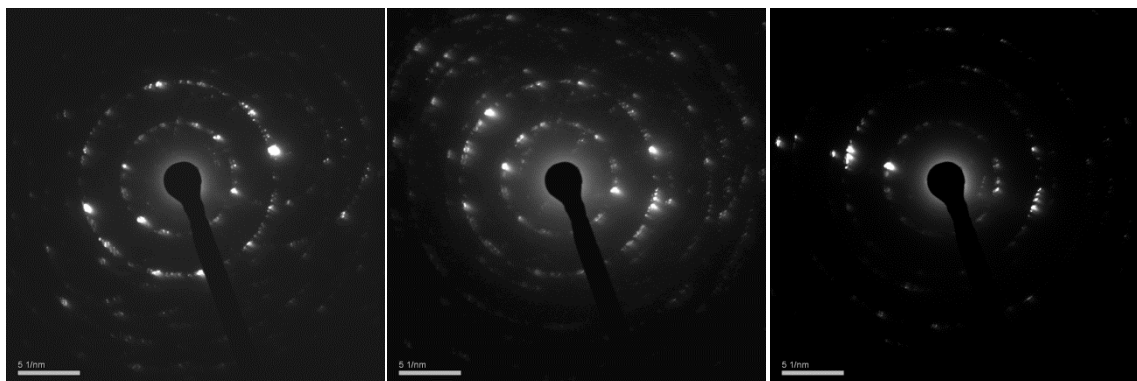


Fig. 3.21: effetto del tilt sui pattern di diffrazione SAED delle GNP

L'analisi EELS ha permesso di calcolare uno spessore dei GIC compreso tra 105 e 115 nm che, considerando un d -spacing tra i piani della grafite intercalata di circa 0.8 nm, corrisponde a circa 130-145 layers.

Nel caso delle GNP, sia dopo il trattamento termico che con microonde, sono stati calcolati spessori di 6-9 nm, corrispondenti a 7-11 layers.

Il fenomeno della formazione di GNP per esfoliazione, inoltre, è stato valutato qualitativamente direttamente dagli spettri EELS.

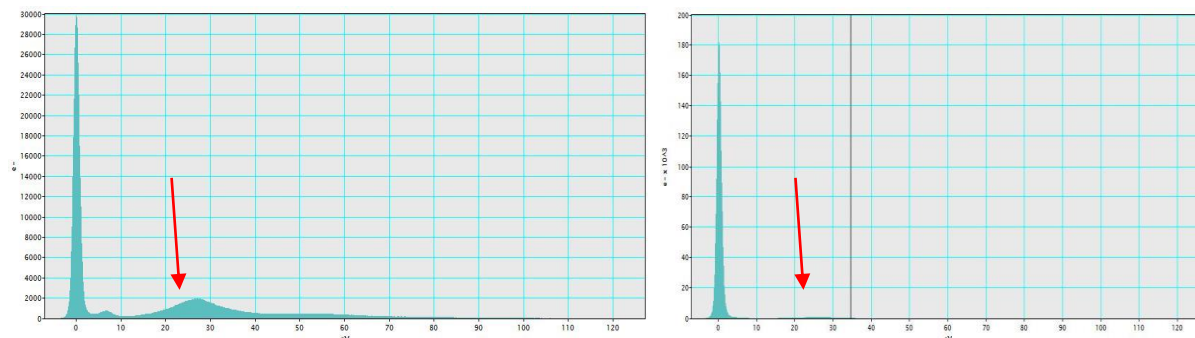


Fig. 3.22: spettri EELS dei GIC (sinistra) e dei GNP ottenuti tramite microonde (destra)

Come è possibile notare dalla porzione degli spettri indicata dalla frecce, vi è un notevole diminuzione dell'intensità del picco a circa 30 eV. Visto che la tecnica EELS si basa su assorbimenti di energia degli elettroni da parte del campione, la riduzione dell'intensità è legata ad una diminuzione dello spessore della porzione di campione attraversato dal fascio.

3.2.3 Caratterizzazione dei compositi GNP-poliamide

Di seguito si riportano le micrografie TEM registrate sul nanocomposito a più basso rapporto di stiro.

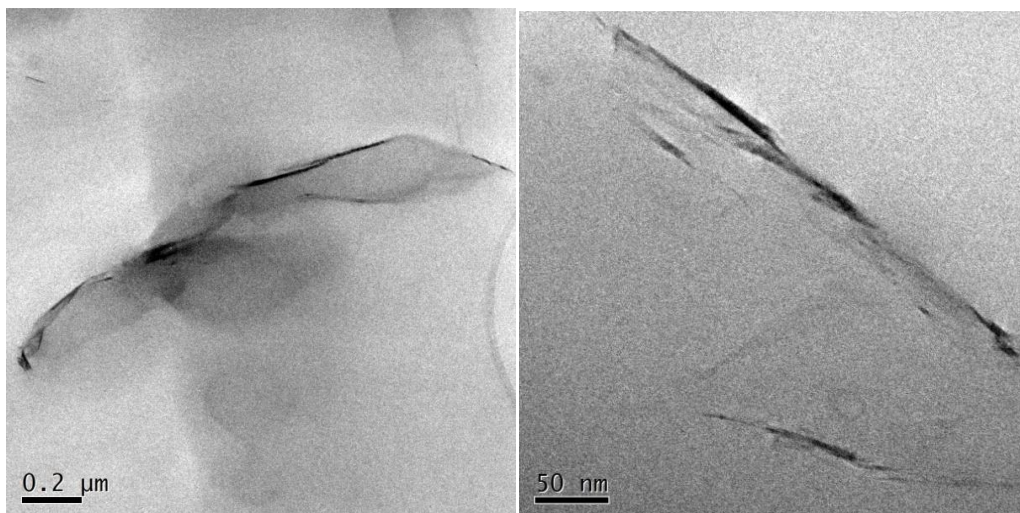


Fig. 3.23: Micrografie TEM del sistema GNP-PA a Dr_{min}

Alcuni bordi delle GNP appaiono ripiegati su se stessi, ma nel complesso le nanoplacchette non hanno subito significative modifiche morfologico-strutturali a seguito dell'inglobazione nella poliammide per la preparazione delle fibre.

A Dr_{max} non si osservano significative differenze morfologico strutturali delle GNP: si può, quindi, affermare che il processo di stiramento del nanocomposito costituito da PA e GNP non influenza le caratteristiche del filler.

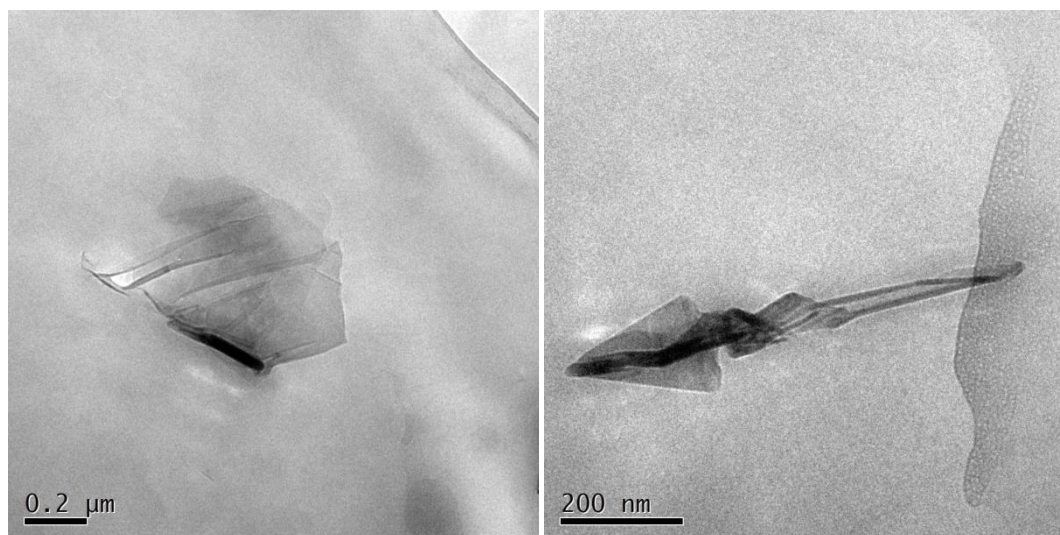


Fig. 3.24: micrografie TEM del sistema GNP-PA a Dr_{max}

In Figura 3.25 sono riportati gli spettri ^{13}C { 1H } CP-MAS NMR della poliammide e delle fibre contenenti le GNP ai rapporti di stiro indicati e con le assegnazioni dei *chemical shift* isotropi del ^{13}C .

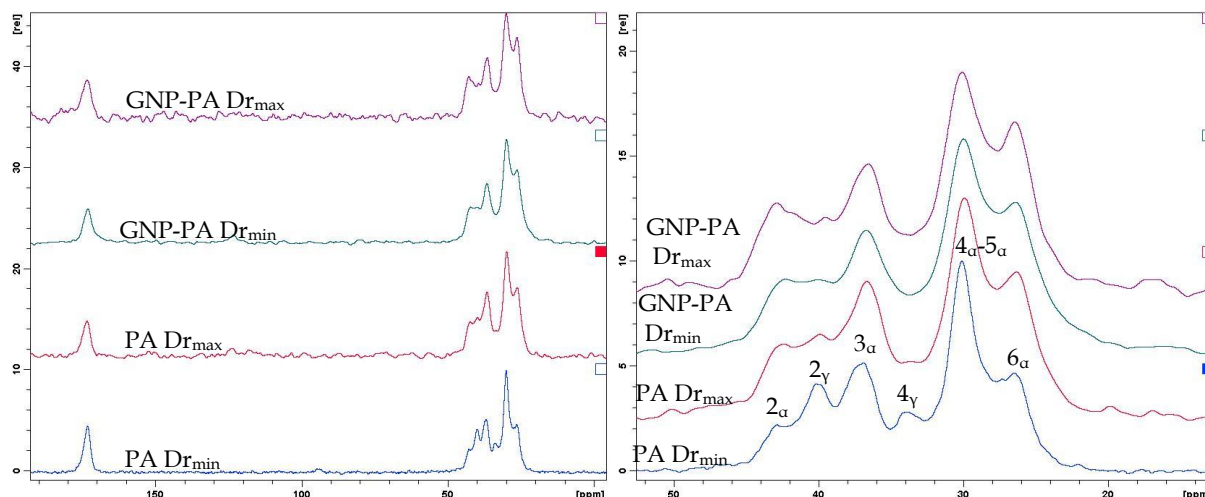


Fig. 3.25: spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide e del nanocomposito GNP-PA ai due diversi rapporti di stiro (a sinistra). Ingrandimento della zona alifatica (a destra).

Dagli spettri si osserva che nel sistema GNP-PA, l'intensità dei picchi relativi ai C_γ diminuisce all'aumentare del rapporto di stiro e che contemporaneamente aumenta l'intensità dei C_α .

Così come nel sistema CB-PA, lo stiramento e la presenza del filler concorrono sinergicamente al cambiamento della fase cristallina della poliammide da γ a α ; anche in questo caso, infatti, l'effetto è massimo nel campione contenente le GNP al massimo rapporto di stiro.

In Tabella 3.3 sono riportati i valori di $T_{1\rho\text{H}}$ per tutti i carboni della sola poliammide e del sistema GNP-poliammide.

Tab. 3.3: valori di $T_{1\rho\text{H}}$ per PA e GNP-PA prima e dopo lo stiro

Segnale	ppm	$T_{1\rho\text{H}}$ (ms)			
		PA		GNP-PA	
		Dr_{\min}	Dr_{\max}	Dr_{\min}	Dr_{\max}
C_1	173.0	5.1	4.7	3.5	3.9
C_2	42.9	8.1	7.9	4.3	5.3
C_3	40.0	5.0	5.7	3.4	4.8
C_4	36.6	4.7	6.6	4.6	3.7
C_5	30.0	5.4	4.9	5.5	4.0
C_6	26.4	5.1	5.4	4.3	4.3

Per quanto riguarda i $T_{1\rho\text{H}}$ del nanocomposito GNP-PA si osserva un'omogeneità dei valori sia prima che dopo lo stiramento e quindi uniformità dinamica dei campioni.

In Tabella 3.4 sono riportati i valori di $T_{1\rho}C$ per la poliammide e per il sistema GNP-poliammide.

Tab. 3.4: valori di $T_{1\rho}C$ per PA e GNP-PA prima e dopo lo stiro

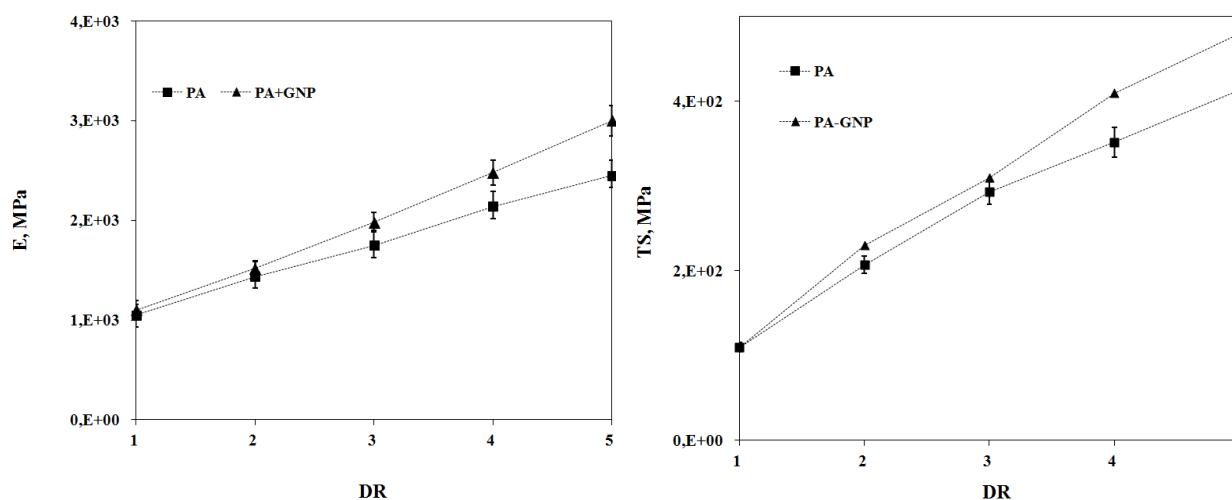
Segnale	ppm	$T_{1\rho}C$ (ms)			
		PA		GNP-PA	
		Dr_{min}	Dr_{max}	Dr_{min}	Dr_{max}
C ₁	173.0	35.5	28.6	21.5	15.6
C ₂	42.9	11.8	11.4	9.3	6.0
C ₃	40.0	8.2	10.9	10.5	5.3
C ₄	36.6	9.6	7.8	9.4	7.1
C ₅	30.0	10.3	8.0	11.5	11.6
C ₆	26.4	8.9	7.0	4.6	5.3

Per quanto riguarda i $T_{1\rho}C$ del nanocomposito GNP-PA, si riscontrano significative variazioni a carico dei valori relativi al carbonio carbonilico (C₁). L'abbassamento del valore è da attribuire alla presenza delle nanoplacchette di grafene; tale effetto, unito all'ulteriore abbassamento del valore a seguito del processo di stiramento del nanocomposito, è indice della plasticizzazione del polimero.

La plasticizzazione del polimero, seppur in maniera meno accentuata, si registra anche a seguito dello stiramento della sola poliammide (in cui il valore di $T_{1\rho}C$ si riduce da 35.5 a 28.6) e quindi si può concludere che la plasticizzazione del nanocomposito GNP-PA a Dr_{max} è la conseguenza di due effetti sinergici cioè l'aggiunta del filler e lo stiramento della fibra.

