



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali-DICAM
ING-IND/22- Scienza e tecnologia dei materiali

Nanocompositi a base polimerica a durabilità modulata mediante il controllo delle proprietà antiossidanti di nanostrutture carboniose

LA DOTTORESSA
TERESI ROSALIA

IL COORDINATORE
PROF. ING. ANTONINA PIRROTTA

IL TUTOR
PROF. NADKA TZ. DINTCHEVA

CO TUTOR
PROF. F. P. LA MANTIA

CICLO XXXI
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2019

Introduzione e scopo della tesi

I nanocompositi a matrice polimerica hanno suscitato molto interesse negli ultimi decenni, sia nel mondo accademico che in quello industriale, in quanto, la dispersione di *filler* nanometrici all'interno di svariate matrici polimeriche, anche per piccole concentrazioni come dall'1 al 5% in peso, permette l'ottenimento di materiali con caratteristiche e proprietà nettamente superiori rispetto a quelle delle matrici pure.

Fra le nanoparticelle impiegate nella formulazione di nanocompositi a matrice polimerica, sicuramente quelle carboniose sono tra le più utilizzate, poiché contraddistinte da proprietà estremamente interessanti, quali proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche, che possono essere trasferite su larga scala ai nanocompositi che le contengono.

È noto ormai da diversi anni, infatti, come le nanoparticelle carboniose e, in particolar modo, nanotubi di carbonio e carbon black, inducano un pronunciato effetto rinforzante nelle matrici polimeriche in cui vengono disperse, apportando dunque, un incremento delle proprietà meccanica e, consentendo di formulare nanocompositi ad elevate prestazioni dotati anche di un'ottima stabilità termica ed elettrica.

Recentemente è stato riportato in letteratura come tali nanoparticelle carboniose, sono anche in grado di esplicare notevoli proprietà antiossidanti, riuscendo dunque a ritardare l'ossidazione e la degradazione delle matrici polimeriche in cui vengono disperse, ottenendo così un prodotto finale contraddistinto da una maggiore resistenza termo- e foto- ossidativa e, quindi una migliore durabilità rispetto alle matrici pure.

Tali proprietà anti-ossidanti vengono esplicate mediante un meccanismo "*radical scavenger*" in cui, le nanoparticelle carboniose agiscono da vere e proprie trappole di radicali, spegnendo i radicali formati in seno alla matrice polimerica in seguito ai fenomeni degradativi subiti della stessa sia durante i processi di lavorazione che durante la vita utile dei nanocompositi formulati

Lo scopo di questa tesi di dottorato, sulla base di quanto detto, è stato quello di esplorare la capacità delle nanoparticelle carboniose di intrappolare i radicali liberi e, di riuscire a controllare ed incrementare le loro proprietà anti-ossidanti sottoponendo queste ultime ad un trattamento ultra-sonico, in modo da indurre un'efficiente

modifica superficiale nelle nanoparticelle carboniose. Attraverso il trattamento ultrasonico, infatti, si è indotto un cambiamento nell'ibridizzazione di alcuni atomi di carbonio appartenenti alle superficie esterna delle nanoparticelle; tale variazione di ibridizzazione, effettuata in maniera controllata, ha permesso di ottenere delle nanoparticelle con spiccate proprietà anti-ossidanti e, di utilizzarle con successo per incrementare la resistenza alla degradazione termo- e foto- ossidativa delle matrici polimeriche prese in considerazione in questo studio. A tal fine, sono state valutate due matrici polimeriche con differente natura chimica, ovvero, un polietilene ad altissimo peso molecolare ed uno ionogel

Si è scelto di adoperare un polietilene ad altissimo peso molecolare, poiché è un materiale polimerico molto versatile, caratterizzato da ottime proprietà macroscopiche, le cui applicazioni interessano sia il mondo industriale, ad esempio per la produzione di lastre per coperture di grandi dimensioni, sia quello medicale; l'ottima bio-compatibilità, infatti, lo rendono un ottimo bio-materiale da utilizzare in ambito ortopedico, soprattutto per componenti di protesi articolari.

Considerato il crescente interesse industriale verso questo materiale, si è cercato di incrementare la sua resistenza alla foto- e termo- ossidazione attraverso l'introduzione delle nanocariche con proprietà anti-ossidanti controllate. Inoltre, le stesse nanocariche sono state disperse anche all'interno di una matrice del tipo "*soft materials*", ovvero uno ionogel innovativo, per verificare la loro capacità rinforzante e anti-ossidante anche su questa nuova categoria di materiali, con potenziali applicazioni industriali e/o bio-medicali.

Indice

Parte prima: Stato dell'arte	6
1 Nanoparticelle Carboniose.....	6
1.1. CNTs – Nanotubi di carbonio.....	6
1.1.1 Generalità.....	6
1.1.2 Difetti strutturali nei Nanotubi di Carbonio.....	7
1.2 Proprietà dei CNTs	9
1.2.1 Sintesi dei CNTs	11
1.2.2 Funzionalizzazione dei CNTs.....	15
1.2.3 Proprietà nanocompositi a base di CNTs.....	20
1.2.3.1 CB. – Carbon black	23
1.2.3.1.1 Generalità.....	23
1.2.3.1.2 Nanocompositi polimerici a base di CB variazioni con conducibilità.....	26
1.3 Grafene	31
1.3.1 Generalità e proprietà	31
References	34
2. Nanocompositi.....	37
2.1.1 UHMWPE - Ultra High Molecular Weight Polyethylene	37
2.1.1.1 Generalità.....	37
2.1.2 Nanocompositi CNTs/UHMWPE	39
2.2 Soft materials: IONOGEL	41
2.2.2 Generalità e Proprietà	41
2.2.3 Sintesi e morfologia degli ionogel.....	43
References	50
3. Degradazione.....	51
3.1 Generalità.....	51
3.2 Degradazione termo- e foto- ossidativa.....	53
3.3 Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Termo- e foto-ossidazione.....	55

3.4 Proprietà antiossidanti dei CNTs	59
3.5 Carbon black come antiossidante termico	65
Refereces	69
4. Modifica mediante trattamento fisico: Sonicazione	70
References	78
Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti	80
5. Preparazione dei nanocompositi a base di UHMWPE	80
5.1 Parte sperimentale – Materiali Utilizzati	80
5.2 Tecniche di preparazione	82
5.3 Tecniche di analisi e strumentazione	84
5.3.1 Caratterizzazione reologica	84
5.3.2 Prove di Termo e Foto-Ossidazione	85
5.3.3 Caratterizzazione spettroscopica	87
5.3.4 Caratterizzazione morfologica.....	88
5.3.5 Saggio al DPPH	88
5.3.6 L'analisi termo-gravimetrica (TGA).....	88
5.3.7 Dynamic light scattering.....	88
6. Nanocompositi polimerici a base di CNTs “sonicati 1”	90
6.2 Discussione dei risultati ottenuti.....	90
7. Nanocompositi polimerici a base di CNTs “sonicati 2”	118
7.1 Discussione dei risultati ottenuti.....	118
8. Nanocompositi polimerici a base di CB	133
8.1 Discussione dei risultati ottenuti.....	133
References	150
Conclusioni.....	151

Parte prima: Stato dell'arte

1 Nanoparticelle Carboniose

1.1. CNTs – Nanotubi di carbonio

1.1.1 Generalità

Le particelle carboniose hanno riscosso molto interesse negli ultimi decenni, sia nel mondo scientifico che in quello industriale; in ambito scientifico la svolta si ebbe nel 1985 con la scoperta dei '*fullerene buckyballs*' la terza forma allotropica del carbonio. I nanotubi di carbonio (CNTs) vennero scoperti casualmente nel 1991, quando Sumio Iijima [1], ricercatore giapponese, scoprì la possibilità di formare strutture tubolari chiuse alle estremità, aventi diametro nanometrico. Trattasi di particelle carboniose in cui, uno o più fogli sovrapposti di grafene si ripiegano a formare una struttura cilindrica vuota, le cui proprietà dipendono dalla disposizione atomica, dal diametro, dalla lunghezza dei tubi e dal numero di fogli che costituiscono i CNT.

Gli atomi di carbonio all'interno dei CNT sono ibridizzati sp^2 , anche se, per effetto della curvatura circolare della struttura si osserva una reibridazione degli orbitali σ - π con conseguente orientazione dei tre legami σ leggermente fuori dal piano e maggiore delocalizzazione degli orbitali π all'esterno del tubo.

In relazione al numero di fogli di grafene che li costituiscono, i CNTs possono essere distinti in single-walled carbon nanotubes (SWNTs), multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), o double-walled carbon nanotubes (DWNTs). SWNTs e DWNTs sono cilindri contenenti rispettivamente uno o due fogli di grafene, mentre i MWNTs sono costituiti da molti cilindri concentrici di fogli di grafene, per cui possono essere considerati come l'assemblaggio coassiale di più SWNTs, separati l'uno dall'altro di circa 0,36 nm. (Fig.1.1)

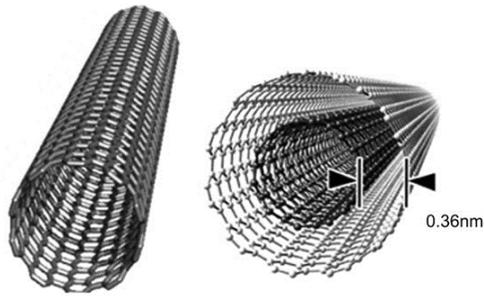


Fig.1.1 Rappresentazione di un single-walled carbon nanotubes e di un multi-walled carbon nanotubes

Nei MWNTs, a differenza dei CNTs a parete singola, la funzionalizzazione avviene solo sulla parete esterna mentre il tubo interno rimane intatto fornendo ottime proprietà meccaniche ed elettriche, rendendolo ideale per utilizzarlo nei compositi polimerici. [2]

Lo studio delle proprietà fisiche dei nanotubi, ha evidenziato proprietà eccezionali, grazie alle quali i CNTs possono essere utilizzati in numerose applicazioni.

1.1.2 Difetti strutturali nei Nanotubi di Carbonio

I nanotubi di carbonio presentano principalmente tre tipi di difetti [3]:

- Difetti da legami insaturi: causati dalla presenza di vacanze o atomi in posizione interstiziale, causati dai mancati legami degli atomi di C con gli atomi circostanti;

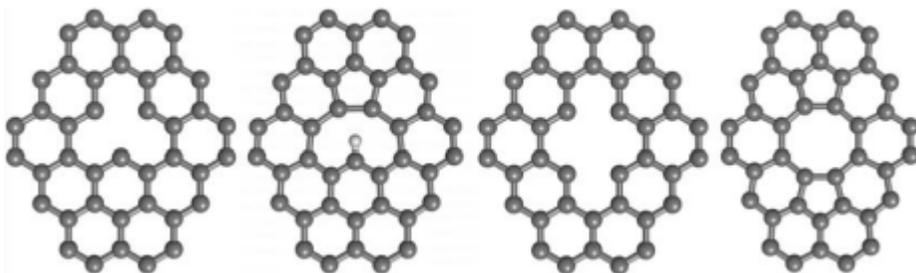


Fig.1.2 Difetti da legami insaturi.

- Difetti topologici: causati dalla sostituzione delle consuete celle esagonali con alcune pentagonali che possono provocare delle deformazioni e variazioni di chiralità del nanotubo. Fanno parte di questa categoria anche i difetti di *Stone-Wales*, dovuti alla presenza di due coppie di celle pentagonali ed eptagonali generate da una rotazione di 90° di uno dei legami del reticolo esagonale, i quali provocano piccole variazioni locali di diametro, senza variare la chiralità;

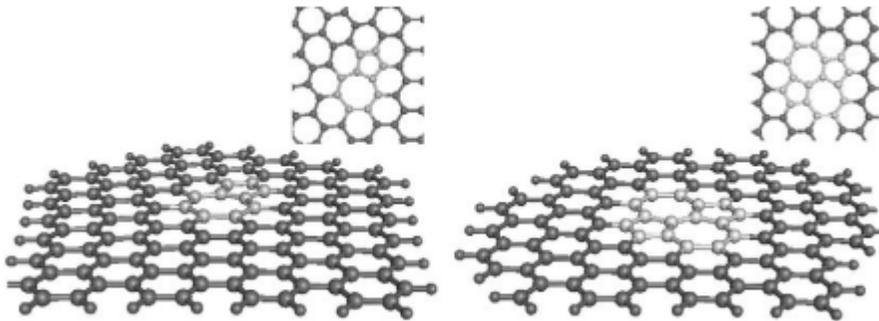


Fig.1.3 Difetti topologici.

Difetti di reibridizzazione: in cui all'interno del reticolo ibridizzato sp^2 , si ha una reibridizzazione di alcuni atomi di carbonio in sp^3 .

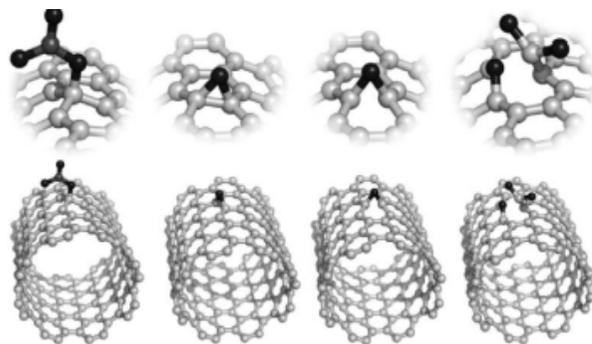


Fig.1.4 Difetti di reibridizzazione

Attraverso trattamenti termici ad elevate temperature o, mediante trattamenti fisici differenti, è possibile incrementare la concentrazione di difetti presenti sulla superficie

delle nanoparticelle; infatti, l'introduzione di tali difetti comporta un ampliamento dello spettro di applicazioni e proprietà di queste nanostrutture.

La presenza di difetti, implica spesso una variazione delle proprietà dei nanotubi, per cui da anni se ne varia a piacimento la concentrazione, al fine, ad esempio, di influenzarne in qualche modo la rigidità o le proprietà antiossidanti. Sicuramente tra i difetti sopra menzionati, i più significativi sono quelli di *Stone-Wales*; infatti, una volta formati, gli eptagoni e i pentagoni riescono a muoversi lungo la struttura dando vita a centri di dislocazione, comportando, alla fine, la chiusura della struttura. Inoltre, i difetti di *Stone-Wales* si trovano al centro di importanti trasformazioni strutturali che danno luogo, ad esempio, alla coalescenza tra CNT e fullereni, alla formazione delle suddette giunzioni intramolecolari per dispositivi nano elettronici, nonché al comportamento plastico o fragile dei CNT sottoposti a deformazione meccanica. I difetti nelle nanoparticelle carboniose possono formarsi nel corso dei processi di sintesi, durante l'accrescimento, mentre si effettuano i processi di purificazione oppure, durante i processi di lavorazione del nanocomposito, in cui si raggiungono elevate temperature.

1.2 Proprietà dei CNTs

Com'è noto a tutti ormai da anni, i CNTs godono di eccellenti proprietà elettriche, meccaniche e termiche.

Proprietà meccaniche: I nanotubi di carbonio sono tra i materiali più duri e resistenti, sono infatti caratterizzati da un'ottima flessibilità e rigidità. Infatti, i legami σ carbonio-carbonio presenti nella struttura, conferiscono ad essi ottime proprietà meccaniche; inoltre, a seguito del ripiegamento dei fogli di grafene, la componente assiale del legame si rafforza notevolmente. Sperimentalmente il modulo di Young e la resistenza a trazione vengono misurati sottoponendo a trazione fasci contenenti i nanotubi, fissando prima il fascio alle estremità. Viene, dunque, misurata la deformazione in funzione della forza assiale applicata. Sulla base dei dati ottenuti, è stato dimostrato come il modulo di Young dei SWNT dipende dal diametro dei tubi mentre, nel caso dei MWNT, occorre tener conto anche dell'interazione inter-tubo che

si instaura tra le diverse pareti che formano il MWNT, per cui il modulo elastico di un MWNT è superiore a qualsiasi SWNT. Valori tipici secondo i calcoli teorici e le misure sperimentali sono compresi tra 1.1 e 1.3 TPa [4]. Inoltre, i nanotubi di carbonio sono capaci di sopportare elevati livelli di deformazione plastica senza fratturarsi. I nanotubi possono subire deformazioni assiali fino al 16% senza frattura [4-5].

Proprietà elettroniche: una delle peculiarità dei CNT, è che possono assumere un comportamento metallico o semiconduttore a seconda della loro chiralità; infatti, i SWNTs possono classificarsi come semiconduttori o conduttori metallici, a seconda della loro struttura e del loro intervallo di banda di conduzione, che varia da 0 a 2, mentre, i MWNTs sono metallici. Pertanto, alcuni nanotubi hanno conducibilità superiore a quella del rame (Cu) dell'ordine di 10^5 - 10^6 S/m e sono in grado di trasportare una densità di corrente di 4×10^9 A/cm², circa 1000 volte superiore di quella del rame metallico, proprietà che li rende ottimi come materiali elettronici per display a basso peso. Altri CNTs invece, si comportano come il silicio.

Proprietà termiche: sono considerati ottimi conduttori termici lungo il tubo, ma buoni isolanti lateralmente all'asse del tubo. Alcune misure effettuate mostrano che un SWCNT ha una conduttività termica lungo il suo asse di circa $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mentre i MWCNTs hanno un valore di picco di circa $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 320 K; confrontando questi valori con quelli del rame si nota che i CNTs sono nettamente superiori. In caso di compositi, importanti fattori limitanti sono la qualità di dispersione e le barriere termiche interfase [6].

Proprietà chimiche: i nanotubi a parete singola, mostrano delle notevoli proprietà di capillarità e resistono agli agenti antiossidanti; queste caratteristiche chimiche sono state associate alla particolare struttura tubolare e, in particolar modo, all'elevato rapporto superficie/peso che li rende anche ideali all'adsorbimento di gas o di liquidi [7]. Essi trovano inoltre, largo impiego in ambito elettrochimico, come elettrodi di super-condensatori, in quanto, a causa della loro elevata porosità (e quindi notevole area superficiale efficace per scambi elettrochimici), sono in grado di immagazzinare

grosse quantità di energia e, sono caratterizzati da processi di carica e scarica molto rapidi [8].

Inoltre, recenti studi hanno portato alla realizzazione di sensori a base di nanotubi in grado di rispondere all'assorbimento di alcune specie gassose variando la loro conducibilità elettrica.

In particolare Kong et al. [9], hanno osservato che la conduttività dei CNTs dipende fortemente dalla loro struttura e, quindi, che un eventuale drogaggio da parte di agenti esterni (come specie gassose adsorbite), implicherebbe una variazione netta di questo parametro; pertanto hanno realizzato dei dispositivi che forniscono precise informazioni sull'adsorbimento di specie come NO_2 ed NH_3 . La resistenza elettrica di un singolo nanotubo cambia notevolmente (c.ca tre ordini di grandezza) se esposto ad NO_2 o NH_3 . Questi dispositivi potrebbero rappresentare un'innovazione non indifferente; infatti, basti pensare che i sensori tutt'oggi utilizzati allo stato solido per la determinazione di NO_2 e NH_3 , generalmente operano a temperature superiori ai 400°C , con una sensibilità circa 1000 volte inferiore [10]. Il limite attuale di questi sensori risiede però nella enorme difficoltà di costruire un dispositivo a SWCNT.

1.2.1 Sintesi dei CNTs

I CNTs vengono prodotti principalmente mediante tre metodi:

1. Scarica ad arco
2. Chemical Vapor Deposition
3. Laser ablazione

Tutti e tre i metodi consentono di ottenere sia nanotubi a parete singola, che a parete multipla

- Scarica ad arco: questo è il metodo più semplice e comunemente utilizzato per la produzione dei CNTs. È stato il primo metodo utilizzato per la produzione dei CNTs nel 1991.

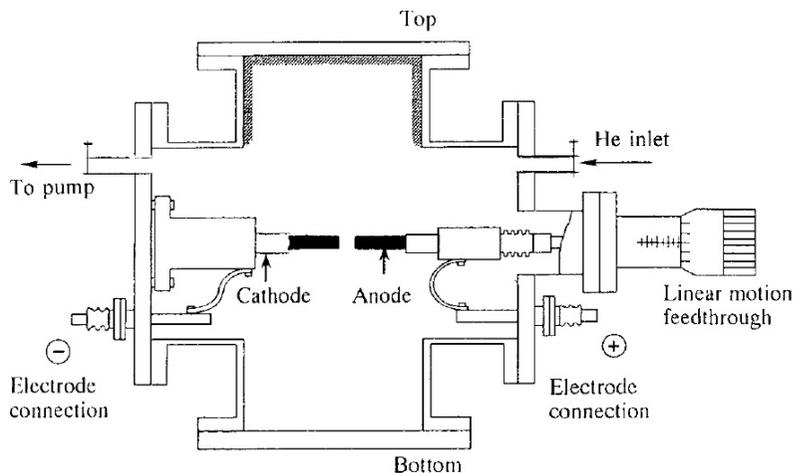


Fig. 1.5 Rappresentazione schematica di macchina ad arco elettrico.

Tale metodo consiste nel far evaporare gli atomi di carbonio per mezzo di un plasma, mediante l'utilizzo di due elettrodi e di gas inerte, tipicamente He o Ar.

Gli elettrodi sono due barre di grafite, posizionate da un capo all'altro, tra le quali viene applicata una differenza di potenziale di circa 20 V; inoltre, i due elettrodi sono percorsi da una corrente diretta compresa tra 50 e 100A. Le elevate temperature raggiunte all'interno della camera, circa 4000°C, causano la sublimazione del carbonio all'anodo.

Dunque, il carbonio formatosi andrà a depositarsi sulle pareti del reattore e sull'elettrodo stesso, formando una sorta di ragnatela. Variando le condizioni operative, sarà dunque possibile ottenere del carbonio che presenta svariate morfologie, tra cui quelle dei Nanotubi di carbonio.

Infatti, con questo metodo è possibile ottenere selettivamente sia MWNT che SWNT, con dimensione abbastanza controllata ed omogenea.

Tuttavia questo non è un metodo che consente di ottenere dei CNTs puri, piuttosto il prodotto ottenuto presenta diverse concentrazioni di impurità, quali ad esempio grafite, fullereni[11-12].

Chemical Vapor Deposition: è la tecnica più largamente utilizzata per la produzione di CNTs su larga scala ad elevata purezza, essendo il solo metodo in continuo (o semi-continuo).

Mediante questa tecnica è possibile ottenere un prodotto finale con dimensioni controllate, poiché l'accrescimento dei CNTs avviene su un substrato che può essere opportunamente sagomato.

Una gocciolina di metallo viene esposta a contatto con una fonte di carbonio alle alte temperature. Il carbonio si scioglie su una faccia della gocciolina e precipita sull'altra faccia, dando luogo ad una struttura di grafite circolare il cui diametro sarà funzione dalla dimensione della goccia di metallo.

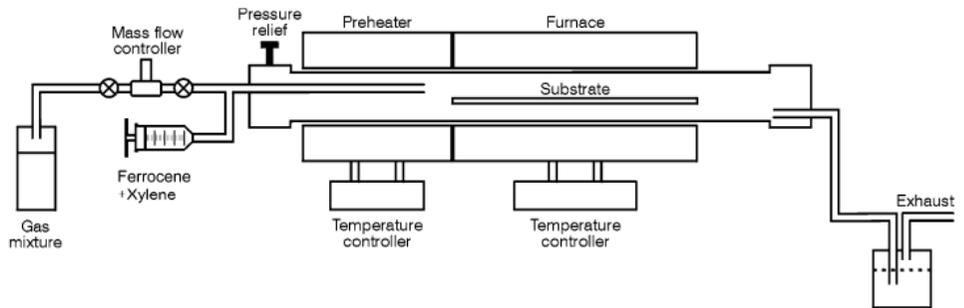


Fig. 1.6 Schema di una macchina per CVD

Un sistema semplice che potrebbe essere utilizzato a tal fine è quello mostrato in figura. Durante la decomposizione della miscela, il carbonio si deposita sul metallo fuso dando luogo ad allineamenti di MWNT, che crescono rapidamente fino al raggiungimento della massima lunghezza.