Infine la riduzione di circa il 50% dei valori di $T_{1\rho}C$ riferibili ai carboni C₃ e C₄ a seguito dello stiramento del sistema GNP-PA suggerisce un aumento di mobilità delle catene polimeriche del nanocomposito.

In Figura 3.26 sono riportate le prove meccaniche in termini di modulo elastico, E, tensione a rottura, TS, ed allungamento a rottura, EB, dei campioni contenenti le GNP, in funzione del rapporto di stiro.



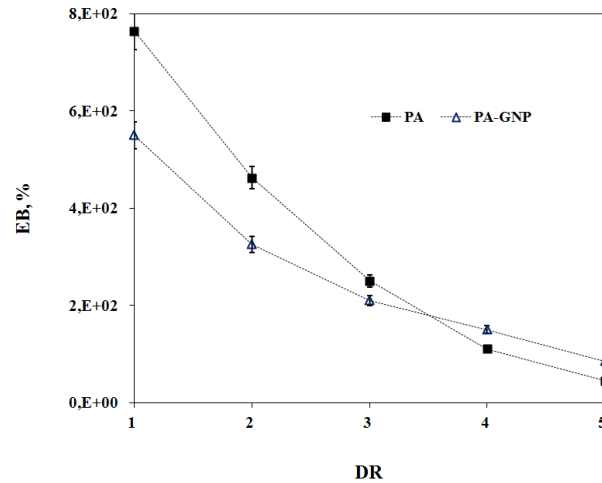


Fig. 3.26: risultati delle prove meccaniche sulla poliammide e sul nanocomposito GNP-PA

L'aggiunta delle GNP alla poliammide provoca un aumento del modulo elastico e della tensione a rottura a tutti i rapporti di stiro; tale effetto aumenta all'aumentare del Dr.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura si osserva che entrambi i materiali (PA e GNP-PA) diventano meno duttili all'aumentare del Dr. Per rapporti di stiro superiori a 3, c'è un'inversione della tendenza, risultando maggiore l'allungamento a rottura del nanocomposito a Dr_{max} rispetto alla sola poliammide.

Si può concludere quindi che le GNP migliorano le caratteristiche meccaniche della matrice polimerica, facendo sì che si venga a creare un nanocomposito con buone proprietà di rinforzo.

3.2.4 Conclusioni intra-sistema

L'analisi morfologica ha dimostrato come le sintesi dei GNP a partire da grafite intercalata, sono una valida alternativa in termini economici all'utilizzo di GNP commerciali. Infatti, è stato dimostrato che è possibile ottenere GNP di buona qualità e costituite da pochi *layer* sia con metodo termico che con microonde. In particolare, quest'ultimo metodo permette di ottenere GNP più grandi e, grazie alla sua versatilità, può essere considerata un ottimo punto di partenza per l'ottenimento di GNP su scala industriale. Le indagini TEM non hanno evidenziato significative orientazioni del filler all'interno della matrice in seguito al processo di stiramento, presumibilmente a causa della loro morfologia.

Per quanto riguarda le proprietà microscopiche dei nanocompositi GNP-PA, i risultati NMR hanno evidenziato una transizione di fase della matrice polimerica verso la forma cristallina termodinamicamente più stabile, dovuta sia allo stiramento delle fibre che all'aggiunta delle nanoplacchette. I tempi di rilassamento hanno mostrato nel nanocomposito a più alto rapporto di stiro, un'omogeneità dinamica della matrice polimerica ed una minore diminuzione della rigidità a livello locale rispetto al sistema CB-PA.

Da un punto di vista macroscopico si registrano lievi miglioramenti delle proprietà meccaniche e di rinforzo del sistema GNP-PA rispetto alla sola matrice polimerica.

Le modeste proprietà meccaniche, non paragonabili a quelle riscontrabili normalmente in un nanocomposito polimerico contenente carbonio nanostrutturato, trovano spiegazione a livello microscopico nella disomogeneità dinamica e nella diminuzione di rigidità, osservate tramite le misure rilassometriche NMR.

Per concludere, quindi, sebbene il sistema GNP-CNT abbia fornito risultati migliori in termini di proprietà meccanico-strutturali da rinforzo rispetto al sistema contenente il CB, esso non mostra miglioramenti tali da giustificare il costo di produzione delle fibre.

3.3 Sistema CNT-poliammide

3.3.1 Caratterizzazione dei CNT

- *Large*

La caratterizzazione dei *CNT-large* tramite TEM ha fornito i seguenti risultati: lunghezze comprese tra i 3 ed i 15 micron, pareti irregolari e diametri esterni compresi tra 105 e 200 nm, come è possibile osservare nelle micrografie seguenti registrate a 3.000x, 8.000x e 15.000x.

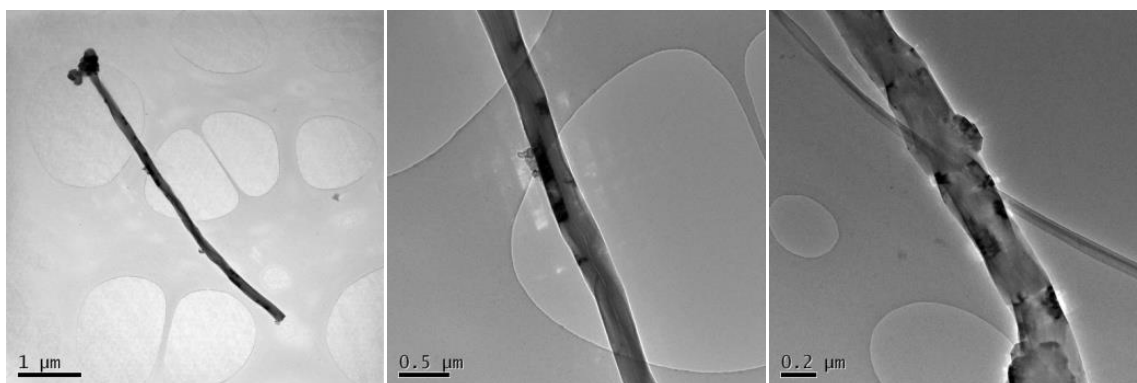


Fig. 3.27: micrografie TEM a diversi ingrandimenti dei CNT *large*

- *Thin, Thin-OH e Thin-COOH*

La caratterizzazione dei *CNT-Thin, Thin-OH e Thin-COOH* tal quali ha evidenziato che la lunghezza varia tra 2 e 10 micron e che i diametri sono dell'ordine dei 30 nm. In tutti i campioni si riscontrano grandi quantità di impurezze costituite da carbonio amorfo e non vi sono significative differenze morfologico-strutturali dovute alle funzionalizzazione (Figura 3.28).

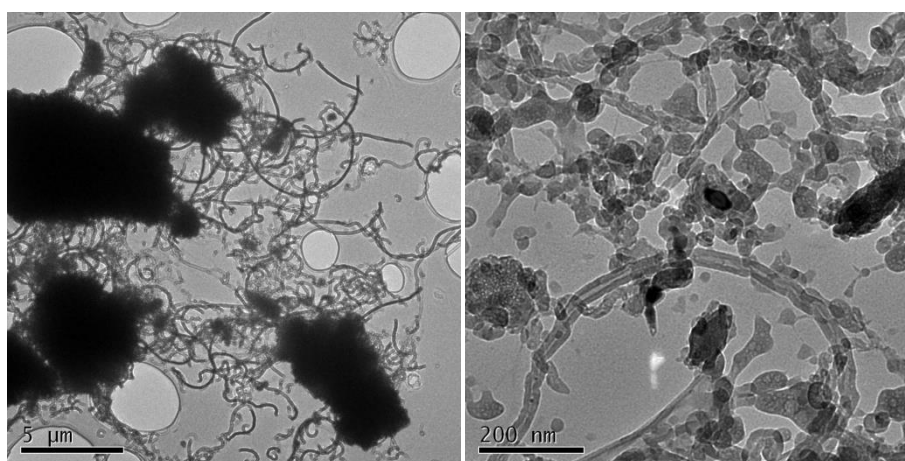


Fig. 3.28: Micrografie TEM dei CNT *Thin* (sinistra) e *Thin-OH* (destra)

- *Ultra-Thin*

Dalle micrografie registrate sui *CNT-Ultra-Thin* si evince che i nanotubi hanno lunghezze di diversi micron, diametri esterni compresi tra 10 e 40 nm e diametri interni compresi tra 5 e 20 nm. E' visibile sporadicamente del carbonio amorfo ed il catalizzatore di crescita rappresentato dalle zone più scure delle micrografie in Figura 3.29.

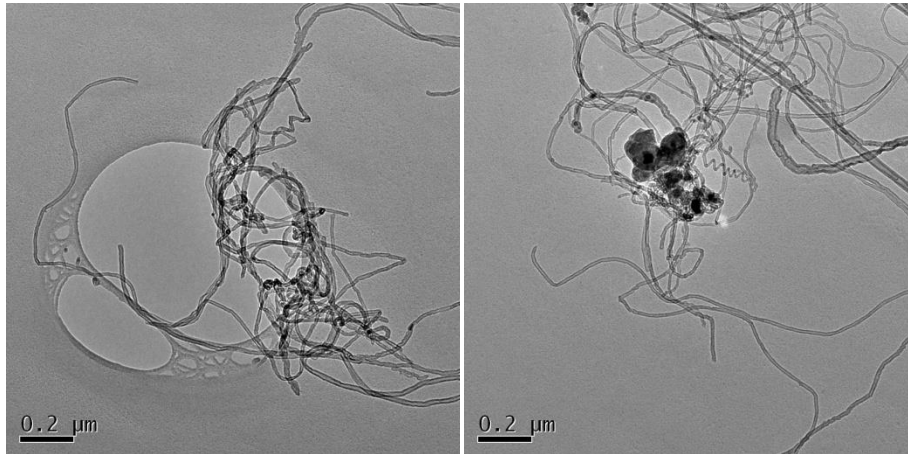


Fig. 3.29: micrografie TEM dei CNT *Ultra-Thin*

3.3.2 Caratterizzazione dei compositi CNT-poliammide

- *Large*

I risultati TEM hanno mostrato che per il campione contenente i CNT-*large*, a più basso rapporto di stiro, i nanotubi appaiono disposti in maniera casuale all'interno della matrice polimerica come riportato nelle micrografie seguenti a 6.000x e 8.000x.

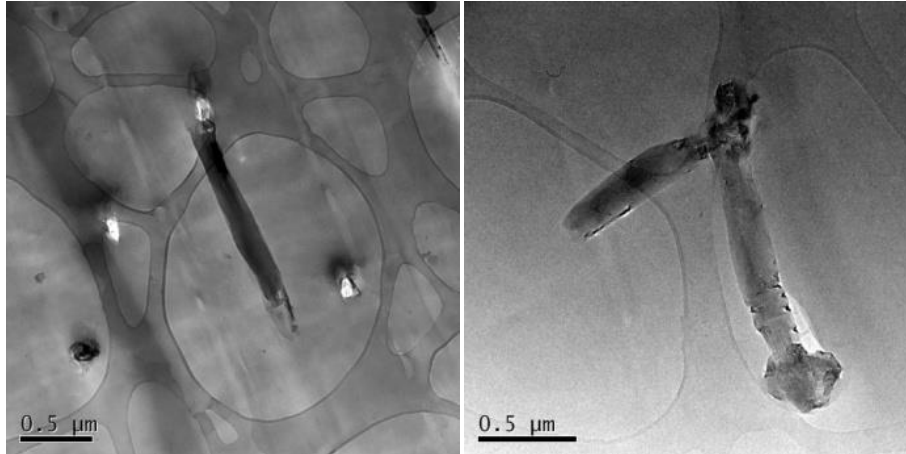


Fig. 3.30: micrografie TEM del sistema CNT_{large}-PA a Dr_{min}

Nel campione Dr_{max} i nanotubi appaiono in sezione trasversale lasciando concludere che si siano allineanti lungo la direzione dello stiramento.

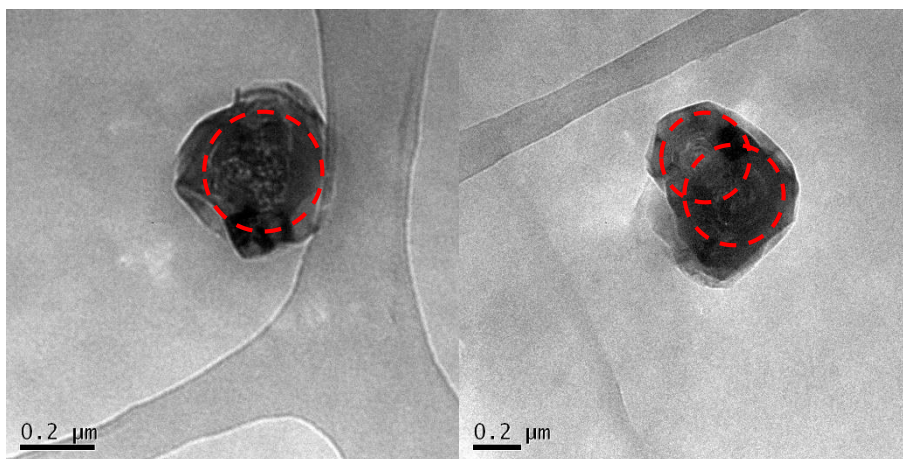


Fig. 3.31: micrografie TEM del sistema CNT_{large}-PA a Dr_{max}

Un aspetto molto importante di tale campione è, inoltre, la presenza di aggregati composti da 2 o più nanotubi.

Le indagini morfologiche hanno infatti messo in luce la formazione di aggregati regolari così come ipotizzato da Peigney [96]; egli suggerisce un meccanismo che prevede inizialmente la formazione di un nucleo costituito da 2 nanotubi, al quale si aggiungono progressivamente altri CNT secondo modelli geometrici regolari (Fig. 3.32).

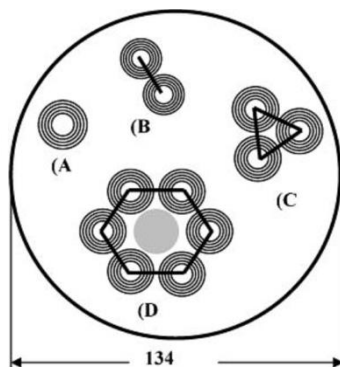


Fig. 3.32: schematizzazione dei modelli geometrici formati dai CNT

Un tipo particolare di aggregato, definito *flower-bundle* e riscontrato nel sistema in esame, è costituito da 6 nanotubi; in Figura 3.33 se ne riporta la micrografia ed una con colori invertiti per meglio identificare i diversi nanotubi.

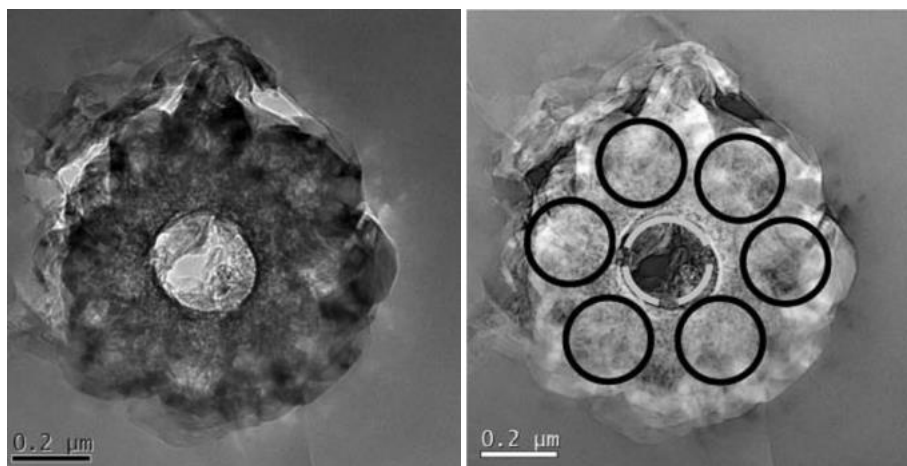


Fig. 3.33: micrografia TEM del *flower-bundle* identificato nel sistema CNT_{large}-PA a $D_{r_{max}}$ (a sinistra) e la stessa micrografia a colori invertiti con la schematizzazione dei nanotubi (a destra)

I sei CNT che compongono il *flower-bundle* sono disposti lungo i vertici di un esagono, lasciando vuota la parte centrale in cui, teoricamente, troverebbe spazio un ulteriore nanotubo.