Nonostante il vantaggio di ottenere CNTs abbastanza puri, a causa delle temperature utilizzate vengono prodotti dei nanotubi con strutture di grafene meno ben definite. [11-12-13]

Il processo avviene mediante l'utilizzo di catalizzatori, quali Fe, Ni, Co, Pt, Pd, che consentono di diminuire notevolmente le condizioni operative, che si portano al di sotto dei 1000°C, per quanto riguarda la temperatura, mentre la pressione operativa si discosta dai pochi Torr alla pressione atmosferica.

Ablazione Laser: mediante questa tecnica è possibile produrre i CNTs all'interno di un tubo orizzontale, dove viene fatto fluire un gas inerte a pressione controllata. In questo processo un laser vaporizza un bersaglio di grafite contenente piccole quantità di catalizzatore metallico.

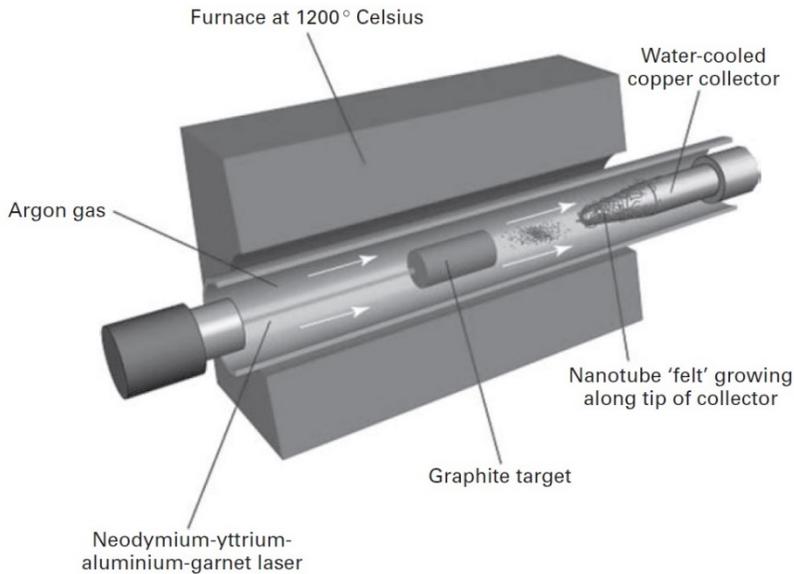


Fig. 1.7 Schema di una macchina per ablazione laser

L'obiettivo è posizionato all'interno di un forno alla temperatura di 1200°C e in atmosfera inerte. I nanotubi che si trovano sulla superficie fredda del reattore, non appena incontrano il carbone vaporizzato condensano. La resa del processo di sintesi dei CNTs è di circa il 70% [11].

Confrontando i tre processi, certamente il metodo di vaporizzazione laser è quello che mostra una resa più elevata nella sintesi dei SWNTs. I CNTs generati tramite ablazione laser e arc discharge sono relativamente impuri, con la presenza di particelle carboniose e non permettono di operare su larga scala. In tutti e tre i processi i costi di produzione sono elevati [11].

1.2.2 Funzionalizzazione dei CNTs

Come vedremo più avanti, quando si ha la necessità di disperdere CNTs, risulta necessaria la loro funzionalizzazione così da garantirne una buona dispersione e, pertanto, ottenere un nanocomposito altamente performante. La funzionalizzazione, dunque, non è altro che l'aggiunta di gruppi funzionali lungo la superficie dei nanotubi. La modificazione dei nanotubi può essere suddivisa in due categorie, a seconda se i legami chimici tra CNTs e gruppo funzionale siano di tipo covalente o non covalente.

Funzionalizzazione non-covalente: non modifica le proprietà fisiche dei CNTs, migliora semplicemente la solubilità e la processabilità. È una funzionalizzazione che mantiene inalterate le proprietà elettroniche nonostante consenta di legare specie chimiche ai CNTs, attraverso forze deboli di Van Der Waals.

Esempi di funzionalizzazione non covalente sono: *esoedrica* che riguarda il ricoprimento esterno dei nanotubi; *endoedrica*, che riguarda l'incapsulamento di molecole esterne attraverso le cavità interne dei CNTs. La funzionalizzazione *esoedrica*, viene comunemente utilizzata per impedire l'instaurarsi di agglomerati di CNTs, consentendo dunque una dispersione ottimale; le pareti dei nanotubi vengono rivestite con tensioattivi, policromatici, polimeri e biomolecole.

Lo svantaggio principale di questo tipo di funzionalizzazione è che le forze tra le molecole e i nanotubi sono deboli, pertanto se utilizzati come riempitivo nei nanocompositi presentano un'efficienza di trasferimento di carica piuttosto bassa[14].

Nel caso della funzionalizzazione *endoedrica*, si ha invece il riempimento delle cavità dei CNTs, così da produrre nano-cablaggi utili ad esempio per incapsulare molecole o, immagazzinare liquidi...; l'esempio più originale che utilizza questa tipologia di funzionalizzazione, è la realizzazione del "più piccolo termometro mai realizzato dall'uomo" con un *range* di temperatura va da 50°C a 500°C [15].

Funzionalizzazione covalente, in cui si instaurano dei legami chimici covalenti tra CNTs ed il gruppo funzionale. Questa funzionalizzazione consente di migliorare l'adesione tra la nano-carica e la matrice polimerica ottenendo un miglioramento delle

proprietà meccaniche. Per ottenere modificazioni covalenti, è possibile intervenire sui difetti strutturali presenti o indotti sulle superfici dei nanotubi. Per mezzo degli orbitali π presenti, i CNTs presentano un'elevata tendenza a formare legami covalenti con le specie chimiche, questa funzionalizzazione migliora la solubilità, ma anche l'adesione tra matrice polimerica e nanotubo di carbonio. Ciò nonostante, questa funzionalizzazione presenta anche dei "contro" ovvero, a causa dell'attacco chimico di specie sulla superficie dei CNTs si induce la presenza di difetti superficiali, quali ad esempio la frammentazione del tubo o la distruzione dei fogli di grafene con conseguente riduzione delle proprietà dei CNTs.

La funzionalizzazione covalente può avvenire in diversi modi, come schematizzato in figura 1.8.

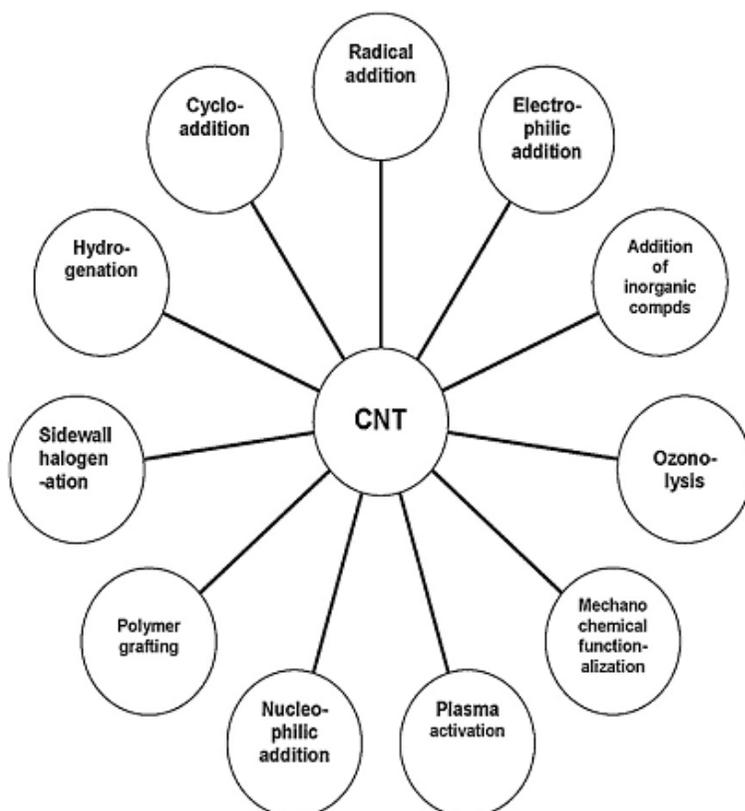


Fig. 1.8. Tecniche di funzionalizzazione covalente possibili con i nanotubi di carbonio

Generalmente, gruppi funzionali come ad esempio COOH o OH, sono creati mediante processi di *ossidazione* con ossigeno, aria, H₂SO₄ concentrato o, HNO₃. Il numero di gruppi funzionali presenti dipenderà dai parametri operativi con cui avvengono i trattamenti ossidativi [16].

Un altro metodo di funzionalizzazione, è la *fluorurazione* dei CNTs che ne migliora la solubilità, i risultati migliori si ottengono per range di temperature comprese tra 150° e 400°, temperature che non vanno superate poiché si incorrerebbe nella decomposizione del reticolo grafittico [17-18].

La stessa funzionalizzazione covalente sviluppa due possibili strategie: ‘*grafting to*’ e ‘*grafting from*’.

Il primo approccio ‘*grafting to*’ consiste in una sintesi di polimeri che hanno uno specifico peso molecolare e che terminano con gruppi reattivi o precursori radicalici. In genere, i polimeri utilizzati nella sintesi sono incontaminati, ossidati e prefunzionalizzati. La catena polimerica è attaccata sulla superficie dei nanotubi mediante reazioni di addizione come le *cicloaddizione*.

A tal proposito, un gruppo di ricerca ha proposto una tecnica relativamente semplice che consiste nel fissare sulle pareti dei nanotubi, attraverso una reazione di cicloaddizione 1,3-dipolare, ilidi azometiniche generate in situ attraverso decomposizione termica degli α -aminoacidi, in modo tale da formare sulle superfici dei CNTs anelli pirrolidinici opportunamente sostituiti (Fig. 1.9) [19-20].

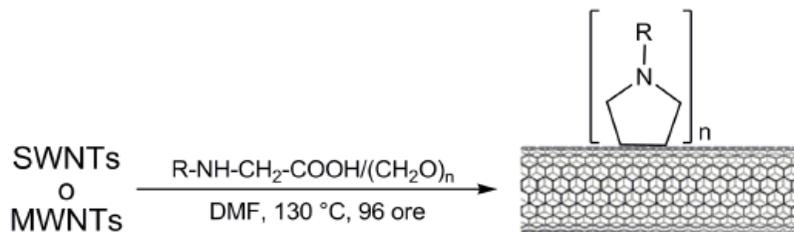


Fig. 1.9 Esempio di reazione mediante cicloaddizione

Tuttavia, tale metodo di polimerizzazione porta alla formazione di catene polimeriche che ostacolano la diffusione e l’aggiunta delle macromolecole sulla superficie dei

CNTs; di questo approccio fanno parte le reazioni di condensazione, di ciclo addizione e le reazioni di addizione nucleofila.

Nel secondo approccio, *'grafting from'*, si ha la crescita dei polimeri dalla superficie dei CNTs attraverso una polimerizzazione in situ dei monomeri, usando come iniziatori specie chimiche immobilizzate sulle pareti dei CNTs. Il processo è estremamente efficiente, controllabile e, la crescita delle catene polimeriche non è limitata dall'ingombro sterico, rendendo possibile la formazione di catene polimeriche ad alto peso molecolare. Tuttavia, questo metodo richiede il controllo della quantità di iniziatore e del substrato così come il controllo delle condizioni richieste per le reazioni di polimerizzazione. Di questo approccio fanno parte le reazioni ATRP (atom transfer radical polymerization) [21], le RAFT (reversible addition- fragmentation chain transfer) [22], ROP (Ring opening polymerization), addizione radicalica, polimerizzazione cationiche/anioniche e tante altre ancora [23].

A titolo di esempio, tra le principali tipologie di reazione di addizione radicalica sulle pareti aromatiche dei nanotubi, si ricorda l'addizione di radicali alchilici perfluorinati, dove a partire da $C_8F_{17}I$, si riescono ad ottenere i derivati, riportati in figura 1.10 [24].

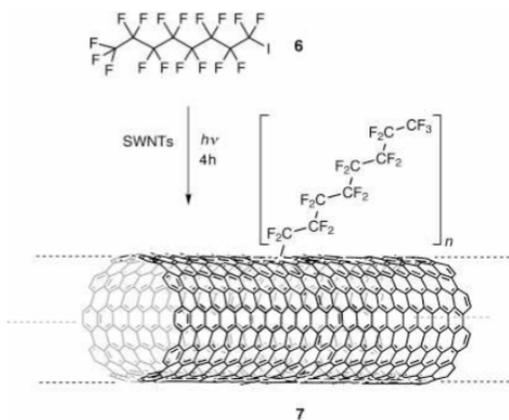


Fig. 1.10 Esempio di addizione di radicali alchilici perfluorinati

Le tecniche appena descritte trattano esclusivamente la funzionalizzazione delle pareti dei nanotubi di carbonio, mentre si hanno altri approcci in cui la funzionalizzazione covalente interessa i difetti strutturali; in questo caso, i legami covalenti con gruppi

carbossilici vengono convertiti in acidi cloridrici, con successiva formazione di ammidi.

Infine, vale la pena accennare la tecnica 'click chemistry', introdotta da Sharpless, che consente di sintetizzare sostanze complesse partendo da molecole semplici, un po' come avviene in natura. Vengono coinvolte reazioni varie, quali ad esempio di ciclo addizioni o sostituzioni nucleofile, l'importante è che tali reazioni siano contraddistinte da modularità, versatilità, stereo-specificità, rese elevate, formazione di prodotti secondari inoffensivi. Proprio per questo motivo la *click chemistry* può facilmente funzionalizzare i CNTs con le opportune molecole, come mostrato in figura 1.11, diventando ideali per i campi di ricerca della nanoelettronica e della nanobiotechologia [25].

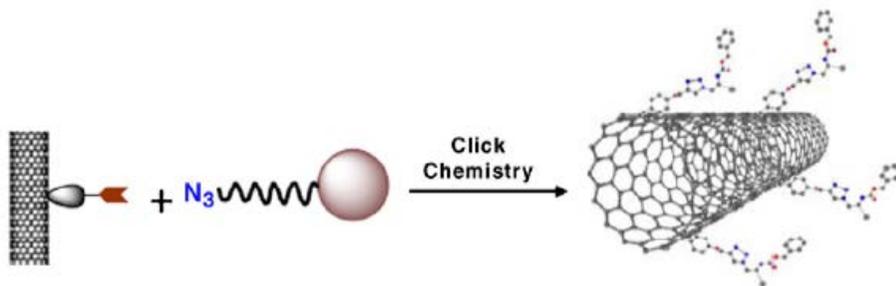


Fig. 1.11 Tipico schema di click chemistry per la funzionalizzazione di nanotubi di carbonio

Tutte queste strategie di modificazione della superficie dei nanotubi, comportano dei cambiamenti nella struttura dei compositi polimeri/CNT con un aumento delle proprietà della matrice. Certamente gli aggregati di CNTs che costituiscono le matrici polimeriche non risultano mai avere proprietà inferiori a quelli dei singoli nanotubi. Syrgiannis et al.[26], hanno riportato nei loro studi un metodo di funzionalizzazione della superficie dei CNTs con gruppi alchilici. Ciò che rende questa tecnica particolare è la possibilità di rimuovere alcuni di questi gruppi alchilici tramite trattamenti con litio o sodio in una soluzione ammoniacale [27]; dunque, in un secondo momento è possibile ri-effettuare una seconda funzionalizzazione, come mostrato in figura 1.12.

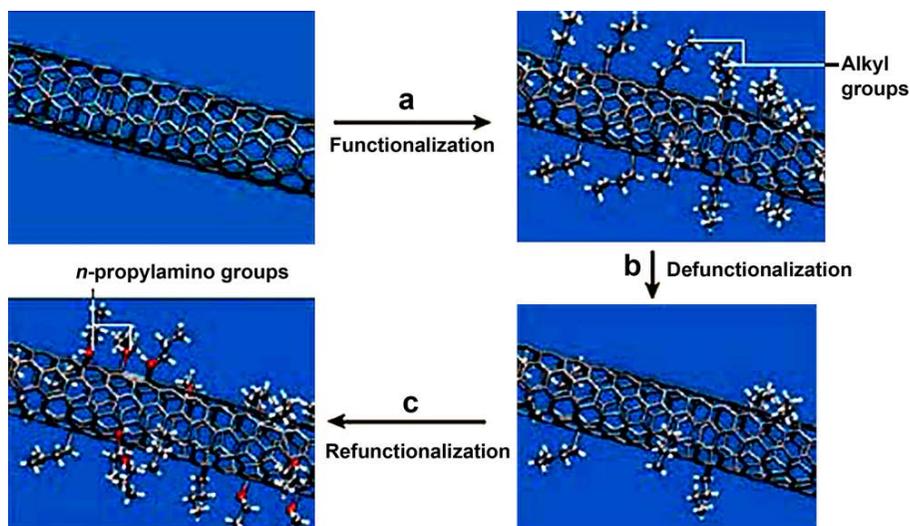


Fig. 1.12 Funzionalizzazione e de-funzionalizzazione di gruppi alchilici sulla superficie di CNTs

1.2.3 Proprietà nanocompositi a base di CNTs

Nella formulazione di nanocompositi si cerca di trasferire su larga scala le proprietà esplicitate dalle nanoparticelle su scala nanometrica, più in particolare, trattando di CNTs si riflettono nei relativi nanocompositi la stabilità meccanica, termica ed elettrica. Per effetto della loro bassa densità, dell'elevato allungamento e della loro struttura simile a fibre carboniose, costituiscono dei rinforzi idonei per la formulazione di compositi resistenti da un punto di vista meccanico.

A tal proposito studi condotti da parte di Ajayan e Schadler [28-29], mostrarono come l'aggiunta del 5% in peso di MWCNTs disperso in una matrice epossidica, comporti un aumento delle proprietà meccaniche, ma l'importante è non superare un certo valore limite, oltrepassato il quale le proprietà meccaniche iniziano a diminuire a causa di una variazione di viscosità [30, 31, 32].

Come mostrato in figura 1.11, la presenza dei CNTs nella matrice polimerica aumenta la conduttività di diversi ordini di grandezza, per cui è possibile notare un aumento delle proprietà elettriche non indifferente.

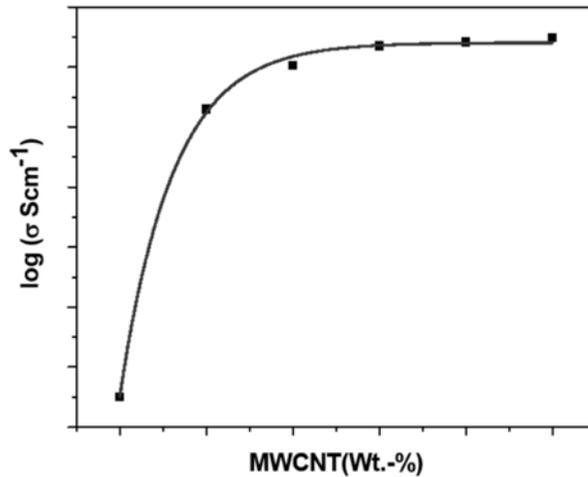


Fig. 1.11 Andamento della conduttività elettrica dei compositi polimerici con CNTs

Questo comportamento è in accordo con la teoria della percolazione, vicino al limite soglia la conduttività segue la seguente legge di potenza:

$$\sigma = \sigma_o(p - p_o)^t \quad \text{per } p > p_o$$

σ = conduttività del composito;

σ_o = costante;

p = frazione in peso di CNTs;

p_o = coefficiente di percolazione;

t = esponente critico.

All'aumentare del numero di difetti, la conduttività diminuisce mentre aumenta con le opportune funzionalizzazioni. Le proprietà appena descritte rendono i nanotubi di carbonio degli ottimi candidati per lo sviluppo di schermatura elettromagnetica (EMI), dove l'energia elettromagnetica viene trasferita da un dispositivo elettronico ad un altro mediante radiazione o conduzione.

Le *proprietà ottiche* possono essere migliorate aumentando il flusso di luce pulsata sul polimero. Spesso, questi limiti sono dovuti alla dispersione non lineare dei CNTs nella matrice polimerica a causa della formazione di bolle indotte dal meccanismo di riscaldamento ed assorbimento della luce [33].

Le caratteristiche viscoelastiche dei nanocompositi matrice polimerica/CNTs definiscono le *proprietà reologiche* del composito, distinte da una duplice importanza:

una pratica (legata alla lavorabilità del materiale) ed una scientifica, (consente di conoscere la risposta dinamica del materiale formulato). Osservando l'andamento del modulo G' in funzione della frequenza per un composito in cui i CNTs sono dispersi all'interno di una generica matrice polimerica, è possibile notare come nel campo delle alte frequenze si ha un andamento indipendente dalla concentrazione di nanotubi, mentre nel campo delle basse frequenze si registra una variazione del comportamento reologico da *liquid-like* ($G' \propto \omega^{-2}$) a *solid-like* (G' indipendente da ω) che cresce al crescere della concentrazione di CNTs.

1.2 CB. – Carbon black

1.2.1 Generalità

Tra le nanoparticelle carboniose, sicuramente il *Carbon black (CB)*, può essere classificato come uno dei prodotti largamente utilizzati nel passato, come pigmento per la produzione di inchiostri risalenti ai tempi agli antichi cinesi ed egiziani.

Al giorno d'oggi il carbon black è largamente utilizzato non tanto come pigmento colorato, bensì nell'industria automobilistica. All'inizio del secolo scorso, infatti, è stato scoperto come l'aggiunta del Carbon black alla gomma naturale abbia un effetto rinforzante che incrementa notevolmente la vita di servizio di un pneumatico; tale scoperta è stata destinata a diventare la pietra miliare più significativa nella gomma e nell'industria automobilistica.

Il Carbon Black è una delle forme allotropiche del carbonio, avente la struttura simile a quella di una grafite “disordinata”.

Quando idrocarburi aromatici vengono sottoposti ad una combustione incompleta ad alta temperatura si ha la rottura dei legami C-H, e C-C.

Gli atomi di carbonio, dunque, reagiscono con i radicali aromatici formando delle strutture a strati composte da anelli di carbonio esagonale, che tendono a impilarsi in tre o quattro strati, formando, dunque, delle strutture cristalline. I cristalli, quindi, formeranno le particelle primarie, che si fondono ulteriormente in aggregati primari. Per mezzo delle forze di *Van Der Waals*, gli aggregati primari formeranno degli agglomerati assemblati causalmente. In figura 1.12 viene mostrata la struttura del carbon black.

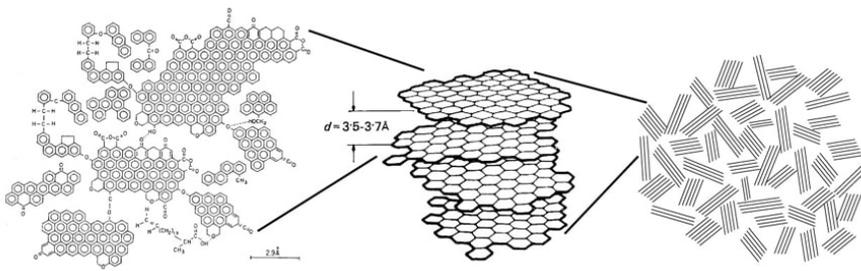


Fig.1.12 Struttura carbon black

Comunemente, gli aggregati possono essere suddivisi in quattro diversi tipi di morfologie [34] mostrate in Fig. 1.13.

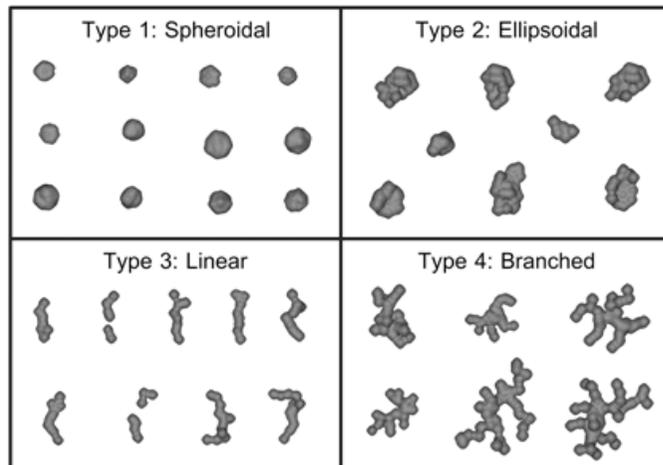


Fig.1.13 Categorie morfologiche per gli aggregati di nerofumo

Queste differenti morfologie di carbon Black vengono distinte in relazione al rapporto lunghezza / larghezza (L/W); tuttavia, questo metodo non consente di ottenere una classificazione esatta poiché include la determinazione di un valore difficile da misurare, ovvero l'irregolarità [34].