La mancanza del nanotubo centrale si suppone che sia dovuta alle forze che si creano durante il processo di stiramento e che tirano fuori il nanotubo (Figura 3.34).

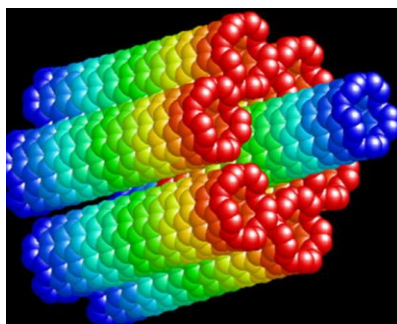


Fig. 3.34: modellizzazione dell'effetto di pulling-out del nanotubo centrale

Tutto ciò, sebbene siano diversi i lavori che riportano studi teorici sulla formazione di aggregati a 6 nanotubi e conseguente espulsione del nanotubo centrale per effetti di *pulling-out* [97]–[100], è la prima volta che lo si riscontra sperimentalmente.

- *Thin*

Nel nanocomposito contenente i *CNT-Thin*, prima dello stiramento, i nanotubi sono disposti in maniera casuale, con lunghezze non superiori a 200 nm e con diametro esterno compreso tra i 30 ed i 50 nm (Figura 3.35). La diminuzione della lunghezza fa supporre che già a Dr_{\min} vi sia un parziale allineamento dei CNT lungo la direzione di stiramento.

Nei campioni a più alto rapporto di stiro i nanotubi appaiono omogeneamente dispersi nella matrice polimerica e orientati secondo una direzione preferenziale (Fig. 3.35).

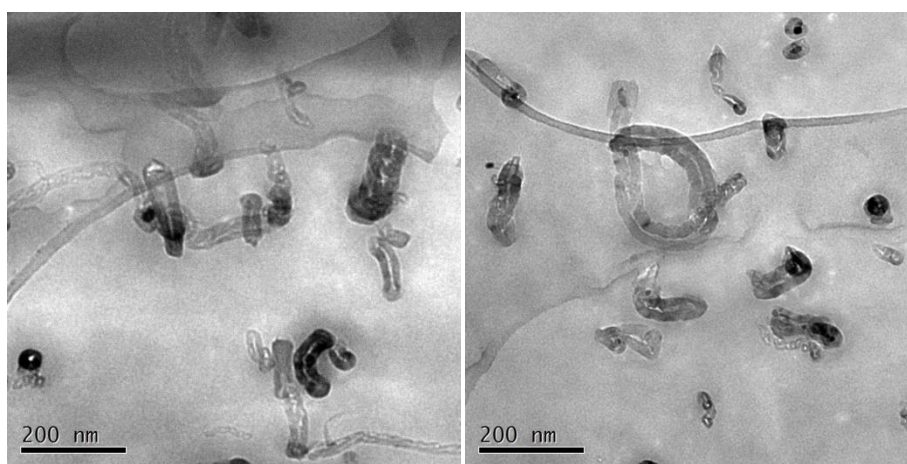


Fig. 3.35: micrografie TEM dei compositi con *CNT-Thin* a Dr_{\min} (sinistra) e Dr_{\max} (destra)

Nel nanocomposito contenete i CNT funzionalizzati con gruppi OH (*CNT-Thin-OH*) e a Dr_{\min} non si evincono sostanziali differenze nelle caratteristiche morfologiche attribuibili al processo di inglobamento all'interno della PA.

Il processo di stiramento del nanocomposito non modifica le caratteristiche morfologico strutturali e la distribuzione dei CNT all'interno della matrice polimerica, come si può evincere dalle micrografie a Dr_{\max} riportate in Figura 3.36.

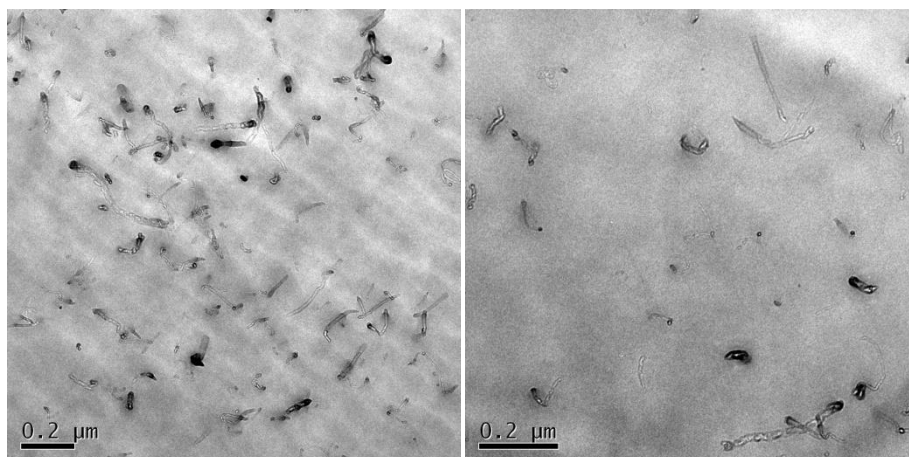


Fig. 3.36: micrografie TEM dei compositi con *CNT-Thin-OH* a Dr_{\min} (sinistra) e Dr_{\max} (destra)

Il campione contenete i *CNT-Thin-COOH* a basso rapporto di stiro non presenta particolari differenti morfologiche dovute alla funzionalizzazione (Figura 3.37).

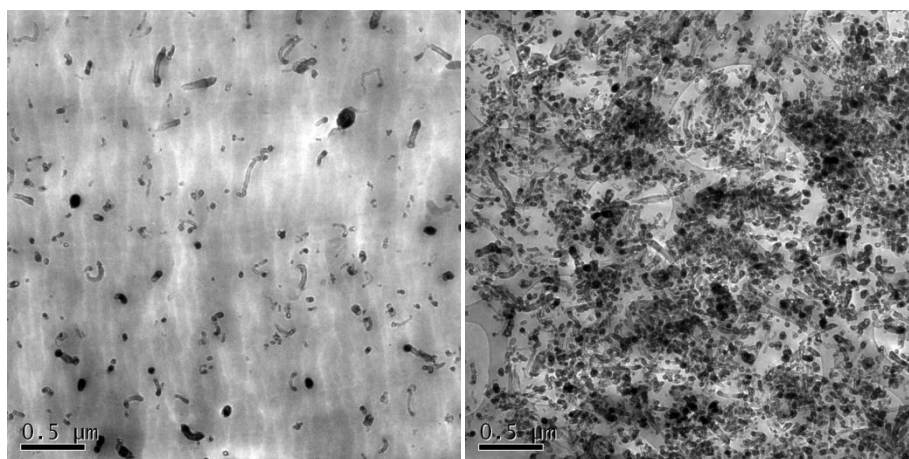


Fig. 3.37: micrografie TEM dei compositi con *CNT Thin-COOH* a Dr_{\min} (sinistra) e Dr_{\max} (destra)

Nello stesso campione, ma a più alto rapporto di stiro, invece, i nanotubi non sono distribuiti in maniera omogenea all'interno della matrice. Sebbene le caratteristiche morfologiche dei singoli nanotubi non differiscano rispetto al corrispettivo campione non funzionalizzato, si riscontrano zone in cui la concentrazione dei CNT è così elevata da coprire interamente la porzione di campione osservata e zone in cui la concentrazione di CNT è molto bassa (Fig. 3.37).

La sovraconcentrazione locale di CNT è attribuita a fenomeni di aggregazione dei CNT funzionalizzati favoriti dallo stiramento del polimero stesso.

- *Ultra-Thin*

Infine, il nanocomposito contenete i *CTN-Ultra-Thin*, a Dr_{min} , presenta nanotubi con lunghezze variabili comprese nell'ordine dei 200–300 nm; alcuni appaiono in sezione e ciò indica un parziale allineamento lungo l'asse di stiramento (Figura 3.38).

Nel campione con il massimo grado di stiramento i nanotubi appaiono in sezione trasversale (indicando che si sono allineati con la direzione dello stiramento) ed a più alti ingrandimenti, è possibile notare la cavità centrale ed il numero di pareti, comprese tra 10 e 20 (Figura 3.39).

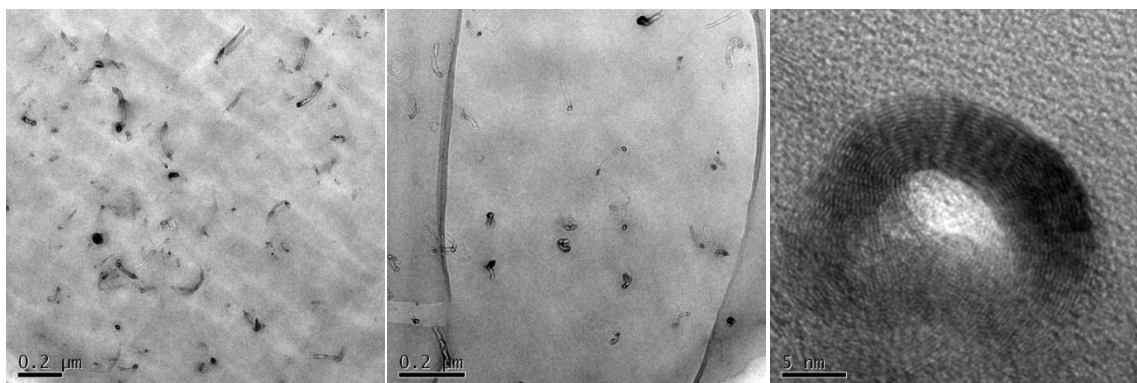


Fig. 3.39: micrografie TEM dei compositi con CNT Ultra-Thin a Dr_{min} (sinistra), Dr_{max} (centro) e particolare di un CNT allineato a Dr_{max} (destra).

In Figura 3.40 sono riportati gli spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide e dei nanocompositi contenenti i CNT *large* ai rapporti di stiro indicati.

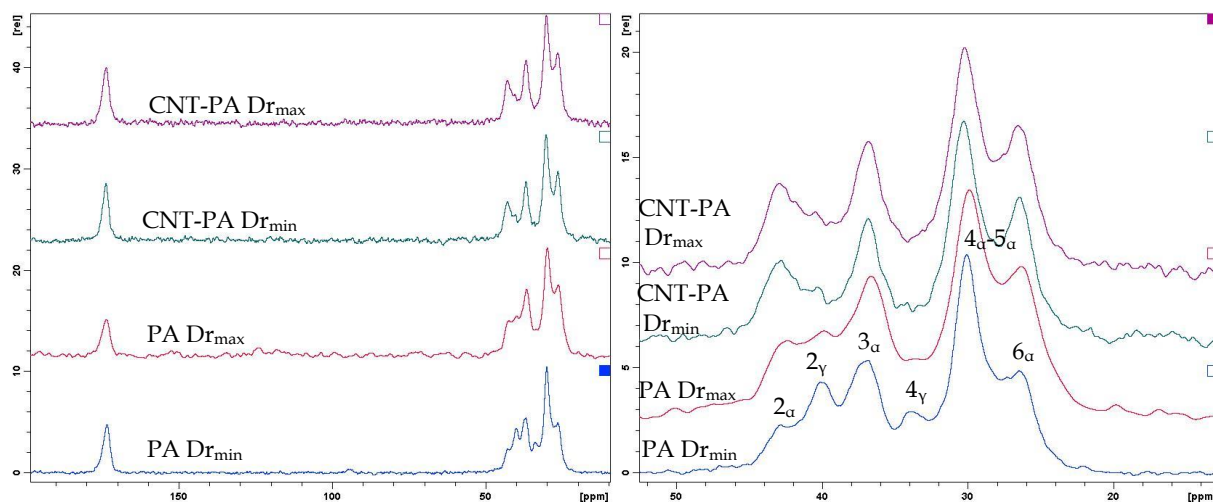


Fig. 3.40: spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della poliammide e del nanocomposito CNT-PA ai due diversi rapporti di stiro (a sinistra). Ingrandimento della zona alifatica (a destra)

Dagli spettri si osserva che nel sistema CNT-PA, l'intensità dei picchi relativi ai C_γ diminuisce all'aumentare del rapporto di stiro e che contemporaneamente aumenta l'intensità dei C_α .

Così come nei sistemi precedentemente studiati, lo stiramento e la presenza del filler concorrono sinergicamente al cambiamento della fase cristallina della poliammide da γ ad α ; anche in questo caso, infatti, l'effetto è massimo nel campione contenente i CNT al massimo rapporto di stiro.

Nello spettro del nanocomposito a rapporto di stiro maggiore (CNT-PA Dr_{max}), inoltre, si osserva un allargamento dei segnali. Tale evidenza indica un'aumentata mobilità a livello microscopico che, a livello macroscopico, si traduce in un effetto di plasticizzazione del polimero.

In Tabella 3.5 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per tutti i carboni della sola poliammide e del sistema CNT-poliammide.

Tab. 3.5: valori di $T_{1\rho}H$ per PA e CNT-PA prima e dopo lo stiro

Segnale	ppm	$T_{1\rho}H$ (ms)			
		PA		CNT-PA	
		Dr_{min}	Dr_{max}	Dr_{min}	Dr_{max}
C ₁	173.0	5.1	4.7	5.3	4.5
C ₂	42.9	8.1	7.9	5.1	5.2
C ₃	40.0	5.0	5.7	3.8	5.3
C ₄	36.6	4.7	6.6	4.7	3.1
C ₅	30.0	5.4	4.9	5.6	4.1
C ₆	26.4	5.1	5.4	4.1	4.2

Per quanto riguarda l'analisi dei $T_{1\rho}H$ del nanocomposito CNT-PA, si osserva un'omogeneità dei valori sia prima che dopo lo stiramento e quindi uniformità dinamica dei campioni.

In Tabella 3.6 sono riportati i valori di $T_{1\rho}C$ per tutti i carboni della sola poliammide e del sistema CNT-poliammide.

Tab. 3.6: valori di $T_{1\rho}C$ per PA e CNT-PA prima e dopo lo stiro

Segnale	ppm	$T_{1\rho}C$ (ms)			
		PA		CNT-PA	
		Dr_{min}	Dr_{max}	Dr_{min}	Dr_{max}
C ₁	173.0	35.5	28.6	19.5	19.0
C ₂	42.9	11.8	11.4	8.0	11.6
C ₃	40.0	8.2	10.9	15.8	7.9
C ₄	36.6	9.6	7.8	10.8	7.3
C ₅	30.0	10.3	8.0	7.4	10.3
C ₆	26.4	8.9	7.0	8.7	5.3

Per quanto riguarda i valori di $T_{1\rho}C$ del nanocomposito CNT-PA, non si osservano significative variazioni del carbonio carbonilico (C₁). Il valore già più basso a Dr_{min} (19.5 ms) rispetto alla poliammide (35.5 ms) è attribuibile alla presenza dei CNT; non si verifica un ulteriore abbassamento del valore a seguito del processo di stiramento del nanocomposito.

In Figura 3.41 sono riportate le prove meccaniche in termini di modulo elastico, E , tensione a rottura, TS , ed allungamento a rottura, EB , dei campioni contenenti i CNT, in funzione del rapporto di stiro.