- **Sferoidale:** aggregati caratterizzati da un rapporto L / W inferiore a 1,5;
- **Ellissoidale:** aggregati con un rapporto L / W tra 2 e 3,5;
- **Lineari:** un rapporto L / W superiore a 3,5 e presentano una bassa irregolarità dovuta all'aver catene allungate poco ramificate;
- **Branched:** aggregati ramificati hanno anche un rapporto L / W superiore a 3.5 ma sono molto irregolari a causa di avere più rami.

Inoltre, la dimensione frattale, essendo un parametro molto importante per determinare il "grado di irregolarità", riesce a descrivere al meglio la geometria degli aggregati [35].

In particolare, un frattale è un oggetto geometrico dotato di omotetia interna: si ripete nella sua forma allo stesso modo ma su scale diverse e, dunque, ingrandendo una qualunque sua parte si ottiene una figura simile all'originale[36].

A tal fine, Kaye [37] è stato il primo ad applicare l'analisi frattale agli aggregati di Carbon Black, determinando il perimetro P dell'aggregato mediante la formula in basso [38].

$$P \sim (A \cdot D_p) / 2$$

Dove A viene definita come area proiettata e D_p come il frattale perimetrale.

Inoltre, il CB può essere distinto in relazione al processo industriale che ne permette l'ottenimento: *furnace black* (fornace nera), *thermal black* (nero termico), *lampblack* (nerofumo), *channel black* (canale nero) e *acetylene black* (acetilene nero).

Queste cinque tipologie di CB vengono ottenute mediante processi industriali differenti, e pertanto saranno caratterizzate da proprietà chimico fisiche differenti, [39-40]; in realtà, i CB più utilizzati come riempitivi di gomma e plastica sono *furnace black* e *thermal black*.

Oltre il 90% del CB attualmente prodotto, viene ottenuto mediante *oil furnace process*, processo in cui l'olio viene termicamente decomposto così da formare CB. [ref. [39]

Il CB ottenuto tramite questo processo è caratterizzato da un diametro da 10 a 100 nm e un'area superficiale da 25 a 1500 m²/g.

Spesso viene sfruttata l'elevata conduttività elettrica del CB, utilizzandolo come riempitivo nelle matrici polimeriche; a tal fine è necessario che i CB siano caratterizzati da un piccolo diametro e da un'ampia area superficiale.

Fondamentale è la dimensione, la forma e il numero di particelle che costituiscono gli aggregati; infatti, definiremo un CB "*High structure*" se è costituito da aggregati primari formati da molte particelle ramificate e concatenate tra loro; solo in questo modo possiamo raggiungere elevati valori di conduttività elettrica. Avremo invece, un CB "*low-structure*", se gli aggregati che lo compongono sono in minor concentrazione.

L'utilizzo di un CB *high structure* o *low-structure*, influenzerà in modo differente la conduttività di un dato sistema polimerico e, la scelta dipenderà, dunque, dal prodotto finale che si vuol ottenere.

Funzionalizzando opportunamente il CB è possibile, invece, incrementare la resistività del composito finale [41], infatti, ad esempio, con funzionalizzazione mediante ossigeno si ha un incremento della resistività, poiché l'ossigeno forma uno strato isolante sulla superficie del CB, che ne inibisce la conduttività.

1.2.3 Nanocompositi polimerici a base di CB variazioni con conducibilità

Per ottenere una dispersione ottimale delle nanoparticelle conduttive nella matrice polimerica, viene spesso utilizzato un processo di miscelazione da fuso; in particolare, quando la concentrazione del filler raggiunge un valore critico, allora si otterrà un alto livello di conduttività elettrica nel composito finale. Questa concentrazione è anche detta soglia di percolazione. In generale, la soglia di percolazione viene determinata monitorando l'interazione tra la matrice polimerica e le nanoparticelle, la cristallinità e viscosità di fusione del polimero. [42-43]

Dunque, sarà necessario valutare le forze delle interazioni tra filler-filler e filler-matrice polimerica. Se l'interazione tra i filler è più forte, allora gli aggregati di CB tenderanno a stare insieme e saranno, dunque, difficili da disperdere; mentre, se

l'interazione tra il filler e il polimero prevale, la dispersione della nanocarica sarà maggiore e, la formazione di un percorso conduttivo continuo sarà inibito fino a quando verrà fornita una concentrazione di filler maggiore.

Miyasaka et al. [44], hanno dimostrato come la soglia di percolazione dipenda anche dalle tensioni superficiali; infatti, nei loro studi hanno valutato la soglia di percolazione di diversi sistemi ottenuti caricando con CB diverse matrici polimeriche. In particolare, hanno dimostrato come al crescere della tensione superficiale, cresce anche la soglia di percolazione.

Anche nel caso di polimeri amorfi, la conducibilità fisica si ottiene quando la concentrazione del filler raggiunge la soglia di percolazione.

La miscelazione mediante estrusore, è la tecnica più comune che consente di disperdere in modo efficiente i CB in matrice polimerica. La dispersione, infatti, è la fase più importante nella preparazione di nanocompositi, poiché soltanto mediante una buona dispersione il polimero avrà delle ottime proprietà finali. Le forze di taglio impresse nel fuso polimerico durante la miscelazione, influenzano notevolmente la dispersione; infatti, agisce sugli aggregati rompendoli, favorendone la dispersione. A tal fine, le apparecchiature maggiormente utilizzate sono i miscelatori a secco intensivi, miscelatori batch interni intensivi e gli estrusori.

La perfetta dispersione, si ottiene quando gli aggregati di CB vengono scissi in aggregati primari discreti. In realtà la dispersione ottimale non sempre è desiderata, anzi a seconda delle applicazioni, è anche sconsigliata, come nel caso di applicazioni conduttive. Secondo uno studio riportato da Dannenberg, [45], la conduttività dei compositi CB aumenta rapidamente durante le primissime fasi di miscelazione.

Bigg et al. [46] hanno studiato l'effetto che la struttura e il tempo di miscelazione dei CB in matrice, hanno sulla conduttività elettrica dei compositi formulati. In particolare modo sono state utilizzate tre tipologie differenti di CB caratterizzati da una diversa struttura:

1. Ketjenblack EC altamente poroso;
2. Vulcan XC-72 media porosità;
3. Acetilene nero.

Le tre tipologie di CB sono state disperse in tre matrici polimeriche differenti: Polipropilene (PP), acrilonitrile-stirene-butadiene (ABS) e policarbonato (PC). I risultati ottenuti, hanno mostrato che la conduttività di compositi CB altamente porosi, era meno sensibile al tempo di miscelazione rispetto agli altri. Inoltre il composito PP/CB, è risultato più conduttivo rispetto agli altri tre, probabilmente perché il PP è l'unico polimero semicristallino ad essere stato utilizzato.

Cembrola et al. [47], hanno invece investigato l'effetto che il tempo di miscelazione ha su un composito stirene-butadiene/CB, ottenuto con due differenti CB.

In particolar modo, i differenti tempi di miscelazione hanno influenzato non solo la conduttività elettrica, ma anche proprietà meccaniche.

Per la maggior parte dei campioni, è stato notato come un lungo tempo di miscelazione riduce notevolmente i moduli dinamici delle miscele e ne incrementa la resistività. Il processo di miscelazione, altro non fa che rompere gli aggregati di CB separandoli nella matrice polimerica. Pertanto, la dispersione per i compositi conduttivi deve avvenire in ambiente estremamente controllato.

Come già è stato descritto sopra, la conducibilità elettrica dipende sostanzialmente dalla concentrazione di percolazione. In letteratura sono presenti diversi studi che mostrano come le tecniche di lavorazione di un composito ne influenzano notevolmente il valore.

Ad esempio, Yachubowicz et al. [48] durante i loro studi hanno preparato miscele di polietilene (PE)/CB mediante stampaggio utilizzando tre tipologie di CB differenti. In particolare, è stato determinato come la soglia di percolazione si attesti intorno ad un intervallo compreso dai 0,25-0,65% in volume, mentre per i CB *high structure* è stata registrata una soglia di percolazione più bassa.

Qualche anno dopo, Pinto et al. [49] hanno investigato il comportamento di miscele di nylon in polvere/CB ottenute mediante stampaggio a compressione. È stata registrata una soglia di percolazione pari al 9% in peso, inferiore rispetto al 25% generalmente richiesto in un sistema sì fatto. È stato dimostrato come, un aumento della temperatura di stampaggio provoca un aumento della resistività, mentre, al contrario, un aumento dei tempi di stampaggio ne provoca una diminuzione. Bayer et al. [50-51], hanno

studiato l'effetto che la tecnica di stampaggio a iniezione ha sulla distribuzione di CB in un PE lineare. In particolare, durante i loro studi, hanno determinato come una distribuzione random di CB in matrice, ottenuta mediante stampaggio ad iniezione, provochi un incremento della conducibilità, oltre che una diminuzione della soglia di percolazione, rispetto ai campioni realizzati attraverso stampaggio a compressione. La conducibilità elettrica del campione stampato a iniezione, risulta circa due/tre ordini di grandezza maggiore se confrontata con quella del campione stampato a compressione. Inoltre, è stato anche investigato come il peso molecolare della matrice polimerica influenzi la concentrazione di percolazione. In particolar modo, quando il peso molecolare del PE cresce, allora cresce anche la soglia di percolazione, ma oltrepassato un valore di peso molecolare limite, si registra una diminuzione della concentrazione di percolazione. Inoltre, per i campioni a basso peso molecolare, la concentrazione di percolazione risulta superiore nei campioni stampati ad iniezione rispetto a quelli stampati per compressione, ma, al crescere del peso molecolare, si registra un comportamento inverso.

Sono tre i fattori che potrebbero dare informazioni in merito a questo comportamento:

- Orientamento degli aggregati di CB;
- Degradazione degli aggregati durante lo stampaggio, che aumenta con il peso molecolare del PE;
- Flusso indotto lungo i canali del CB.

Kato e Miyashita [52], hanno studiato il comportamento di diversi compositi ottenuti disperdendo CB in EVA e in polietilene a bassa densità (LDPE), utilizzando come tecnica di lavorazione sempre lo stampaggio ad iniezione e lo stampaggio per compressione, sottoponendo i materiali a diverse temperature e tempi di esercizio delle lavorazioni. Utilizzando un microscopio elettronico a trasmissione (TEM), hanno mostrato come la coagulazione di CB induce nel composito lo sviluppo di una rete di CB all'interno della matrice; inoltre, maggiore è la temperatura di stampaggio, maggiore sarà la conducibilità ottenuta, anche a parità di concentrazione di CB.

Al contrario invece, maggiore è il tempo di stampaggio, minore sarà la resistività ottenuta. Questo è stato spiegato in termini di coagulazione di particelle di CB.

Chaki et al. hanno studiato il ciclo termico di diversi compositi ottenuti miscelando elastomeri con CB. [53-54]. In particolar modo, gli elastomeri studiati includevano EVA, gomma di etilene-propilene diene (EPDM), gomma nitrilica (NBR) e silicone. È stato osservato che, per entrambi i componenti, sia puri che in miscela, la variazione della resistività in funzione della temperatura durante il ciclo di riscaldamento-raffreddamento, non ha seguito lo stesso percorso. Ciò crea una variazione nel valore finale della resistività rispetto a quello iniziale dopo il ciclo di riscaldamento, che gli autori hanno indicato con *electric set*. È stato osservato come l'*electric set* assuma un valore maggiore nel primo ciclo di riscaldamento-raffreddamento rispetto al secondo, mentre rimane quasi invariato dal terzo ciclo in poi. È interessante, inoltre, notare come il comportamento elettrico dei compositi formulati, cambi al variare della struttura e dimensione della nano carica; infatti, per i sistemi caricati con CB si ha un aumento della conduttività, mentre per sistemi in fibra di carbonio si ha un aumento della resistività.

1.3 Grafene

1.3.1 Generalità e proprietà

Il grafene è un materiale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio tutti ibridizzati sp^2 , legati da forti legami sigma disposti in modo tale da formare esagoni con angoli di 120° , con una distanza tra gli atomi pari a 0.142 nm.

La struttura cristallina che ne segue è molto simile alle celle degli alveari [55], e può essere vista come una serie “infinita” di anelli benzenici condensati.