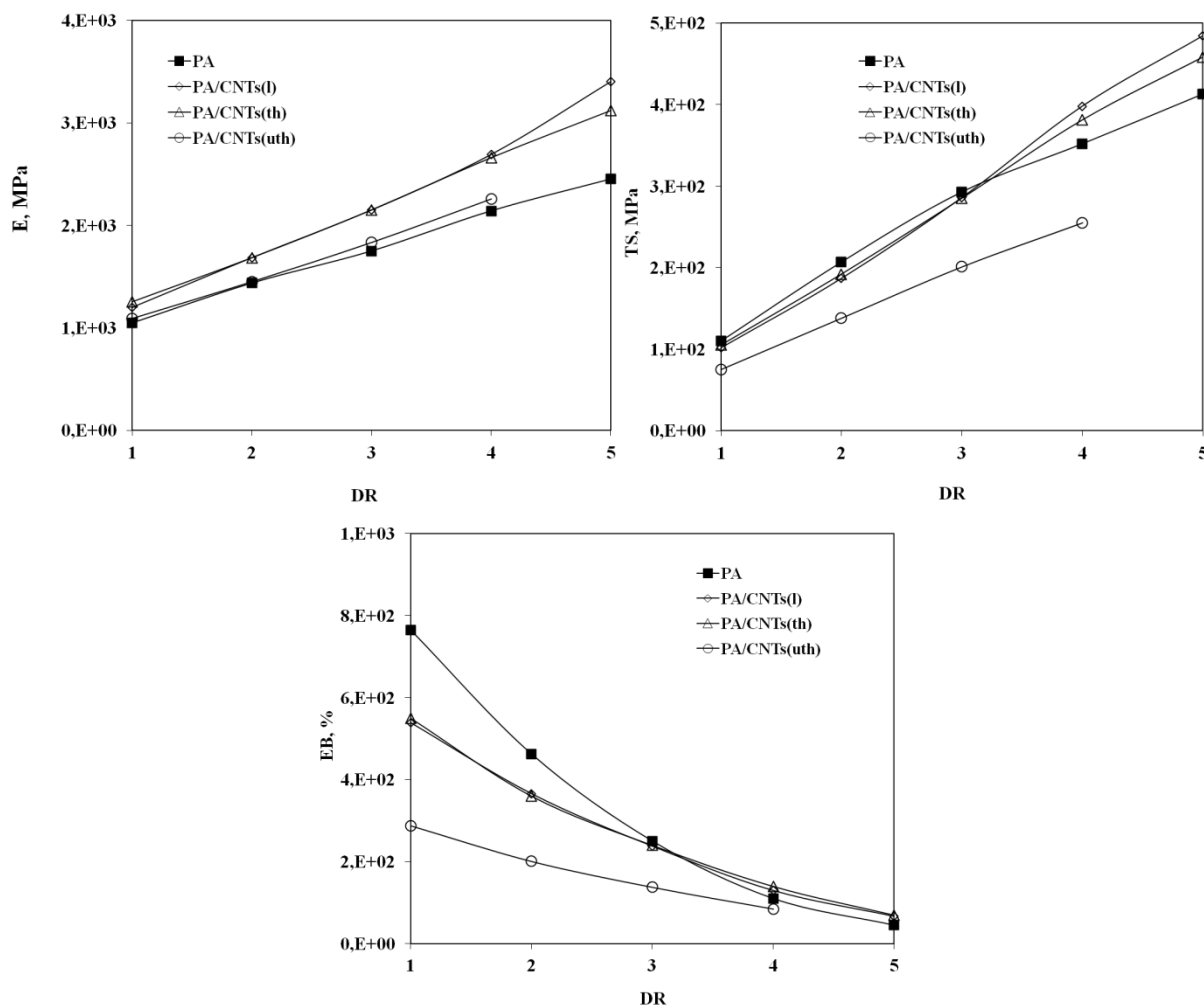


Fig. 3.41: risultati delle prove meccaniche sulla poliammide e sui nanocompositi CNT-PA

L'aggiunta di CNT alla poliammide, indipendentemente dalla loro tipologia, provoca un aumento del modulo elastico e della tensione a rottura per tutti i campioni e per tutti i rapporti di stiro presi in esame; parallelamente si registra una diminuzione dei valori dell'allungamento a rottura di tutte le fibre per i diversi rapporti di stiro.

I compositi contenenti i CNT *ultra-thin* risultano essere quelli con proprietà meccaniche peggiori rispetto alle fibre contenenti le altre due tipologie di CNT. I due sistemi contenenti i CNT *large* e *thin*, infatti, hanno mostrato risultati migliori e simili tra loro: un incremento di circa il 20% del modulo elastico ed un aumento dei valori di TS e diminuzione di quelli di EB [85], [101], [102].

Osservato tramite TEM il processo di allineamento dei CNT lungo la direzione dello stiro, si è ritenuto opportuno anche valutare il restringimento (*shrinkage*) delle fibre dopo trattamento termico a 120 °C per 10 minuti; i risultati sono riportati in Figura 3.42.

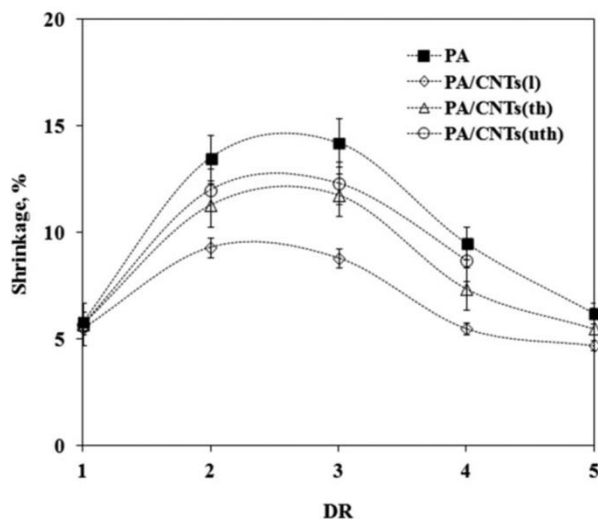


Fig. 3.42: risultati delle prove di shrinkage sulla poliammide e sui nanocompositi CNT-PA

E' evidente come, per tutti i nanocompositi, la presenza dei CNT riduca il restringimento rispetto alla sola poliammide, rendendo le fibre più stabili in termini dimensionali ed il nanocomposito con la maggiore stabilità si rivela essere quello contenente i CNT *large*. Il picco presente nel grafico è attribuito all'orientazione delle macromolecole del polimero indotti dallo stiramento.

3.3.3 Conclusioni intra-sistema

L'analisi morfologica ha dimostrato che la ridotta lunghezza ed il notevole diametro dei CNT *large* provocano un quasi totale allineamento dei nanotubi lungo la direzione dello stiramento.

Solo per questo sistema si riscontrano fenomeni di aggregazione dei CNT, ipotizzati in letteratura, che prevedono la formazione di strutture regolari contenenti fino a 6 nanotubi (*flower-bundle*).

I CNT *thin* ed *ultra-thin*, invece, a seguito dello stiramento si ripiegano creando delle ondulazioni e degli agglomerati.

Nel caso dei CNT *thin-OH* e *thin-COOH* la presenza di gruppi funzionali sulla superficie dei nanotubi crea delle interazioni che ostacolano l'orientazione dei CNT lungo la direzione della fibra.

Dalle prove meccaniche si evince come la presenza dei CNT migliori le proprietà della matrice polimerica e che l'effetto di rinforzo è maggiore nei compositi contenenti i nanotubi *large* piuttosto che in quelli con i CNT *thin* o *ultra-thin*.

Si può concludere quindi che, le ondulazioni e le aggregazioni riscontrate tramite le indagini morfologiche, inficiano le proprietà strutturali e meccaniche del composito.

E' possibile, quindi, creare una scala del miglioramento delle proprietà meccanico-strutturali dei compositi in base alla tipologia di nanotubi di carbonio, secondo quanto segue:

$$Large > Thin > Ultra-Thin$$

Per quanto riguarda le proprietà microscopiche dei nanocompositi CNT_{large}-PA, i risultati NMR hanno evidenziato una transizione di fase della matrice polimerica verso la forma cristallina termodinamicamente più stabile, dovuta sia allo stiramento delle fibre che all'aggiunta dei nanotubi. I tempi di rilassamento hanno mostrato nel nanocomposito a più alto rapporto di stiro, un'omogeneità dinamica della matrice polimerica ed una piccola diminuzione della rigidità a livello locale rispetto ai sistemi CB-PA e GNP-PA.

Le buone proprietà meccaniche trovano accordo a livello microscopico nella omogeneità dinamica dei campioni e nello scarso effetto di plasticizzazione indotto dal filler.

3.4 Confronti inter-sistema

In Tabella 3.7 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per tutti i sistemi studiati al minimo rapporto di stiro.

Tab. 3.7: valori di $T_{1\rho}H$ e deviazione standard per PA, CB-PA, GNP-PA e CNT-PA a Dr_{\min}

Segnale	ppm	$T_{1\rho}H$ (ms)			
		PA	CB-PA	GNP-PA	CNT-PA
C ₁	173.0	5.1	4.4	3.5	5.3
C ₂	42.9	8.1	9.0	4.3	5.1
C ₃	40.0	5.0	3.3	3.4	3.8
C ₄	36.6	4.7	4.5	4.6	4.7
C ₅	30.0	5.4	5.4	5.5	5.6
C ₆	26.4	5.1	3.9	4.3	4.1
<i>Dev. standard</i>		1.3	2.0	0.8	0.7

Analizzando i tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ dei tre nanocompositi studiati si nota che per il sistema CB-PA i valori risultano molto disomogenei fra loro, infatti il valore della deviazione standard calcolato risulta essere 2.0.

La situazione opposta si verifica nel sistema CNT-PA dove i valori sono molto omogenei tra loro e la deviazione standard calcolata risulta essere 0.7.

Il sistema GNP-PA si colloca in una posizione intermedia tra i sistemi CB-PA e CNT-PA con una deviazione standard pari a 0.8.

In base quindi ai valori dei $T_{1\rho}H$ ottenuti per i diversi sistemi a più basso rapporto di stiro, si può concludere che il nanocomposito CB-PA presenta al suo interno zone a diversa mobilità. Il sistema, invece, CNT-PA è il nanocomposito con l'uniformità dinamica maggiore e quindi maggiore uniformità strutturale.

In Tabella 3.8 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per tutti i sistemi al massimo rapporto di stiro.

Tab. 3.8: valori di $T_{1\rho}H$ e deviazione standard per PA, CB-PA, GNP-PA e CNT-PA a Dr_{\max}

Segnale	ppm	$T_{1\rho}H$ (ms)			
		PA	CB-PA	GNP-PA	CNT-PA
C ₁	173.0	4.7	5.1	3.9	4.5
C ₂	42.9	7.9	15.6	5.3	5.6
C ₃	40.0	5.7	6.6	4.8	5.3
C ₄	36.6	6.6	7.6	3.7	3.1
C ₅	30.0	4.9	7.2	4.0	4.1
C ₆	26.4	5.4	4.2	4.3	4.2
<i>Dev. standard</i>		1.2	4.1	0.6	0.9

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ al rapporto di stiro più alto seguono lo stesso andamento di quelli al rapporto minimo: tra i nanocompositi stirati il sistema contenente il CB è quello che presenta zone a diversa mobilità rispetto ai sistemi GNP-PA e CNT-PA, che, avendo una deviazione standard paragonabile, risultano molto omogenei da un punto di vista dinamico-strutturale.

Per meglio visualizzare le differenze in termini di mobilità microscopica dei nanocompositi studiati si riportano, in Figura 3.44, due grafici $T_{1\rho}H$ vs ppm

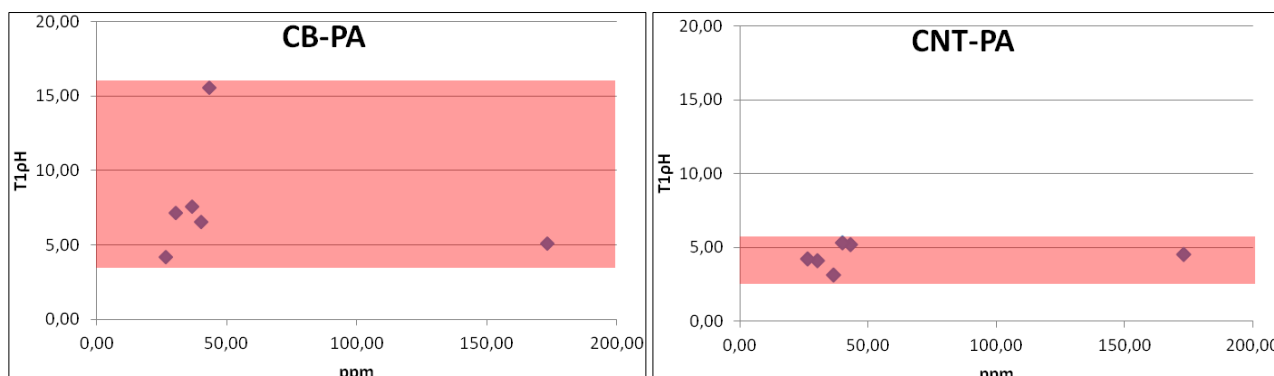


Fig. 3.44: grafici $T_{1\rho}H$ vs ppm dei sistemi CB-PA (a sinistra) e CNT-PA (a destra)

Dall'analisi dei grafici è possibile notare che la dispersione dei valori nel sistema CB-PA è maggiore rispetto al sistema CNT-PA: risulta, quindi, evidente la formazione di strutture più uniformi nel sistema CNT-PA.

In Tabella 3.9 sono riportati i valori di $T_{1\rho}C$ per tutti i sistemi al minimo rapporto di stiro.

Tab. 3.9: valori di $T_{1\rho}C$ per PA, CB-PA, GNP-PA e CNT-PA a Dr_{\min}

Segnale	ppm	$T_{1\rho}C$ (ms)			
		PA	CB-PA	GNP-PA	CNT-PA
C ₁	173.0	35.5	36.5	21.5	19.5
C ₂	42.9	11.8	7.9	9.3	8.0
C ₃	40.0	8.2	9.8	10.5	15.8
C ₄	36.6	9.6	9.3	9.4	10.8
C ₅	30.0	10.3	7.8	11.5	7.4
C ₆	26.4	8.9	11.5	4.6	8.7

Per quanto riguarda i valori di $T_{1\rho}C$ a più basso rapporto di stiro, le variazioni maggiori si hanno a carico del carbonio carbonilico (C₁) il cui valore varia da 36.5 del nanocomposito contenente il CB (praticamente invariato rispetto alla sola poliammide, 35.5) al valore minimo del nanocomposito contenente i CNT (19.5), passando per un valore intermedio di 21.5 relativo al sistema GNP-PA.

Tali risultati evidenziano come i CNT, grazie al loro seppur parziale allineamento, tendano ad interagire col carbonio carbonilico della matrice polimerica, al contrario del CB dove l'interazione è praticamente nulla.

In Tabella 3.10 sono riportati i valori di $T_{1\rho}C$ per tutti i sistemi al massimo rapporto di stiro.

Tab. 3.10: valori di $T_{1\rho}C$ per PA, CB-PA, GNP-PA e CNT-PA a Dr_{max}

Segnale	ppm	$T_{1\rho}C$ (ms)			
		PA	CB-PA	GNP-PA	CNT-PA
C ₁	173.0	28.6	12.6	15.6	19.0
C ₂	42.9	11.4	6.0	6.0	11.6
C ₃	40.0	10.9	6.5	5.3	7.9
C ₄	36.6	7.8	8.7	7.1	7.3
C ₅	30.0	8.0	12.1	11.6	10.3
C ₆	26.4	7.0	4.1	5.3	5.3

Analizzando i valori di $T_{1\rho}C$, invece, contrariamente a quanto avveniva per le fibre al minimo rapporto di stiro, il valore del carbonio carbonilico (C₁) aumenta progressivamente passando dal nanocomposito contenente il CB (12.6) al composito contenente i CNT (19.0), passando per quello contenente le GNP (15.6). Tale andamento indica un decrescente effetto plasticizzante dovuto alla sinergia tra lo stiramento e l'aggiunta del filler procedendo dal nanocomposito contenente il CB a quello con i CNT.

Per visualizzare meglio tale andamento è stato costruito grafico $T_{1\rho}C$ (del C₁) vs sistema di Figura 3.45.

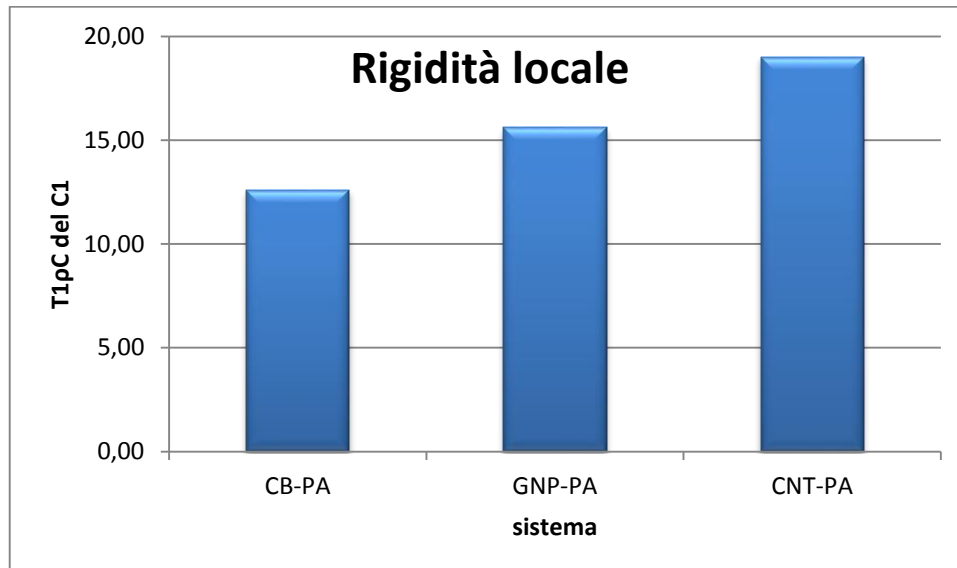


Fig. 3.45: grafico della rigidità locale per i tre nanocompositi studiati

E' evidente la maggiore rigidità locale per il sistema CNT-PA e parallelamente l'effetto plasticizzante del CB.

In Figura 3.46 sono riportate le prove meccaniche in funzione del rapporto di stiro (Dr), in particolare il modulo elastico (E), la tensione rottura (TS) e l'allungamento a rottura (EB) dei tre sistemi studiati e della poliammide pura.

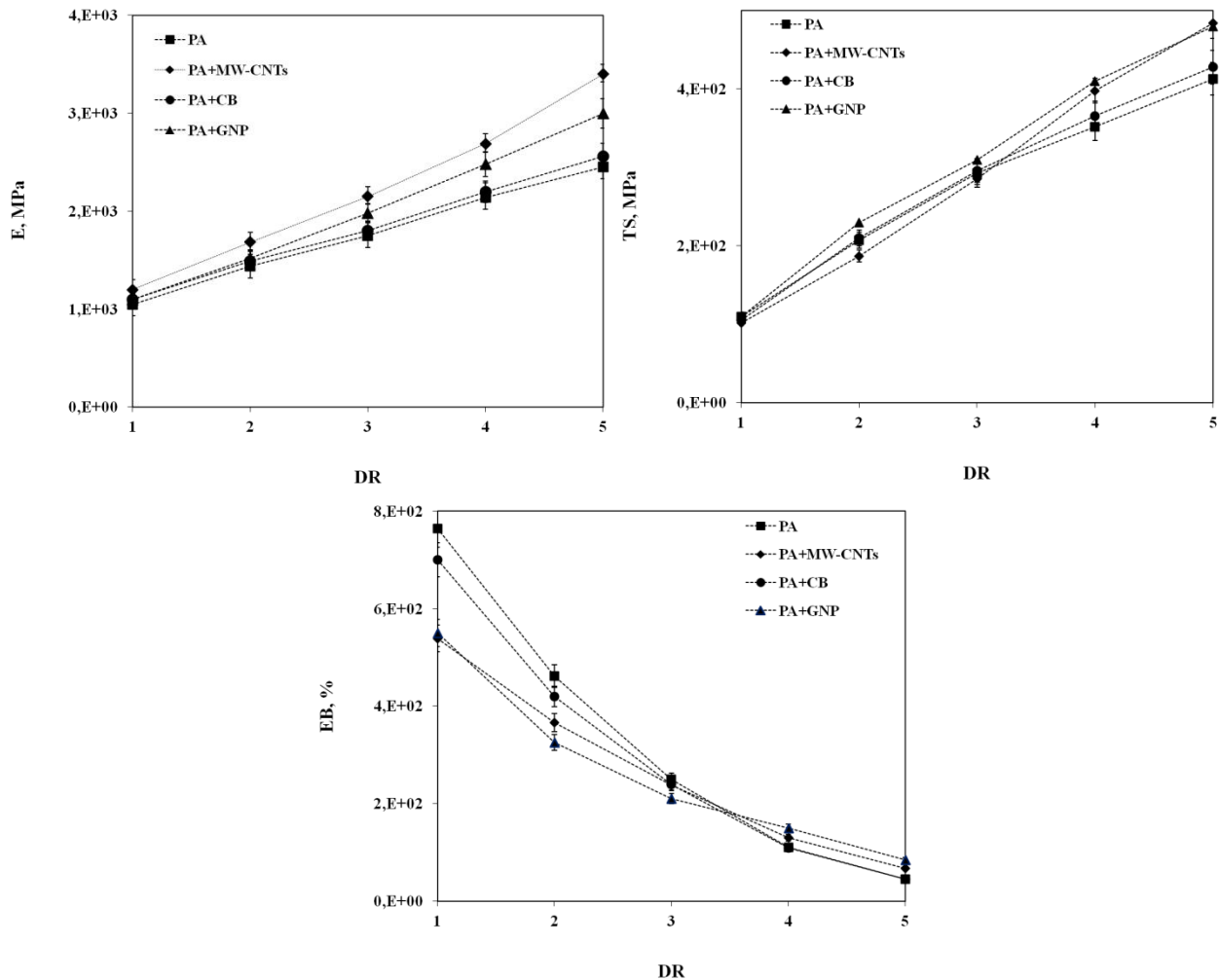


Fig. 3.46: risultati delle prove meccaniche sulla poliammide e sui nanocompositi studiati

Dal confronto dei tre sistemi si evince che i CNT causano il maggior incremento del modulo elastico rispetto alle GNP ed al CB. Si evince anche che il modulo elastico aumenta all'aumentare del rapporto di stiro.

Per quanto riguarda la tensione a rottura, fino a Dr_3 le fibre contenenti i CNT ed il CB presentano valori simili alla sola PA, mentre il sistema GNP-PA mostra valori più alti.

Per i Dr superiori a 3, i sistemi GNP-PA e CNT-PA assumono valori simili tra loro e più alti rispetto alla sola PA, mentre il sistema con il solo CB presenta una tensione a rottura di poco superiore a quella della sola poliammide.

L'allungamento a rottura dei due sistemi contenenti i CNT e le GNP è più basso della PA pura per Dr inferiori a 3, per poi subire un'inversione della tendenza a Dr maggiori di 3. Anche in questo caso, il sistema con i CB mostra valori di EB simili alla sola PA.

4. Conclusioni

In questa tesi è stato presentato lo studio di sistemi costituiti da carbonio nanostrutturato in poliammide per l'ottenimento di materiali dalle spiccate caratteristiche meccanico-strutturali: sono stati preparati e caratterizzati tre nanocompositi contenenti *carbon black*, nanoplacchette di grafeni e nanotubi di carbonio ed è stato individuato quello dalle superiori proprietà di rinforzo.

I sistemi sono stati efficacemente caratterizzati sia dal punto di vista morfologico-strutturale attraverso misure di microscopia elettronica e risonanza magnetica nucleare in stato solido. A tale scopo sono state utilizzate metodiche innovative come l'Energy Electron Loss Spectroscopy e la Selected Area Electron Diffraction.

Sono state condotte anche indagini di tipo meccanico, che hanno permesso di valutare parametri quali il modulo elastico, la tensione a rottura e l'allungamento a rottura dei sistemi studiati.

Tutte le tecniche di caratterizzazione utilizzate si sono rivelate altamente efficaci e complementari nello studio dei nanocompositi preparati; i risultati hanno rivelato significative connessioni tra le proprietà microscopiche e macroscopiche dei sistemi analizzati.

E' stato dimostrato che, applicando uno stiramento durante i processi di produzione delle fibre, migliorano le proprietà morfologiche, strutturali e meccaniche dei materiali grazie all'instaurarsi di particolari interazioni filler-matrice.

In particolare, nel sistema CNT-PA, il processo di filatura provoca l'allineamento dei CNT_{large} lungo la direzione dello stiramento; tale effetto migliora notevolmente le caratteristiche meccaniche e strutturali del materiale rispetto alla sola poliammide e ai sistemi CB-PA e GNP-PA.

Inoltre, solo nel sistema contenente i CNT_{large} si riscontrano fenomeni di aggregazione, ipotizzati in letteratura, che prevedono la formazione di strutture regolari contenenti fino a 6 nanotubi (*flower-bundle*).

Considerando il nanocomposito CNT_{large}-PA, si può concludere quindi, che stato prodotto un materiale buon candidato per lo sviluppo di sistemi di protezione individuale (giubbotti, elmetti, etc.).

Infine, sebbene il nanocomposito CNT-PA abbia mostrato le migliori caratteristiche, anche gli altri sistemi analizzati hanno mostrato un lieve miglioramento delle proprietà di rinforzo rispetto alla sola poliammide. Inoltre l'innovativo sistema di produzione delle GNP mediante l'uso delle microonde si è rivelato molto efficace in termini di tempo di processo e di qualità delle nanoplacchette ottenute.

Appendice – Le tecniche di caratterizzazione

La Microscopia Elettronica a Trasmissione e le tecniche correlate

Nello studio dei materiali polimerici nanostrutturati è necessario seguire un approccio che, oltre gli aspetti dinamico-meccanici, comprenda anche quelli morfologici.

Un'analisi morfologica accurata permette di valutare la distribuzione e la dispersione della fase organica nella matrice polimerica e può aiutare a prevedere le prestazioni finali dei sistemi nanostrutturati consentendo di modellizzare le relazioni struttura-proprietà per progettare materiali innovativi.

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM), grazie all'elevato potere di risoluzione (sino a 0.1 nm), è lo strumento d'elezione per l'analisi morfologica dei materiali nanostrutturati permettendo una visualizzazione diretta del campione a livello nanoscopico.

Inoltre, la grande potenza della tecnica TEM risiede nella rilevante mole di dati, qualitativamente diversi, che sono resi accessibili nel corso di uno stesso esperimento sebbene le deboli interazioni molecolari, la composizione organica e la bassa stabilità termica fanno della microscopia elettronica su polimeri molto più complicati rispetto a quelli su materiali inorganici [103].

In prima approssimazione, è possibile catalogare l'informazione ottenibile in tre grandi categorie:

- a) immagini della microstruttura del campione, con ingrandimenti fino ad un milione e mezzo di volte di volte (nel caso dello strumento utilizzato in questa tesi);
- b) diffrazione di elettroni, ottenibile su aree di diametro inferiore al micron;
- c) registrazione di altri segnali; di particolare importanza è lo spettro dei raggi X emessi da aree di diametro dell'ordine del migliaio di Angstrom (Energy Dispersive Spectroscopy) [103] e l'analisi della distribuzione di energia degli elettroni che hanno superato il campione (Energy Electron Loss Spectroscopy)[104], [105].

Per spiegare il principio su cui si basa la tecnica (la cui trattazione più approfondita va oltre gli scopi di questa tesi) si può usare un approccio notevolmente semplificato basandosi sulla stretta analogia che si può stabilire tra sistemi ottici e sistemi elettron-ottici.

In Fig. A-1 è schematizzato il cammino ottico degli elettroni in una lente opportuna (comunemente, un campo magnetico a simmetria assiale).

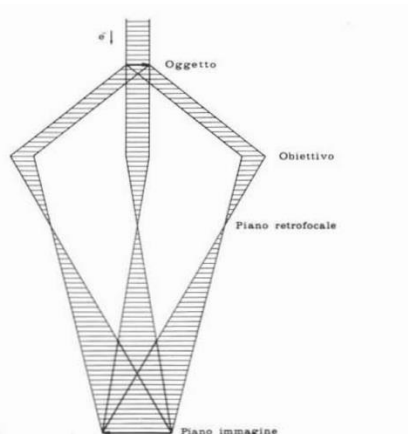


Fig. A-1: cammino ottico degli elettroni in una lente

Sul campione, che è tipicamente un disco di diametro infinito rispetto allo spessore (dai 50 ai 1000 Å), incide un fascio di elettroni prodotti da una sorgente costituita da un filamento di tungsteno o più recentemente da un cristallo di LaB₆. La loro trasmissione attraverso il campione comporta un'interazione la distribuzione elettronica nel campione; risulta un fattore di diffusione degli elettroni che è circa 10⁴ volte il corrispondente fattore di diffusione dei raggi X. Da una tale interazione forte discende tra l'altro la possibilità di ottenere effetti di diffrazione registrabili (Diffrazione Elettronica). La radiazione diffusa dall'oggetto può interferire e, opportunamente ricombinata, produrre un'immagine dell'oggetto. L'immagine formata sarà messa a fuoco da un successivo sistema di lenti proiettrici sia sul piano dell'immagine (modalità *imaging*) che su quello retro focale (modalità diffrazione elettronica). E' quindi possibile proiettare sul piano di osservazione (uno schermo fluorescente o un camera digitale) sia l'immagine del campione che il pattern di diffrazione elettronica.

Il limite di risoluzione ottenibile dipende dalla lunghezza d'onda della sorgente ed è, per un sistema ottico privo di aberrazioni, dello stesso ordine di grandezza, secondo quanto si evince dal principio di Abbe:

$$d = 0.6098 \frac{\lambda}{A_N}$$

dove d è la distanza tra due punti dell'immagine tra loro risolti, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente ed A_N è l'apertura numerica del sistema ottico.

Alle tensioni di accelerazione più comunemente in uso in microscopia TEM, comprese tra 100 e 300 kV al fascio elettronico è associata una lunghezza d'onda di pochi centesimi di Å ($\lambda = 0,037$ Å a 100 kV) [106]; sfortunatamente, però, la parzialmente correggibile aberrazione sferica e, in modo minore, l'aberrazione cromatica, portano a limiti di risoluzione punto-punto normalmente compresa tra 1 e 2 Å.

Indipendentemente dal microscopio utilizzato, un'accurata e precisa preparazione del campione è indispensabile per l'ottenimento di risultati TEM affidabili e riproducibili. Lo spessore del campione deve essere abbastanza piccolo (normalmente inferiore ai 100 nm) in modo da permettere al fascio di elettroni di attraversarlo senza problemi ed evitare effetti di scattering multiplo che introdurrebbe ulteriori difficoltà nell'interpretazione dei dati [103].

Campioni solidi quali nanocompositi polimerici possono essere assottigliati usando un ultra-microtomo dotato di una lama di diamante ed un angolo di taglio di 45° [107].