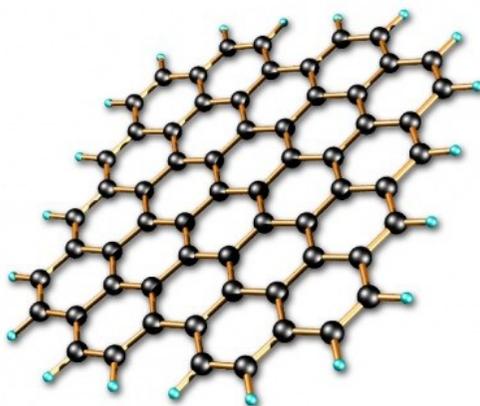


Fig.1.13 Struttura di un foglio di grafene

Uno strato ideale di grafene è costituito esclusivamente da celle esagonali; la presenza di celle pentagonali o ettagonali costituiscono infatti dei difetti: in particolare, la presenza di una cella pentagonale isolata comporta una deformazione dello strato planare di grafene che assume una forma conica, se invece, ad esempio, le strutture pentagonali sono 12 si ha la formazione di un fullerene.

Nonostante la struttura del grafene fosse già nota negli anni '60, inizialmente non si pensava che fosse possibile [56-57] isolarne i singoli strati, in quanto ritenuti termodinamicamente instabili. Sorprendentemente, nel 2004, quasi per gioco, due ricercatori russi Konstantin Novoselov e Andre Geim [58] dimostrarono come il grafene possa essere isolato in pezzi sufficientemente grandi da identificarli ed analizzarne le proprietà utilizzando del normale nastro adesivo e un blocco di grafite.

Come mostrato in Fig. 1.14 il grafene può essere considerato il mattone base costituente tutti i materiali grafiteici: la grafite è un insieme di strati di grafene sovrapposti l'uno sull'altro; il fullerene può essere immaginato come un foglio di grafene opportunamente avvolto in modo da formare una sfera ed il nanotubo come un foglio di grafene arrotolato a formare un cilindro.

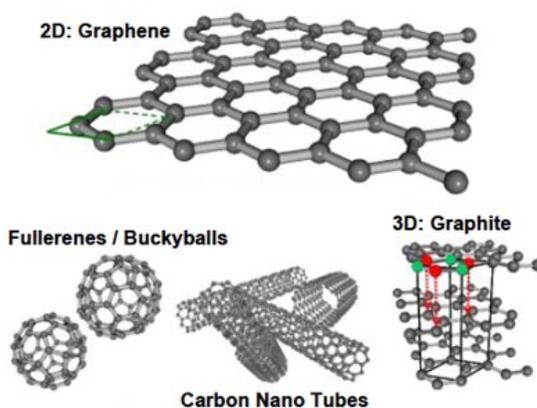


Fig.1.14 Grafene come “mattone base”

Ciononostante, in realtà nessuno di questi allotropi viene sintetizzato a partire da un foglio di grafene.

Le proprietà del grafene dipendono principalmente dalla sua struttura, in particolare da due caratteristiche uniche che influenzano le sue proprietà e lo rendono un materiale davvero straordinario: la prima è la perfezione strutturale, la seconda peculiarità è che gli elettroni, si comportano come particelle prive di massa, come fotoni, con un'elevatissima mobilità pari a $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Le proprietà elettriche costituiscono l'aspetto più studiato del grafene. Vista l'estrema velocità degli elettroni, la conduttività elettrica è elevatissima, con un valore pari a 6000 S/cm [59]. A differenza dei metalli ordinari, nel grafene non si ha una perdita di resistività dovuta alla presenza di impurezze; ciò ne fa un potenziale materiale per commutatori elettronici ad alta velocità chiamati *ballistic transistors*.

Un'altra proprietà che lo rende estremamente interessante è senz'altro quella meccanica, infatti il grafene è uno dei materiali più forti e resistenti mai testati. Se paragonato all'acciaio, il grafene è 100 volte più forte. Esso può essere allungato fino al 20 % della sua lunghezza iniziale, più di ogni altro materiale cristallino [60].

Il grafene è un materiale dalle grandi potenzialità, che ha suscitato l'interesse di parecchi ricercatori e industrie che stanno cercando di esplorarne tutte le proprietà nei diversi settori applicativi. Una delle prime applicazioni è la formulazione di nanocompositi polimerici così da incrementarne alcune proprietà come ad esempio la conducibilità termica, la resistenza a trazione, la stabilità termica. Anche in campo elettronico il grafene va facendosi sempre più avanti, come ad esempio nella costruzione di transistor. Fino ad oggi per la costruzione di questi ultimi veniva utilizzato il silicio ma, sostituendolo con il grafene si ottengono delle prestazioni migliori, considerando che la velocità e l'efficienza energetica dipendono dalle dimensioni. Infatti si riescono a realizzare dei chip dello spessore di un atomo e dalla larghezza di una decina di atomi [61]. Poiché il grafene è anche trasparente, esso può essere usato in innovativi materiali conduttori in cui è richiesta tale proprietà, quali LED, celle fotovoltaiche e display a cristalli liquidi. Per tali scopi oggi viene usato l'ossido di indio-stagno (ITO), ma col grafene si potrebbero sviluppare sistemi più forti e flessibili, con dimensioni minori, altamente conduttivi e con bassissima densità [62].

References

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354,56 (1991).
- [2] Nabarun Roy , Rajatendu Sengupta, Anil K. Bhowmick (2012) *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*. *Progress in polymer Science* 37: 781-819
- [3] P. G. Collins, *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances*. A.V. Narlikar, & Y.Y. Fu, Eds. (Oxford Univ. Press, Oxford, 2009);
- [4] W. Li et al. , 1999, *Phys. Rev. B*, 59, R2514.
- [5] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley, R.H. Hauge, 2001, *J. Phys. Chem. B* 105, 8297
- [7] J. Moon, K. Hyeok, Y.H. Lee, Y.S. Park, D.J. Bae, G. Park; *J. Phys. Chem. B*; 105, 5677, (2001).
- [8] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer; *Science*; 297, (2002).
- [9] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai; *Science*; 287, 622, (2000).
- [10] R. Haggmueller et al. , *Chemical Physics Letters*, 330 (2000) 219-225
- [11] Veena Choudhary, B.P. Singh and R.B. Mathur (2013) *Carbon Nanotubes and Their Composites*. Chapter 9: 193-222; Additional information <http://dx.doi.org/10.5772/52897>
- [12] Mathur RB, Chatterjee S, Singh BP. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. *Composites Science and Technology* 2008; 68: 1608 15.
- [13] Mathur RB, Singh BP, Dhama TL, Kalra Y, Lal N, Rao R, et al. Influence of Carbon Nanotube Dispersion on the Mechanical Properties of Phenolic Resin Composites. *Polymer Composites* 31:321-7.
- [14] Nanda Gopal Sahoo , Sravendra Rana , Jae Whan Cho , Lin Li , Sew Hwa Chan (2010) *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. *Progress in Polymer Science* 35: 837-867
- [15] Gao, Yoshio; *Nature*; 415, 6872, 599, (2002).
- [16] Nanda Gopal Sahoo , Sravendra Rana , Jae Whan Cho , Lin Li , Sew Hwa Chan (2010) *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. *Progress in Polymer Science* 35: 837-867
- [17] Gu, Z.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L., *Nano Letters*, 2(2009) 1009-1017;
- [18] N. F. Yudanov; A. V. Okotrub; Y. V. Shubin; L. I. Yudanova; Bulusheva, L. G., *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1472-1483;
- [19] Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, (5), 760;
- [20] Tagmatarchis, N.; Prato, M., *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14, (4), 437
- [21] Baskaran D, Mays JW, Bratcher MS. Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization. *Angew Chem Int Ed* 2004; 43:2138-42.
- [22] Cui J, Wang WP, You YZ, Liu C, Wang P. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization. *Polymer* 2004; 45: 8717-21.
- [23] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis (2010) *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. journal homepage: www.elsevier.com/locate/ppolysci, *Progress in Polymer Science* 35 : 357-401
- [24] Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F., *Angewandte Chemie-International Edition* 2001, 40, (21), 4002

- [25] Nanda Gopal Sahoo , Sravendra Rana , Jae Whan Cho , Lin Li , Sew Hwa Chan (2010) Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Progress in Polymer Science 35: 837-867
- [26] Syrgiannis Z, Gebhardt B, Dotzer C, Hauke F, Graupner R, Hirsch A. Reductive retrofunctionalization of single-walled carbon. Angew Chem Int Ed 2010; 49:3322-5.
- [27] Nabarun Roy, Rajatendu Sengupta, Anil K. Bhowmick (2012) Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. Progress in polymer Science 37: 781-819
- [28] Ajayan PM, Stephan O, Colliex C, Trauth D. ALIGNED CARBON NANOTUBE ARRAYS FORMED BY CUTTING A POLYMER RESIN-NANOTUBE COMPOSITE. Science 1994; 265:1212-4.
- [29] Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Applied Physics Letters 1998; 73:3842-4.
- [30] Veena Choudhary, B.P. Singh and R.B. Mathur (2013) Carbon Nanotubes and Their Composites. Chapter 9: 193-222; Additional information <http://dx.doi.org/10.5772/52897>
- [31] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites. Carbon 2006; 44:1624-52.
- [32] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites. Carbon 2006;44:1624-52.
- [33] Nanda Gopal Sahoo , Sravendra Rana , Jae Whan Cho , Lin Li , Sew Hwa Chan (2010) Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Progress in Polymer Science 35: 837-867
- [34] Herd, C., McDonald, G., Hess, W.: Morphology of carbon-black aggregates: fractal versus euclidean geometry. Rubber chemistry and technology 65(1), 107-129 (1992)]
- [35] Meakin, P.: Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusionlimited aggregation. Physical Review Letters 51(13), 1119-1122 (1983)
- [36] Mandelbrot, B.: The fractal geometry of nature. W.H. Freeman, San Francisco (1982)].
- [37] Kaye, B.: Fractal description of fineparticle systems. Particle Characterization in Technology: Morphological analysis, 81 (1984)]
- [38]] Mandelbrot, B.: Form, chance, and Dimension. In: Chance and Dimension, pp. 1-234. Freeman, San Francisco (1977)]:
- [39] Dannenberg, E. M. In Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.; Wiley: New York, 1978; Vol. 4, p. 631
- [40] Bourrat, X. Carbon 1993, 31, 287-302.
- [41] E. K. Sichel, "Carbon Black Polymer Composites" (Marcel Dekker, New York, 1982),
- [42] Sumita, M.; Abe, H.; Kayaki, H.; Miyasaka, K. J Macromol Sci, Phys 1986, B25, 171-184.
- [43] Tchoudakov, R.; Breuer, O.; Narkis, M.; Siegmann, A. Polym Networks Blends 1996, 6, 1-8.
- [44] Miyasaka, K.; Watanabe, K.; Jojima, E.; Aida, H.; Sumita, M.; Ishikawa, K. J Mater Sci 1982, 17, 1610-1616.
- [45] Dannenberg, E. M. Ind Eng Chem 1953, 28, 813-818.
- [46] Bigg, D. M. J Rheol 1984, 28, 501-516.
- [47] Cembrola, R. J Polym Eng Sci 1982, 22, 601-609.
- [48] Yacubowicz, J.; Narkis, M.; Benguigui, L. Poly Eng Sci 1990, 30, 459-468.

- [49] Pinto, G.; Cipriano, L. G.; Ana, J. M. *Polym Composites* 1999, 20, 804–808.
- [50] Bayer, R. K.; Ezquerro, T. A.; Zachmann, H. G.; Balta Calleja, F. J.; Martizen Salazar, J.; Meins, W.; Diekow, R. E.; Wiegand, P. *J Mater Sci* 1988, 23, 475–480
- [51] Martizen Salazar, J.; Bayer, R. K.; Ezquerro, T. A.; Balta Calleja, F. J. *Colloid Polym Sci* 1989, 267, 409–413.
- [52] Kato, H.; Miyashita, Y. In *Proceedings of the 1990 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, IEEE: Piscataway, NJ, 1990; pp. 417–425.
- [53] Sau, K. P.; Chaki, T. K.; Khastgir, D. *J Mater Sci* 1997, 32, 5717–5724.
- [54] Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D. *Plast, Rubber Compos* 2001, 30, 162–169.
- [55] Partoens, B.; Peeters, F. M. *Physical Review B* 2006, 74, 075404-075414.
- [56] Oshima, C. *Solid State Communications* 2000, 116, 37-40.
- [57] Du, X. Skachko, I. Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 491-495.
- [58] Lee, C. Wei, X. Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* 2008, 321, 385-358.
- [59] Stoller, M. D. Park, S. Zhu, Y. An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Letters* 2008, 8, 3498- 3502
- [60] Schedin, F. Geim, A. K. Morozov, S. V. Hill, E. W. Blake, P. Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* 2007, 6, 652-655.
- [61] Aizawa, T. Souda, R. Otani, S.; Ishizawa, Y. *Physical Review Letters* 1990, 64, 768-771.
- [62] Berger, C. Song, Z. Li, X. Wu, X. Brown, N. Naud, C. Mayou, D. Li, T. Hass, J. Marchenkov, A. N. Conrad, E. H. First, P. N.; De-Heer, W. A. *Science* 2006, 312, 1191-1196.

2. Nanocompositi

2.1.1 UHMWPE - Ultra High Molecular Weight Polyethylene

2.1.1 Generalità

Ultra High Molecular Weight PolyEtylene (UHMWPE) è un materiale semicristallino, caratterizzato da un peso molecolare medio superiore ai 2 milioni di UMA.

Pur avendo densità e punto di fusione simili a quelli del polietilene a medio-alta densità commerciali (densità di 935 Kg/m³, temperatura di fusione c.ca 125°C), è caratterizzato da proprietà meccaniche superiori; infatti, l'aumento del peso molecolare si traduce in un aumento della cristallinità e, dunque, in un aumento della reticolazione che provoca una diminuzione della mobilità delle catene polimeriche.

Le proprietà che lo rendono distintivo ed ancora oggi interessante rispetto agli altri polimeri sono:

- Elevata resistenza all'usura;
- Elevata resistenza all'urto;
- Basso coefficiente d'attrito;
- Elevata stabilità chimica;
- Ottima biocompatibilità.

Così come per tutti i materiali viscoelastici, anche nel UHMWPE le proprietà meccaniche risultano influenzate da diverse variabili, quali il tempo, la velocità di deformazione e la temperatura [1]; infatti, all'aumentare della temperatura si osserva una riduzione significativa della tensione di rottura e di snervamento, con conseguente infragilimento del materiale. Inoltre, l'UHMWPE se sottoposto a carico costante, come qualsiasi altro polimero viscoelastico, presenta una deformazione al *creep* [1], definita spesso come scorrimento viscoso, cioè la deformazione di un materiale sottoposto ad uno sforzo costante.

Proprio a causa del suo elevato peso molecolare, l'UHMWPE, non può essere lavorato con le comuni tecniche di lavorazioni, come ad esempio lo stampaggio ad iniezione, poiché a temperature maggiori rispetto a quella di fusione, si ha una

crescita non indifferente della viscosità, che rende difficoltoso l'utilizzo delle tecniche tradizionali.

A tal fine, le tecniche maggiormente utilizzate sono tre:

- Compression moulding; con questa tecnica di lavorazione vengono ottenuti lavorati piani di UHMWPE a forma di lastre.
- Direct compression moulding; è una variante del compression moulding che consente di ottenere un buon controllo delle dimensioni del lavorato ottenuto, generalmente caratterizzati da spessori maggiori rispetto al caso precedente.
- Ram extrusion; è un processo in discontinuo che consente di ottenere dei semilavorati o profili che difficilmente possono essere ottenuti con metodi di lavorazione tradizionali.

Grazie alle ottime proprietà, il UHMWPE è un materiale polimerico che ha suscitato e continua a suscitare, parecchio interesse in ambito industriale.

Le fibre di UHMWPE vengono infatti utilizzate nell'industria tessile, soprattutto nella formulazione di attrezzatura da campeggio, poiché così come già detto, caratterizzate da buone proprietà meccaniche; basti ricordare che, recentemente hanno sostituito il Kevlar nella produzione di giubbotti anti-proiettili. Spesso viene combinato con fibre di carbonio o di vetro che ne incrementano notevolmente le proprietà meccaniche, oltre che la durabilità.

Trova anche impiego in ambito medico, per la formulazione di giunti articolari come protesi all'anca, al ginocchio o alla colonna vertebrale; in ambito ortopedico, deve anche essere preso in considerazione il fatto che i componenti saranno soggetti ad usura, in particolare ad usura abrasiva ed usura ossidativa.

Nel primo caso l'usura è dovuta allo strofinamento delle componenti meccaniche, che provoca l'asportazione delle componenti di polimero, mentre nel secondo caso, l'usura è dovuta all'ossidazione del polimero indotta dalla sterilizzazione con radiazione ad alta energia formando radicali che reagiscono con l'ossigeno presente nell'ambiente (atmosfera o materiale protesico).

In entrambi i casi queste due tipologie di usura provocano una diminuzione del peso molecolare del polietilene e, dunque, una sua degradazione [2-3].

Gli esempi finora citati rappresentano soltanto una piccola parte delle applicazioni attribuibili al polietilene, ma sono indicativi per esprimere la versatilità che caratterizza tale materiale.

2.1.2 Nanocompositi CNTs/UHMWPE

Un nanocomposito altro non è che un materiale solido multifase, in cui distinguiamo una fase continua, detta matrice che dà forma al materiale e la fase nanometrica, caratterizzata da nanoparticelle opportunamente disperse nella matrice, che ne conferisce proprietà finali nettamente superiori rispetto quelle della matrice polimerica di partenza.

Grazie alle eccellenti proprietà meccaniche, i CNTs sono ideali per essere utilizzati come agenti rinforzanti delle matrici polimeriche, e per la formulazioni di nanocompositi ad elevate prestazioni.

Tuttavia, affinché si ottengano le proprietà finali desiderate, è necessario ottenere una **dispersione** ottimale della nanocarica. Questo infatti è il punto cruciale del processo di formulazione di nanocompositi, poiché spesso i CNTs, che siano a pareti singole o multiple, tendono ad aggregarsi tra di loro, creando una dispersione non omogenea della carica, che non consente di ottenere un materiale caratterizzato dalle stesse proprietà finali punto per punto.

Per avere una separazione efficace degli aggregati che vanno via via formandosi, è necessario superare le forze inter-tubolari, tipicamente di Van de Walls, funzionalizzando i CNTs stessi oppure, adoperando degli agenti disperdenti quali ad esempio i tensioattivi.

Spesso a causa della presenza di impurità nella nanocarica, è necessario effettuare dei trattamenti preliminari di purificazione; a tal fine, Mathut et al. [4] ad esempio fanno susseguire degli step di ossidazione a trattamenti acidi, così da allontanare le impurità carboniose e metalliche ottenute durante il processo di sintesi dei CNTs.

Inoltre, un ruolo altrettanto importante che consente di ottenere una buona formulazione di nanocompositi è certamente l'**adesione** tra nanocarica e matrice polimerica, che svolge una funzione rilevante nella determinazione dell'integrità strutturale e delle buone prestazioni meccaniche dei nanocompositi. A tal fine, ad

esempio, mediante funzionalizzazione covalente, è possibile incrementare l'adesione tra nanocarica e matrice polimerica e, ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche del composito.

Dunque, sulla base di queste considerazioni, le tecniche maggiormente utilizzate per la preparazioni di compositi polimerici con l'aggiunta di CNTs sono:

- **Solvent casting:** che consiste nella dispersione di più componenti in un solvente in cui il polimero è particolarmente solubile, seguito poi da una successiva evaporazione che consente la formazione del film di polimero.
- **Melt mixing:** usata principalmente per i polimeri termoplastici e tiene conto del fatto che tali polimeri rammolliscono se riscaldati; prevede dunque, l'utilizzo di elevati sforzi di taglio ad alte temperature per disperdere i nanotubi nella matrice fusa[5-6].
- **Bulk mixing:** processi meccanici che portano alla generazione di elevate pressioni, garantendo un soddisfacente livello di dispersione dei CNTs dentro la matrice polimerica e, pertanto un miglioramento delle proprietà meccaniche e fisiche del nanocomposito[7].
- **Polimerizzazione in situ:** consiste nella dispersione dei nanotubi di carbonio in una soluzione contenete monomero che successivamente polimerizza. Se le nanostrutture vengono inizialmente funzionalizzate, si osserva un miglioramento della dispersione iniziale dei nanotubi nel monomero/solvente e conseguentemente nel composito[5].

È già noto a tutti come l'aggiunta dei CNTs incrementi notevolmente le proprietà meccaniche ed elettriche del polietilene in cui vengono dispersi; questo è il concetto chiave che sta alla base della formulazione dei nanocompositi, ovvero riuscire a trasferire su larga scala le proprietà delle nanoparticelle, ottenendo un materiale maggiormente performante.

Shilun et al. [8], concentrarono le loro ricerche studiando le proprietà meccaniche del sistema UHMWPE/CNTs al 5% in peso, funzionalizzati mediante trattamento con acido solforico ed acido nitrico. Effettivamente registrarono un incremento del modulo elastico dell'8%, della tensione di snervamento dell'11% e del carico a rottura del 16%. Inoltre, l'aggiunta di CNTs provoca una diminuzione della

resistenza elettrica, che è strettamente legata alla concentrazione di nanocarica aggiunta. In particolare, tale decremento, cresce al crescere della concentrazione della nanocarica aggiunta, poiché si ha una maggiore facilità di cammino da parte degli elettroni liberi in presenza di CNTs. L'elevata conducibilità elettrica del nanocomposito rispetto alla matrice pura può dipendere dalla maggiore capacità degli elettroni di passare, tramite effetto “*Tunneling*”, nelle zone conduttive a isole, presenti nella regione isolante polimerica. Una caratterizzazione completa di un sistema UHMWPE/ CNTs è stata effettuale da Montevocchi et al. [9]

2.2 Soft materials: IONOGEL

2.2.2 Generalità e Proprietà

Un gel è un sistema colloidale semirigido ricco di liquido, si organizza come una rete interconnessa che si estende attraverso la fase liquida.

Il crescente interesse verso questi materiali, è dovuto alle loro potenziali applicazioni, che interessano campi totalmente differenti gli uni dagli altri: dalla fotografia alla cosmetica, dall'industria petrolifera alla litografia, da supporto per catalizzatori al *drug delivery*, dal cibo alla fabbricazione di nanostrutture. Un esempio parecchio affascinante, che vede gli ionogel protagonisti di molti studi, è il processo di *drug delivery*, che ha lo scopo di trattenere e rilasciare farmaci in modo controllato.

Kimizuka fu il primo ad identificare con il termine ionogel una classe di polimeri capaci di aggregarsi in soluzioni di liquidi ionici, tuttavia, oggi, il termine ionogel acquisisce un significato più ampio, che include gel polimerici, materiali ibridi contenenti specie inorganiche ed anche gel supramolecolari; in ogni caso si riconoscono due fasi: una liquida (liquido ionico) ed una solida continua (*gelator*).

Con il termine Gel Supramolecolare si intendono quelle fasi gel che si originano a partire da un precursore: il *gelator*, caratterizzato da basso peso molecolare.

Lo si ottiene dapprima scaldando una soluzione di *gelator*, che viene successivamente raffreddata fino alla temperatura di transizione vetrosa (T_g); questo consente alle molecole di *gelator* di organizzarsi in una rete di fibre.

Le specie che possono comportarsi da gelator, possono essere di natura molto differente tra di loro: spesso sono caratterizzate da un alto peso molecolare e da struttura lineare, come i polimeri, ma a volte possono anche essere specie a basso peso molecolare.

Considerando quest'ultimo caso, sono stati studiati sistemi composti tanto da specie neutre quanto da specie ioniche; tra le neutre, i derivati dell'urea sono tra i più studiati, mentre tra le ioniche, i tensioattivi rappresentano sicuramente i più utilizzati. In particolare, gli ionogel maggiormente prodotti vengono ottenuti a partire da sali organici di diimidazolio, come *Gelator* e Liquidi Ionici, come solventi di gelazione. [10]

Ciò che rende gli ionogel molto interessanti è certamente la loro buona conduttività, ma non solo, sono anche caratterizzati da proprietà tissotropiche ovvero, se sottoposti ad esempio a sollecitazioni di taglio, il fluido passa dallo stato fisico di gel a quello di liquido; altro non è che una trasformazione isoterma reversibile sol-gel. Con questa “nuova” classe di materiali, si riescono a superare gli svantaggi dei liquidi elettronici convenzionali (dispersione, infiammabilità e tossicità) [11].