Qualora il materiale si presentasse particolarmente morbido, l'ultra-microtomo può essere usato in condizioni criogeniche.

Una delle tecniche correlate al TEM è l'EELS (acronimo di Energy Electron Loss Spectroscopy) cioè l'analisi della distribuzione di energia degli elettroni che hanno superato il campione e che possono o non aver perso energia o aver subito una collisione inelastica (di solito elettrone-elettrone). Le perdite di energia forniscono preziose informazioni riguardo la chimica e la struttura elettronica degli atomi presenti nel campione.

La tecnica EELS è un eccellente complemento all'EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), dato che permette l'identificazione di elementi leggeri che sono difficili da analizzare con l'EDS ed offre più informazioni rispetto alla semplice identificazione elementare.

Lo spettro EELS, (un esempio è riportato in Figura A-2) è diviso in due zone: quella *low-loss* e quella *high-loss*, il cui confine è generalmente ed arbitrariamente scelto a 50 eV.

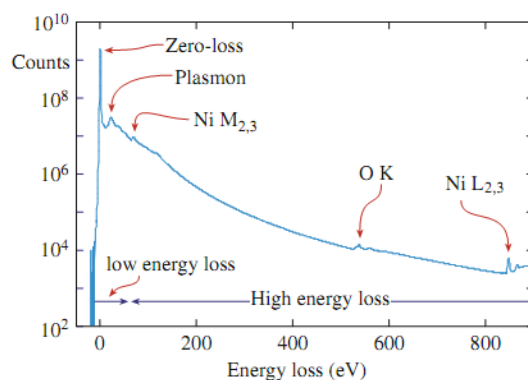


Fig. A-2: un tipico spettro EELS dove si distinguono le due zone: *low-loss* (a sinistra) ed *high-loss* (a destra)

Dalla tecnica EELS possono essere ottenute anche informazioni riguardo lo spessore del campione. Considerando che la quantità totale di scattering inelastico è direttamente proporzionale allo spessore del campione (t), si può scrivere un'equazione del tipo:

$$t = \lambda \ln \frac{I_t}{I_0}$$

Dove I_0 è l'intensità del picco zero-loss (il più intenso dello spettro, a 0 eV), I_t è l'intensità totale dello spettro nella regione *low-loss* (incluso I_0) e λ è il cammino libero medio per le perdite a bassa energia. L'intensità della regione superiore a 50 eV non è tenuta in considerazione in quanto è una piccolissima frazione rispetto a I_t .

Il valore di λ nell'equazione precedente lo si ricava da una parametrizzazione calcolata da Malis [108]:

$$\lambda = \frac{106F(E_0/E_m)}{\ln(2\beta E_0/E_m)}$$

dove λ è in nm, E_0 in keV, β in mrad, F è un fattore di correzione relativistico; E_m è la perdita di energia media in eV che, per un materiale di numero atomico Z , è data da: $E_m = 7.6 Z^{0.36}$

Il fattore relativistico F è dato da:

$$F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2}$$

La Risonanza Magnetica Nucleare

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) si basa sul fatto che molti nuclei atomici possiedono un momento angolare detto spin “I”. A differenza da quanto si potrebbe pensare, tale proprietà quantomeccanica non è associabile ad alcuna rotazione fisica [109]-[113].

Il fenomeno fisico della risonanza magnetica nucleare consiste nell’assorbimento di energia nell’intervallo delle radiofrequenze da parte di nuclei atomici con spin $I \neq 0$, quando essi sono sottoposti ad un campo magnetico statico B_0 .

Il numero N di livelli energetici generati per effetto *Zeeman* per un determinato nucleo in presenza di B_0 dipende dallo spin nucleare I e può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$N = 2I + 1$$

Va da sé che nuclei con spin nucleare $I=0$ non daranno luogo al fenomeno NMR.

Utilizzando una descrizione “semi-classica”, i momenti magnetici nucleari in un campo magnetico statico B_0 applicato lungo l’asse z, precessano alla frequenza di Larmor ν_L (figura 2) che è proporzionale a B_0 secondo l’equazione:

$$\nu_L = \gamma B_0$$

Il sistema viene perturbato dalla condizione di equilibrio applicando un campo a radiofrequenze lungo l’asse x o l’asse y e che oscilla ad una propria frequenza ν_1 . Allorquando ν_1 eguaglia la frequenza di *Larmor* si ha il massimo assorbimento di potenza da parte del sistema che si dice in risonanza.

Quando l’impulso a radiofrequenza viene spento, i nuclei tornano indietro alla condizione di equilibrio generando un segnale detto *free induction decay* (FID). Il FID è il segnale NMR nel dominio del tempo. Lo spettro NMR nel dominio della frequenza è ottenuto applicando al FID la trasformata di Fourier (Figura A-3):

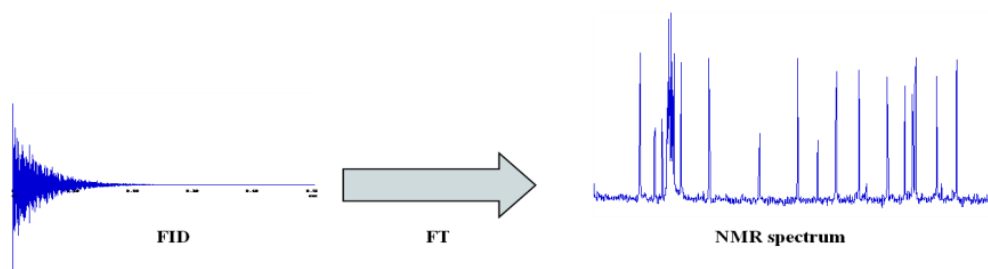


Fig. A-3: schematizzazione della trasformazione di un FID in uno spettro

È importante sottolineare che dopo aver perturbato il sistema con una certa sequenza di impulsi a radiofrequenza, il sistema tornerà indietro all’equilibrio mediante un processo chiamato rilassamento che è caratterizzato da una costante temporale chiamata tempo di rilassamento.

Gli spettri NMR di campioni in soluzione sono costituiti da segnali molto stretti dato che i campi magnetici locali che interagiscono sono mediati a zero da rapidi moti delle molecole. In particolare le interazioni anisotrope come le interazioni dipolari e quadrupolari sono mediate a zero dai moti molecolari che impediscono loro di causare l'allargamento dei segnali.

Generalmente la mobilità presente dei solidi non è sufficiente a mediare le interazioni anisotrope e gli spettri sono costituiti da segnali molto larghi, compromettendone la risoluzione.

Inoltre la scarsa mobilità nei solidi fa sì che i tempi di rilassamento siano molto lunghi dilatando notevolmente i tempi di acquisizione.

Per ovviare a questi inconvenienti negli ultimi decenni sono state sviluppate tecniche che mediano artificialmente le interazioni anisotrope e che consentono di ottenere segnali molto stretti anche in stato solido. Una di queste è rappresentata dalla rotazione all'angolo magico, *magic angle spinning* (MAS) [114]-[116].

La rimozione delle interazioni magnetiche anisotrope (che comprendono sia l'anisotropia di *chemical shift* che l'interazione dipolare) negli spettri NMR dei solidi attraverso la tecnica MAS consente di ottenere i *chemical shift* isotropi e le strutture fini degli spettri come nell'alta risoluzione per i liquidi. Tale metodo è adattissimo, quindi, per studiare legami e *cross-links* dei polimeri senza alterarne la struttura.

Il valore dell'angolo magico di 54.74° , al quale è fatto ruotare il campione, è stato scelto in modo da mediare a zero nella scala dei tempi NMR un fattore geometrico $(3\cos^2\theta-1)$ responsabile dell'allargamento dei segnali.

La tecnica MAS consiste perciò nella rotazione ad alta velocità del campione polverizzato ed impaccato in rotori all'angolo magico rispetto alla direzione del campo magnetico statico B_0 (Figura A-4).

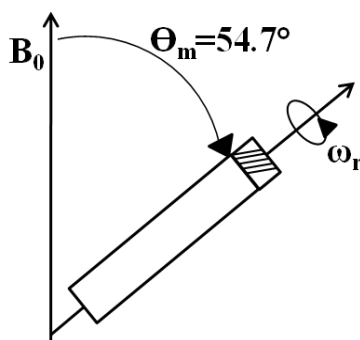


Fig. A-4: schematizzazione del rotore all'angolo magico

E' molto importante sottolineare che la frequenza di rotazione deve essere considerevolmente maggiore della frequenza in condizioni anisotrope; a frequenze inferiori si osservano bande rotazionali (*spinning side-bands*), distanziate di intervalli multipli della frequenza di rotazione.

All'aumentare della velocità di rotazione le *sidebands* vengono spostate sempre più verso l'esterno dello spettro e diventano meno intense. A velocità molto elevate le *sidebands* diventano trascurabili e lo spettro contiene solo i segnali stretti centrati alla frequenza di Larmor.

Come anticipato, dopo che è stato applicato l'impulso a radiofrequenza, il sistema si trova in uno stato energetico eccitato. Tale stato ad elevata energia indica che gli *spin* nucleari sono orientati in modo antiparallelo rispetto a B_0 .

Per tornare alla condizione di equilibrio termico, l'eccesso di energia deve essere scambiato con i nuclei circostanti mediante un'emissione stimolata che riporta alcuni nuclei all'orientazione parallela a B_0 . La velocità con la quale avviene tale processo è determinata da due costanti dette *tempi di rilassamento*: il tempo di rilassamento spin-reticolo (T_1) ed il tempo di rilassamento spin-spin (T_2).

I tempi di rilassamento sono dei parametri strettamente legati alle proprietà del materiale analizzato e conseguentemente alla dinamica del campione.

La velocità del ritorno del sistema all'equilibrio e cioè il riallineamento della magnetizzazione lungo l'asse z dipende dalla velocità dello scambio energetico fra i nuclei ed il reticolo [112]. Il processo mediante il quale la magnetizzazione viene ricostituita lungo l'asse z è caratterizzata da una costante temporale, T_1 , detta *tempo di rilassamento longitudinale*. Il T_1 è spesso chiamato tempo di rilassamento *spin-reticolo* e dipende dall'efficacia del trasferimento energetico dai nuclei eccitati al reticolo.

Un meccanismo di rilassamento simile è presente nei campioni solidi allorquando durante un esperimento di Cross-Polarizzazione la magnetizzazione dei nuclei è bloccata nel piano xy durante il tempo di contatto. Questa situazione è simile a quella che si verifica all'equilibrio termico quando la magnetizzazione è allineata lungo l'asse z sotto l'influenza di B_0 . Nel caso della magnetizzazione nel piano xy essa sarà allineata lungo x o y dal campo magnetico a radiofrequenze B_1 . In questo caso, però, la magnetizzazione, originariamente generata da B_0 , la cui forza in termini di frequenza di Larmor è dell'ordine dei MHz, è troppo grande per essere sostenuta da B_1 che è di alcuni ordini di grandezza inferiore a B_0 . Ciò genera un rilassamento della magnetizzazione bloccata nel piano xy la cui costante temporale, $T_{1\rho}$, è chiamata *tempo di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante*.

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}$ sono sensibili ai moti molecolari che avvengono nell'intervallo dei KHz; tali moti sono associati a riarrangiamenti cooperativi delle catene polimeriche che coinvolgono moti collettivi di un elevato numero di unità monomeriche.

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}C$, pur fornendo informazioni sui movimenti nel range dei KHz come $T_{1\rho}H$, non risentono del fenomeno della *spin diffusion* e quindi forniscono indicazioni sulla mobilità a livello locale.

Gli esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$ e $T_{1\rho}C$).

I picchi relativi a tutti i carboni di ciascuno spettro ottenuto variando la durata dell'impulso di *spin lock* sono stati integrati.

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando le equazioni:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right)$$

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}C}\right)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore pre-esponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di *spin-lock*. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 , $T_{1\rho}H$ o $T_{1\rho}C$.

In Figura A-5, come esempio, sono riportati i grafici dei valori dell'integrale in funzione della durata di *spin lock* per ciascun picco dello spettro NMR relativo alla poliammide, da cui sono stati calcolati i valori di $T_{1\rho}H$ (dal grafico di sinistra) e $T_{1\rho}C$ (dal grafico di destra).

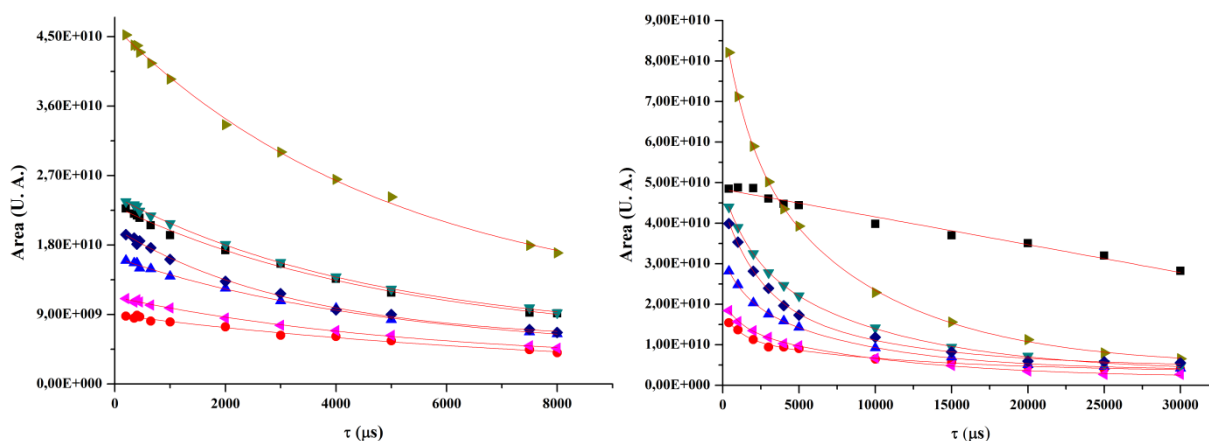


Fig. A-5: andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di *spin-lock* per la poliammide al minimo rapporto di stiro

Le funzioni teoriche calcolate riproducono bene l'andamento dei punti sperimentali per tutti gli esperimenti condotti sui diversi sistemi.

Le prove meccaniche

La necessità di acquisire informazioni relative alla risposta di un materiale sottoposto ad una sollecitazione è fondamentale se si vuole fare una scelta ottimale del materiale per ogni tipo di applicazione. In genere progettare significa definire le dimensioni di un oggetto e scegliere un materiale affinché durante la vita d'uso non si abbia cedimento (frattura o snervamento) e/o le deformazioni non superino valori prefissati.

Nel caso dei materiali in generale, e dei polimeri in particolare, la risposta in termini di deformazione o cedimento dipende da molti fattori: dalla natura del carico (in trazione mono-assiale, a taglio, in compressione), dalla sua variazione nel tempo (continuamente crescente, con andamento periodico, costante e prolungato nel tempo, localizzato e breve, ecc.), ma anche dalla temperatura, dalla geometria del manufatto, dalle proprietà chimiche e fisiche del materiale (resistenza ad ambienti aggressivi, transizioni termiche) che devono essere tali da non precludere la durabilità della funzione d'uso del materiale in esercizio.

Le prove di trazione sono le prove più comunemente utilizzate per determinare le proprietà meccaniche quali modulo elastico, tensione ed allungamento a rottura. Si applica una deformazione controllata ad un provino ad osso di cane e se ne misura la risposta del campione in termine di forza. In queste prove una traversa è fissa, l'altra è, invece, mobile.

L'apparecchiatura di prova è del tipo riportato in Figura A-6:

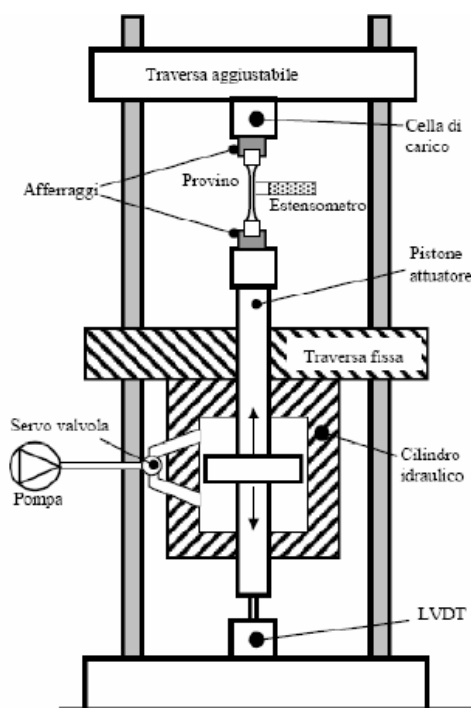


Fig. A-6: schema della strumentazione usata per le prove meccaniche a trazione

L'allungamento derivante da una sollecitazione di trazione mono-assiale è uno dei modi più semplici utilizzati per illustrare e ricavare le proprietà fondamentali dei materiali.

Una tipica curva sforzo-deformazione per un materiale duttile è riportata nella seguente figura:

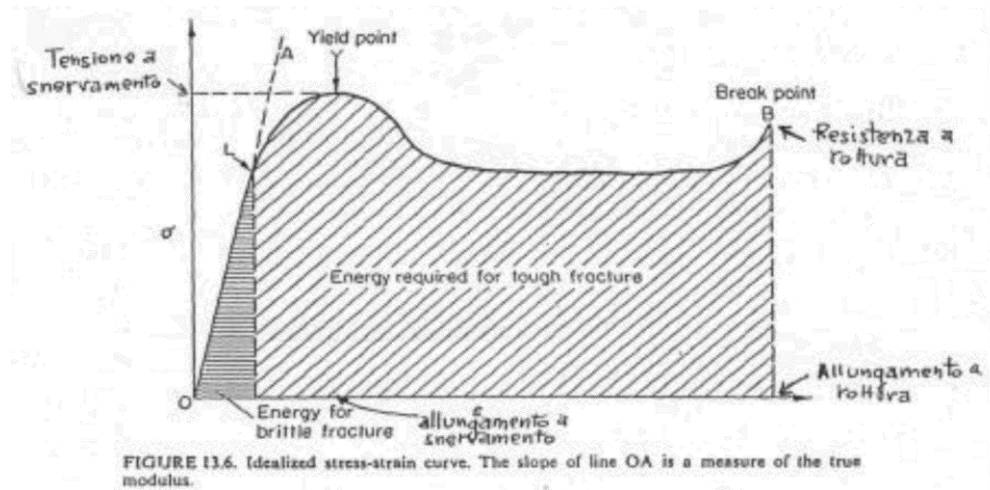


Fig. A-7: tipica curva stress-strain

Da tale curva è possibile ricavare molte proprietà meccaniche utili a progettare un materiale con specifiche caratteristiche, quali ad esempio, il modulo elastico, la tensione di snervamento (*yield stress*), la tensione a rottura (queste due proprietà che in figura appaiono uguali, non lo sono necessariamente) o, infine, l'allungamento a rottura. La resistenza del materiale è solitamente definita come il massimo valore di tensione che il materiale può sopportare prima del cedimento strutturale. Nel caso di prove in trazione monoassiale si parla di tensione a rottura (*tensile strength*).

Esistono materiali polimerici con basso modulo elastico e forte allungamento a rottura (tipicamente usati come elastomeri), materiali teneri, ma resilienti, materiali rigidi e tenaci (comportamento tipico di materiali semicristallini) o rigidi e fragili (comportamento tipico di termoindurenti e amorfi vetrosi), materiali molto rigidi, ma con basso allungamento a rottura (come le fibre).

A sua volta uno stesso materiale polimerico può avere proprietà assai diverse in relazione alla forma e disposizione delle catene polimeriche; in particolare fenomeni di orientazione, allineando le catene in una certa direzione rendono il materiale assai più rigido e resistente in quella direzione (ma anisotropo in quanto più tenero e debole nelle direzioni ortogonali) come succede ad esempio, volutamente, per le fibre.

Il modulo elastico (E) dipende dalla capacità dei legami atomici di deformarsi. Durante la deformazione elastica i legami vengono allungati, ma non rotti. Più è alta la forza di legame, maggiore è la rigidità del materiale.

Il modulo elastico è calcolato come la tangente alla porzione iniziale (tratto elastico) della curva stress vs strain ed è espresso come forza per unità di superficie, normalmente MegaPascals (Figura A-8).

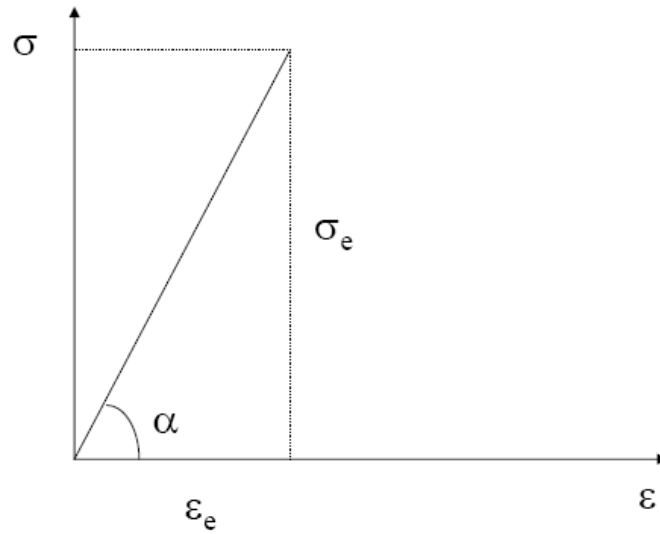


Fig. A-8: parte elastica della curva stress-strain

La tensione a rottura (TS) è calcolata dividendo il carico massimo applicato sul campione per l'area minima della sezione trasversale. Il valore ottenuto è espresso come forza per unità di superficie, normalmente MegaPascals.

L'allungamento a rottura (EB), infine, è calcolato dividendo il valore dell'estensione al momento della rottura per la lunghezza iniziale del campione e normalmente il risultato è espresso in percentuale.

Bibliografia

- [1] R. Roy, R. A. Roy, and D. M. Roy, "Alternative perspectives on 'quasi-crystallinity': non-uniformity and nanocomposites," *Mater. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 323–328, 1986.
- [2] S. Anandhan and S. Bandyopadhyay, "Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications."
- [3] P. Mulvaney, "Not all that's gold does glitter," *MRS Bull.*, vol. 26, no. 12, pp. 1009–1014, 2001.
- [4] A. K. Bhowmick, M. Bhattacharya, S. Mitra, K. D. Kumar, P. K. Maji, A. Choudhury, J. J. George, and G. C. Basak, "Morphology–Property Relationship in Rubber-Based Nanocomposites: Some Recent Developments," in *Advanced Rubber Composites*, Springer, 2011, pp. 1–83.
- [5] L. E. Nielsen, "Models for the Permeability of Filled Polymer Systems," *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 929–942, 1967.
- [6] S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology," *Polymer*, vol. 44, no. 3, pp. 857–866, 2003.
- [7] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3516–3523, Oct. 2001.
- [8] Y. Lee, B. Kim, W. Yi, A. Takahara, and D. Sohn, "Conducting properties of polypyrrole coated imogolite," *B Korean Chem Soc*, vol. 27, pp. 1815–1818, 2006.
- [9] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, and B. Raguse, *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*. CRC Press, 2002.
- [10] K. E. Strawhecker and E. Manias, "Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 2943–2949, Oct. 2000.
- [11] N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of polymer engineering*. Oxford; New York: Oxford University Press, 1997.
- [12] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, D. Sohn, and A. Takahara, "Transparent polymer nanohybrid prepared by in situ synthesis of aluminosilicate nanofibers in poly(vinyl alcohol) solution," *Soft Matter*, vol. 1, no. 5, pp. 372–377, 2005.
- [13] T. Kijima, *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications*. Springer, 2010.
- [14] S. Sahoo and A. K. Bhowmick, "Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 5, pp. 3077–3083, 2007.
- [15] J. Zheng, R. Ozisik, and R. W. Siegel, "Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10873–10882, 2005.
- [16] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, and Y.-P. Li, "Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 103–110, 2005.
- [17] S. P. Thomas, S. Thomas, R. Abraham, and S. Bandyopadhyay, "Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Contact angle studies based on water and methylene iodide," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, pp. 528–538, 2008.
- [18] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, and C. A. Wilkie, "Fire Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3774–3780, Oct. 2001.
- [19] F. Fei Fang, H. Jin Choi, and J. Joo, "Conducting Polymer/Clay Nanocomposites and Their Applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 1559–1581, Apr. 2008.

- [20] M. Zam, "Conducting polymer nanocomposites: a brief overview." [Online]. Available: http://www.academia.edu/1005638/Conducting_polymer_nanocomposites_a_brief_overview. [Accessed: 11-Nov-2013].
- [21] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63, Jun. 2000.
- [22] Y. C. Ke and P. Stroeve, *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Elsevier, 2005.
- [23] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. McGraw-Hill New York, 2006.
- [24] Y. D. Premchand, M. L. D. Vona, and P. Knauth, "Proton-Conducting Nanocomposites and Hybrid Polymers," in *Nanocomposites*, P. Knauth and J. Schoonman, Eds. Springer US, 2007, pp. 71–117.
- [25] Suryani and Y.-L. Liu, "Preparation and properties of nanocomposite membranes of polybenzimidazole/sulfonated silica nanoparticles for proton exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 332, no. 1–2, pp. 121–128, Apr. 2009.
- [26] S.-W. Chuang, S. L.-C. Hsu, and Y.-H. Liu, "Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells," *J. Membr. Sci.*, vol. 305, no. 1–2, pp. 353–363, Nov. 2007.
- [27] T. Pichler, "Molecular Nanostructures: Carbon ahead," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 332–333, May 2007.
- [28] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials," *Small*, vol. 6, no. 6, pp. 711–723, 2010.
- [29] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, Jul. 2010.
- [30] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [31] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications," *Science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, Aug. 2002.
- [32] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.
- [33] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, 2009.
- [34] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985.
- [35] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [36] P. M. Ajayan, "Nanotubes from Carbon," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1787–1799, 1999.
- [37] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, Jan. 2010.
- [38] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, "Super-tough carbon-nanotube fibres," *Nature*, vol. 423, no. 6941, p. 703, 2003.
- [39] H. Wang, W. Zhou, D. L. Ho, K. I. Winey, J. E. Fischer, C. J. Glinka, and E. K. Hobbie, "Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1789–1793, Sep. 2004.
- [40] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, and J. Douglas, "Thermal degradation and flammability properties of poly (propylene)/carbon nanotube composites," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 13, pp. 761–765, 2002.

- [41] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, May 2011.
- [42] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [43] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, Nov. 2005.
- [44] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008.
- [45] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [46] W. Yang, K. R. Ratinac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, and F. Braet, "Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene?," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 12, pp. 2114–2138, 2010.
- [47] Y. Sun and G. Shi, "Graphene/polymer composites for energy applications," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 4, pp. 231–253, 2013.
- [48] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, and L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 6, pp. 327–331, Jun. 2008.
- [49] H. Pang, Y.-C. Zhang, T. Chen, B.-Q. Zeng, and Z.-M. Li, "Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 25, p. 251907, Jun. 2010.
- [50] H. Pang, C. Chen, Y.-C. Zhang, P.-G. Ren, D.-X. Yan, and Z.-M. Li, "The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1980–1988, May 2011.
- [51] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005.
- [52] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, "A Chemical Route to Graphene for Device Applications," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 11, pp. 3394–3398, Nov. 2007.
- [53] P. K. Ang, S. Wang, Q. Bao, J. T. L. Thong, and K. P. Loh, "High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation–Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor," *ACS Nano*, vol. 3, no. 11, pp. 3587–3594, Nov. 2009.
- [54] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, Apr. 2009.
- [55] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, Feb. 2008.
- [56] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, May 2006.
- [57] A. Ghosh, K. V. Rao, S. J. George, and C. N. R. Rao, "Noncovalent Functionalization, Exfoliation, and Solubilization of Graphene in Water by Employing a Fluorescent Coronene Carboxylate," *Chem. – Eur. J.*, vol. 16, no. 9, pp. 2700–2704, 2010.
- [58] H. Liu, J. Gao, M. Xue, N. Zhu, M. Zhang, and T. Cao, "Processing of Graphene for Electrochemical Application: Noncovalently Functionalize Graphene Sheets with Water-Soluble Electroactive Methylene Green," *Langmuir*, vol. 25, no. 20, pp. 12006–12010, Oct. 2009.

- [59] B. Partoens and F. M. Peeters, "From graphene to graphite: Electronic structure around the K point," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 7, 2006.
- [60] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, and A. Mariani, "High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3428–3431, 2011.
- [61] X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, and S. Dai, "Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 25, pp. 4487–4489, Jun. 2010.
- [62] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, Mar. 2009.
- [63] J. Zheng, H.-T. Liu, B. Wu, C.-A. Di, Y.-L. Guo, T. Wu, G. Yu, Y.-Q. Liu, and D.-B. Zhu, "Production of Graphite Chloride and Bromide Using Microwave Sparks," *Sci. Rep.*, vol. 2, Sep. 2012.
- [64] S. Lee, D. Cho, and L. T. Drzal, "Real-time observation of the expansion behavior of intercalated graphite flake," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 231–234, Jan. 2005.
- [65] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, Jun. 1993.
- [66] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 289, no. 5–6, pp. 602–610, Jun. 1998.
- [67] R. Khare and S. Bose, "Carbon nanotube based composites-a review," *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 31–46, 2005.
- [68] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C₆₀: a new form of carbon," *Nature*, vol. 347, no. 6291, pp. 354–358, Sep. 1990.
- [69] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook, "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 182–184, Jan. 2000.
- [70] I. Willems, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, and J. . Nagy, "Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 317, no. 1–2, pp. 71–76, Jan. 2000.
- [71] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 2511–2514, Apr. 1996.
- [72] B. I. Yakobson and R. E. Smalley, "Fullerene nanotubes: C 1,000,000 and beyond," *Am. Sci.*, vol. 85, no. 4, pp. 324–337, 1997.
- [73] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, "Energetics of nanoscale graphitic tubules," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 21, pp. 12592–12595, Jun. 1992.
- [74] J. A. Thomson, J. Itskovitz-Eldor, S. S. Shapiro, M. A. Waknitz, J. J. Swiergiel, V. S. Marshall, and J. M. Jones, "Embryonic Stem Cell Lines Derived from Human Blastocysts," *Science*, vol. 282, no. 5391, pp. 1145–1147, Nov. 1998.
- [75] A. K. Bhowmick, *Current Topics in Elastomers Research*. CRC Press, 2010.
- [76] A. Ganguly, J. J. George, S. Kar, A. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A Rubber Nanocomposites Based on Miscellaneous Nanofillers," *Curr. Top. Elastomers Res.*, p. 89, 2010.
- [77] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, "Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 837–867, Jul. 2010.
- [78] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley, "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, no. 3–4, pp. 265–271, Jul. 2001.

- [79] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, and G. C. Walker, "Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 31, pp. 9034–9035, Aug. 2002.
- [80] S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Nanotubes and Nanowires: Recent Developments," in *Nanomaterials Chemistry*, C. N. R. Rao, h c mult A. Müller, and A. K. Cheetham, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 45–118.
- [81] B. K. Price, J. L. Hudson, and J. M. Tour, "Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 42, pp. 14867–14870, 2005.
- [82] D. C. Prevorsek, P. J. Harget, R. K. Sharma, and A. C. Reimschuessel, "Nylon 6 fibers: Changes in structure between moderate and high draw ratios," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 8, no. 1–2, pp. 127–156, 1973.
- [83] N. T. Z. Dintcheva, R. Arrigo, M. Morreale, F. P. La Mantia, R. Matassa, and E. Caponetti, "Effect of elongational flow on morphology and properties of polymer/CNTs nanocomposite fibers," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 12, pp. 1612–1619, 2011.
- [84] A. R. Bhattacharyya, T. . Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, "Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite," *Polymer*, vol. 44, no. 8, pp. 2373–2377, Apr. 2003.
- [85] J. K. . Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. van Es, J. Lohmar, W. . Blau, K. Schulte, A. . Windle, and M. S. . Shaffer, "A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres," *Polymer*, vol. 45, no. 6, pp. 2001–2015, Mar. 2004.
- [86] D. Handlin, R. Guzman de Villoria, S. Chan, K. Takahashi, H. Cebeci, M. Williams, E. Parsons, S. Socrate, and B. Wardle, "Elastic Properties of Aligned Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites with Controlled Morphology," 2012.
- [87] D. Handlin, R. Guzmán de Villoria, S. H. Chan, H. Cebeci, M. Williams, E. Parsons, S. Socrate, and B. L. Wardle, "Three-Dimensional Constitutive Relations of Aligned Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites," 2013.
- [88] F. Valentini, D. Roscioli, M. Carbone, V. Conte, B. Floris, G. Palleschi, R. Flammini, E. M. Bauer, G. Nasillo, and E. Caponetti, "Oxidized graphene in ionic liquids for assembling chemically modified electrodes: A structural and electrochemical characterization study," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 13, pp. 5823–5831, 2012.
- [89] Iswandi, J. Sahari, and A. B. Sulong, "Effects of Different Particles Sizes of Graphite on the Engineering Properties of Graphites/Polypropylene Composites on Injection Molding Application," *Key Eng. Mater.*, vol. 471–472, pp. 109–114, Feb. 2011.
- [90] E. Petrach, I. Abu-Isa, and X. Wang, "Synergy Effects of Conductive Fillers on Elastomer Graphite Composite Material for PEM Fuel Cell Bipolar Plates," *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 13, pp. 1665–1676, Jun. 2010.
- [91] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, "Hydrothermal Dehydration for the 'Green' Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, Jul. 2009.
- [92] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, "Nuclear double resonance in the rotating frame," *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 5, pp. 2042–2053, 1962.
- [93] R. Schreiber, W. S. Veeman, W. Gabrielse, and J. Arnauts, "NMR investigations of orientational and structural changes in polyamide-6 yarns by drawing," *Macromolecules*, vol. 32, no. 14, pp. 4647–4657, 1999.
- [94] N. S. Murthy, R. G. Bray, S. T. Correale, and R. A. F. Moore, "Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties," *Polymer*, vol. 36, no. 20, pp. 3863–3873, 1995.
- [95] P. Stadelmann, "JEMS JAVA electron microscopy software," *Version*, vol. 2, p. W2005, 2004.
- [96] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 39, no. 4, pp. 507–514, 2001.

- [97] D. Baowan, B. J. Cox, and J. M. Hill, "Dislodgement of carbon nanotube bundles under pressure driven flow," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 15, p. 155305, 2010.
- [98] J. W. Kang, K. O. Song, H. J. Hwang, and Q. Jiang, "Nanotube oscillator based on a short single-walled carbon nanotube bundle," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 9, p. 2250, 2006.
- [99] N. Thamwattana, B. J. Cox, and J. M. Hill, "Oscillation of carbon molecules inside carbon nanotube bundles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 14, p. 144214, 2009.
- [100] J. Gou, Z. Liang, C. Zhang, and B. Wang, "Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 36, no. 6, pp. 524–533, 2005.
- [101] P. Pötschke, H. Brünic, A. Janke, D. Fischer, and D. Jehnichen, "Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning," *Polymer*, vol. 46, no. 23, pp. 10355–10363, 2005.
- [102] N. T. Dintcheva, R. Arrigo, G. Nasillo, E. Caponetti, and F. P. La Mantia, "On the role of extensional flow in morphology and property modifications of MWCNT/polyamide-based fibers," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, no. 7, pp. 645–657, 2011.
- [103] J. Wu, C. M. Shaw, and D. C. Martin, "Electron Microscopy of Organic Materials: An Overview and Review of Recent Developments," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, vol. 2, 2012, pp. 509–525.
- [104] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer, 2011.
- [105] M. R. Libera and R. F. Egerton, "Advances in the transmission electron microscopy of polymers," *Polym. Rev.*, vol. 50, no. 3, pp. 321–339, 2010.
- [106] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission electron microscopy: a textbook for materials science," *Micron*, vol. 28, no. 1, pp. 75–75, 1997.
- [107] D. Studer and H. Gnaegi, "Minimal compression of ultrathin sections with use of an oscillating diamond knife," *J. Microsc.*, vol. 197, no. 1, pp. 94–100, 2000.
- [108] T. Malis, S. C. Cheng, and R. F. Egerton, "EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM," *J. Electron Microsc. Tech.*, vol. 8, no. 2, pp. 193–200, 1988.
- [109] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961.
- [110] M. Mehring, M. Mehring, M. Mehring, and M. Mehring, *High resolution NMR spectroscopy in solids*. Springer-Verlag Berlin, 1976.
- [111] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, vol. 1. Springer, 1990.
- [112] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. Wiley. com, 2008.
- [113] M. J. Duer, *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications*. Wiley. com, 2008.
- [114] I. J. Lowe, "Free Induction Decays of Rotating Solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 285–287, Apr. 1959.
- [115] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation," 1959.
- [116] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed," 1958.

Indice

<u>Presentazione e scopo della tesi</u>	pag. 1
--	--------

1. Introduzione

1.1 I nanocompositi polimerici	pag. 2
---	--------

1.2 I nanocompositi polimerici con carbonio nanostrutturato	pag. 8
--	--------

2. Parte Sperimentale

2.1 Materiali e metodologie di preparazione

2.1.1 La matrice polimerica	pag. 14
-----------------------------------	---------

2.1.2 I filler commerciali (CNT e CB).....	pag. 14
--	---------

2.1.3 La preparazione delle GNP.....	pag. 14
--------------------------------------	---------

2.1.4 La preparazione dei nanocompositi	pag. 16
---	---------

2.2 Tecniche di caratterizzazione

2.2.1 La microscopia elettronica a trasmissione	pag. 17
---	---------

2.2.2 La risonanza magnetica nucleare.....	pag. 17
--	---------

2.2.3 Le prove meccaniche	pag. 18
---------------------------------	---------

3. Risultati e discussione

3.1 Sistema CB-poliammide

3.1.1 Caratterizzazione del CB.....	pag. 19
-------------------------------------	---------

3.1.2 Caratterizzazione dei compositi CB-poliammide.....	pag. 20
--	---------

3.1.3 Conclusioni intra-sistema.....	pag. 26
--------------------------------------	---------

3.2 Sistema GNP-poliammide

3.2.1 Caratterizzazione dei GIC.....	pag. 28
--------------------------------------	---------

3.2.2 Caratterizzazione delle GNP secondo i due tipi di espansione (termica e MW).....	pag. 29
--	---------

3.2.3 Caratterizzazione dei compositi GNP-poliammide.....	pag. 33
---	---------

3.2.4 Conclusioni intra-sistema.....	pag. 37
--------------------------------------	---------

3.3 Sistema CNT-poliammide

3.3.1 Caratterizzazione dei CNT.....	pag. 38
--------------------------------------	---------

3.3.2 Caratterizzazione dei compositi CNT-poliammide.....	pag. 40
---	---------

3.3.3 Conclusioni intra-sistema.....	pag. 47
--------------------------------------	---------

3.4 Confronti inter-sistema	pag. 49
--	---------

<u>4. Conclusioni</u>	pag. 53
------------------------------------	---------

Appendice - Le tecniche di caratterizzazione

La microscopia elettronica a trasmissione e le tecniche correlate	pag. 54
---	---------

La risonanza magnetica nucleare.....	pag. 58
--------------------------------------	---------

Le prove meccaniche.....	pag. 62
--------------------------	---------

<u>Bibliografia</u>	pag. 65
----------------------------------	---------

Curriculum Vitae sintetico del Dott. Giorgio Nasillo

Nome: Giorgio

Cognome: Nasillo

Data di nascita: 21 Agosto 1982

Titolo di studio: laurea specialistica in chimica (classe 62/S); votazione conseguita: 110/110 e lode.

Posizione lavorativa attuale: Funzionario Tecnico-Scientifico - Area Tecnica, tecnico-scientifica ed elaborazione dati - Cat. D - Posiz. Econom. D1 - presso UniNetLab (Sistema di Laboratori di Ateneo) - Università degli Studi di Palermo

Publicazioni inerenti il dottorato di ricerca:

- N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, **G. Nasillo**, E. Caponetti, F.P. La Mantia - *Effect of the nanotube aspect ratio and surface functionalization on the morphology and properties of MW-CNTs polyamide based fibres*; Journal of Applied Polymer Science (2013), 129, 5, 2479-2489;
- F. Valentini, D. Roscioli, M. Carbone, V. Conte, B. Floris, G. Palleschi, R. Flammini, E. Bauer, **G. Nasillo**, E. Caponetti - *Oxidized graphene in ionic liquids for assembling chemically modified electrodes: a structural and electrochemical characterization study*; Analytical Chemistry (2012), 84, 13. 5823-5831;
- N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, **G. Nasillo**, E. Caponetti, F.P. La Mantia - *On the role of extensional flow in morphology and properties modifications in MW-CNTs polyamide-based fibers* - Macromolecular Materials & Engineering, (2011), 296, 645-657;
- *Graphene nanoplatelets (GNPs): new preparation methods and their structural characterization* - in stesura;
- *Preparation and characterization of polyamide-nanostructured carbon nanocomposites for textile applications* - in stesura;

Altre pubblicazioni:

- M. L. Saladino, E. Krалеva, S. Todorova, A. Spinella, **G. Nasillo**, E. Caponetti – *Synthesis and characterization of mesoporous Mn-MCM-41 materials*; Journal of Alloys and Compounds (2011), 509, 8798-8803;
- E. Krалеva, A. Spojakina, M.L. Saladino, E. Caponetti, **G. Nasillo**, K. Jiratova - *Synthesis and characterization of AlTiZr oxides as supports of active CoMo catalysts for hydrodesulphurization of thiophene*; Journal of Alloys and Compounds (2012), 513, 310-317;
- E. Krалеva, M.L. Saladino, A. Spinella, **G. Nasillo**, E. Caponetti - *H₃PW₁₂O₄₀ supported on mesoporous MCM-41 and Al-MCM-41 materials: preparation and characterization*; Journal of Materials Science (2011), 46, 7114-7120;
- **G. Nasillo**, M. L. Saladino, D. Chillura Martino, I. Natali, L. Dei, E. Caponetti - *A new preparation method of nanolime dispersion for the conservation of artworks – YOCOUCU - contribute and role of youth in conservation of cultural heritage*, 2011, pp.197-204. Edited by A. Macchia, E. Greco, B.A. Chiarandà, N. Barbabietola; ISBN: 978-88-97484-01-1;
- M.L. Saladino, A. Spinella, **G. Nasillo**, T.E. Motaung, A.S. Luyt, E. Caponetti - *The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA*; Polymer Degradation and Stability (2012), 97, 452-459;
- A. Zanotto, A. Spinella, **G. Nasillo**, E. Caponetti, A.S. Luyt - *Macro-micro relationship in nanostructured functional composites*; eXPRESS Polymer Letters (2012), 6, 5, 410-416;
- T.E. Motaung, A.S. Luyt, F. Bondioli, M. Messori, M.L. Saladino, A. Spinella, **G. Nasillo**, E. Caponetti - *PMMA-titania nanocomposites: properties and thermal degradation behaviour*; Polymer Degradation and Stability (2012), 97, 8;
- F. Cataldo, O. Ursini, M. Carbone, F. Valentini, P. Palleschi, **G. Nasillo**, E. Caponetti, T. Braun - *Thermal Properties, Raman Spectroscopy and TEM images of Neutron-Bombarded Graphite*; Fullerenes, Carbons and Nanostructures (2013), 21, 7;

Comunicazioni a congresso inerenti il dottorato di ricerca:

- A. Cataldo, **G. Nasillo**, M. Floriano, E. Caponetti, S. Mangialardo, P. Postorino - *Graphene nanoplates: exfoliation of graphite in water/ionic liquid mixtures and their characterization*; Nanoscience & Nanotechnology 2012, Frascati, 1-4 October 2012; POSTER;
- **G. Nasillo**, A. Cataldo, E. Caponetti - *Graphene nanoplatelets (GNPs): new preparation methods and their structural characterization*; the 15th European Microscopy Congress, Manchester Central, United Kingdom, 16 – 21 September 2012; POSTER;
- **G. Nasillo**, A. Cataldo, M. Floriano, E. Caponetti - *Preparazione assistita da microonde di nanoplacchette di grafite in miscela acqua/liquido ionico*; Convegno Congiunto delle sezioni Sicilia

e Calabria della Società Chimica Italiana, Messina (Italy), 1-2 December 2011; POSTER; *il poster si è classificato al 4° posto*

- **G. Nasillo**, M. L. Saladino, G. De Bellis, A. Tamburrano, M.S. Sarto, E. Caponetti - *Preparation and structural characterization of graphene and vinyl ester/graphene composites* - Poster al XXIV congresso della Società Chimica Italiana, Lecce (Italy), 11-16 September 2011; *il poster ha vinto il premio "L. Senatore" come miglior poster della Divisione di Chimica Fisica*
- E. Caponetti, **G. Nasillo**, A. Spinella, A. Zanotto - *Nanocomposites: physical chemical characterization activities at Centro Grandi Apparecchiature-UniNetLab Università di Palermo - Advances in Polymer based Materials and Related Technologies. A workshop in honour of Mimmo Acierno's 70th birthday*, Capri (Italy), 31 May -1 June 2011;

Periodi all'estero trascorsi durante il dottorato di ricerca:

- Visita Scientifica presso il Centro di Microscopia Elettronica (CIME) del Politecnico di Losanna (EPFL) per studi di Diffrazione Elettronica, Marzo-Aprile 2012;
- Visita Scientifica presso il Centro di Microscopia Elettronica (CIME) del Politecnico di Losanna (EPFL) per studi di Diffrazione Elettronica, Novembre 2011;

Seminari seguiti durante il dottorato di ricerca:

- C. Aprile - *Nanomaterials* - Università di Palermo, 04 Maggio 2012;
- A. Lindsay Greer - *Record-Breaking Materials Performance: exploiting the crystallization of glasses for toughness and memory* - EPFL (Svizzera), 26 Marzo 2012;
- S. Gradecak - *Semiconductor nanowires for energy applications* - EPFL (Svizzera), 19 Marzo 2012;
- T. E. Motaung - *The mechanical characterization of composites* - Università di Palermo, 19 Dicembre 2011;
- W. Strek - *Broad band white emission of nanomaterials doped with rare-earth ions* - Università di Palermo, 19 Dicembre 2011;
- F. Labat - *Modeling dye-sensitized solar cells using DFT* - Università di Palermo, 30 Novembre 2011;
- A. Spyros - *Solid State NMR for cultural heritage* - Università di Palermo, 19 Ottobre 2011;
- R. Noto - *Bruno Oddo* - Università di Palermo, 18 Febbraio 2011;
- V. Benfante e G. Calì - *Guida alla compilazione della tesi* - Università di Palermo, 28 Gennaio 2011