A temperatura ambiente, invece, i liquidi ionici si presentano sotto forma di sali di un catione organico (ammonio, imidazolo, piridinico ecc), in particolare il più utilizzato è il sale di imidazolo poiché non infiammabile, caratterizzato da una bassa tensione di vapore e stabilità termica.

Per via dell'elevata conduttività ionica e del loro grande range di potenziale elettrochimico, i liquidi ionici hanno attirato molta attenzione anche in ambito elettrochimico, infatti recentemente sono stati condotti studi sul loro eventuale utilizzo come elettroliti nelle *fuel cells* o nelle batterie al litio.

Ewa Andrzejewska et al [12], hanno riportato nel loro articolo una classificazione degli ionogel in relazione a diversi criteri; in primo luogo vengono distinti gel fisici dai gel chimici, in relazione alla formazione della rete tridimensionale ovvero, se quest'ultima avviene per mezzo di interazioni fisiche deboli e reversibili oppure per mezzo di legami chimici covalenti.

Un'altra classificazione, più importante della precedente, consente di distinguerli in relazione al tipo di matrice:

- *Ionogel* inorganici: utilizzano matrici formate da nanoparticelle di ossido, nanotubi di carbonio o reti di ossido sintetizzate mediante processo sol-gel;
- *Ionogel* organici-inorganici: utilizzano matrici polimeriche contenenti additivi inorganici;
- *Ionogel* organici: preparati utilizzando *gelator* a basso peso molecolare o matrici polimeriche.

In Fig. 2.1 vengono schematizzate sinteticamente le classificazioni sopra descritte.

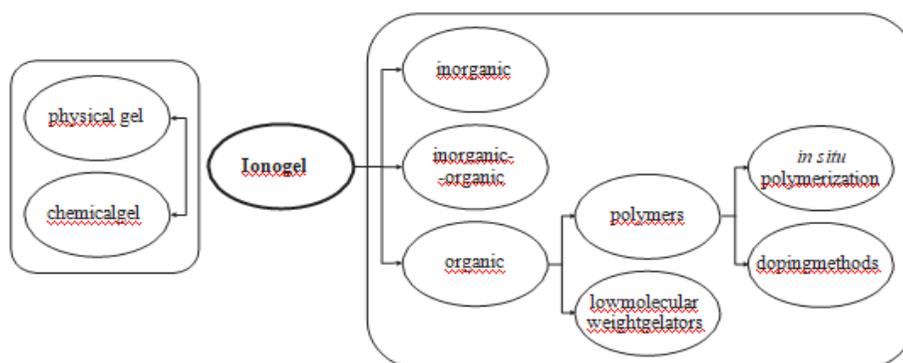


Fig.2.1 Classificazione Ionogel

2.2.3 Sintesi e morfologia degli ionogel

Il processo di *gelazione* è senza dubbio lo step fondamentale che consente di ottenere il gel; tale processo avviene quando, tra le molecole si formano delle interazioni, covalenti o supramolecolari, tali da riuscire ad inglobare un solvente impedendone la mobilità [13].

Affinché si formi il gel, è necessario che le molecole di gelator interagiscano tra di loro a formare degli aggregati che vanno via via accrescendosi per dare un polimero supramolecolare e, successivamente si avrà la formazione di giunzioni per interconnessione tra le singole catene polimeriche [14].

Focalizzando adesso l'attenzione sulla sintesi di fasi gel, sono state proposte negli anni due teorie; la prima risale al 1921 ad opera di Bradford, che associò il

meccanismo di gelificazione ad una cristallizzazione incompleta [15], mentre nella seconda teoria si associa la formazione del gel alla formazione di aggregati non cristallini che intrappolano il solvente[16]: oggi si fa riferimento alla prima teoria.

Dunque, sovrassaturando una soluzione di gelator, si ottiene una cristallizzazione incompleta; tale processo può essere osservato solubilizzando a caldo il gelator nell'opportuno solvente e, raffreddando la soluzione così da concentrarla o, eventualmente aggiungere un co-solvente di cristallizzazione.

Quindi, è chiaro come la supersaturazione costituisce la *driving force* termodinamica dell'intero processo e, perciò, riuscire a stimarne il valore è di particolare interesse; l'equazione in basso consente di determinare tale parametro conoscendo la frazione molare effettiva del *gelator* (χ) e di quella presente in soluzione all'equilibrio, conoscendo anche la temperatura alla quale si ha la formazione del gel.

$$\sigma(T) = \frac{\chi - \chi_{eq}(T)}{\chi_{eq}(T)}$$

Equazione 1

In relazione al valore della supersaturazione, possiamo avere informazioni sulla velocità di formazione del gel e, dunque sulla sua morfologia. In particolar modo, per elevati valori di supersaturazione si ha un'elevata velocità di gelificazione, dunque accrescimento rapido e ramificato con formazione di strutture sferulitiche; al contrario, per valori di bassa supersaturazione si ottengono aggregati fibrosi.

Al crescere del grado di supersaturazione cresce anche il numero di centri di nucleazione dai quali comincerà l'accrescimento e, di conseguenza, minori saranno le dimensioni degli aggregati formati.

In figura viene schematizzato come avviene la formazione di un gel:

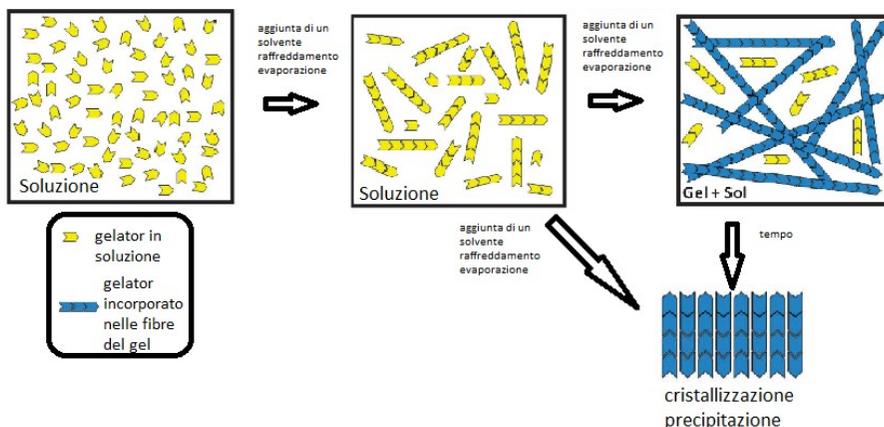


Fig 2.2 Schematizzazione del processo di formazione di un gel

Generalmente, una volta formatosi il gel, è necessario caratterizzarlo così da essere certi di aver formulato un gel; sicuramente una caratterizzazione importantissima, ma purtroppo non sempre fattibile, è quella reologica. Infatti, in un Gel il modulo elastico è sempre maggiore del modulo viscoso, per cui mediante una caratterizzazione è possibile identificare se quello formulato è o meno un gel.

Ovviamente, molto importanti sono anche le caratterizzazioni che consentono di ottenere informazioni sulla morfologia, poiché consentono di fare le opportune valutazioni in merito al loro utilizzo. A tal fine microscopia SEM, TEM o quando possibile AFM, giocano un ruolo fondamentale.

Come mostrato in figura 2.3 è possibile descrivere le reti fibrose attraverso una distribuzione di nodi (giunzioni) e bordi; sono proprio le giunzioni che contribuiscono alla rigidità della microstruttura del gel.

Si distinguono due tipologie differenti di giunzioni, la prima, che è un groviglio di fibre, mentre la seconda è una ramificazione di fibre, dove è possibile distinguerne due tipologie differenti: *side-branching* e *tip-branching*.

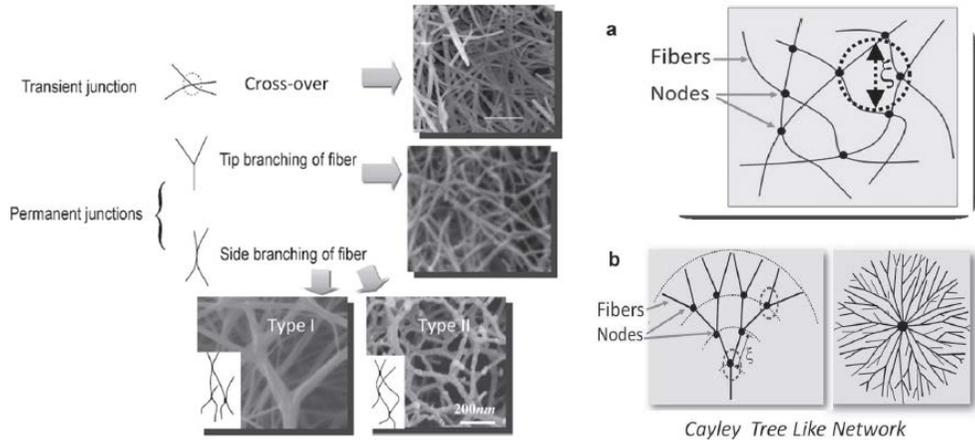


Fig 2.3 Struttura della rete fibrosa: giunzioni transitorie e permanenti.

Infine, le giunzioni *side-branching* possono suddividersi in ulteriori due tipologie:

- Il tipo I in cui si ha una rete con nodi aperti;
- Il tipo II, invece, con rete con i nodi chiusi.

Quando si ha la formazione simultanea di fibre e giunzioni, allora si sviluppa nel gel una struttura del tipo I; mentre, se si formano prima le fibre e, le giunzioni in un secondo momento, allora avremo il tipo II. Sono proprio le reti che si formano, assimilabili ad una maglia, che sono in grado di intrappolare il liquido. Spesso i gel presentano contemporaneamente più tipologie di reti fibrose.

Chiaramente, in presenza di permanenti, il *soft material* si comporterà come un materiale in grado di autosostenersi, al contrario, si ottengono delle paste deboli e viscose a basse concentrazioni.

Il *Cayley Tree-Like Network*, illustrato in Figura 2.4, è un tipo di rete fibrosa che può facilmente condurre verso uno schema sferulitico. In molti casi, ad esempio quando l'aggrovigliamento è molto compatto, i rami fibrosi provenienti dalle sferuliti adiacenti non riescono a penetrare attraverso le sferuliti stesse.

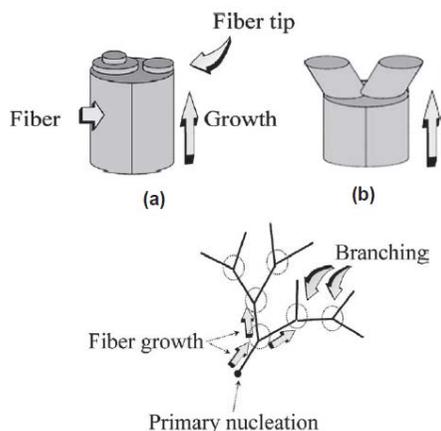


Figura 2.4. Illustrazione schematica del tip-branching e formazione delle reti tree-like di Cayley.

In questo modo le sferuliti sono mutualmente esclusive. Viene definito rete *multi-domain* un materiale in cui la rete fibrosa è considerata come un insieme di reti disgiunte (Fig. 2.5), in cui le reti non interagiscono tra loro; in questo caso, i nodi sono rappresentati dalle singole sferuliti [17].

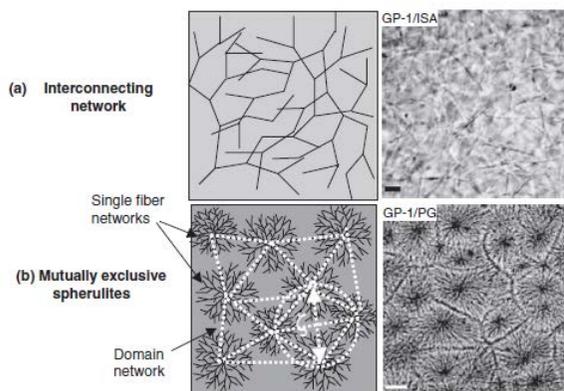


Figura 2.5. (a) Illustrazione di una singola rete di fibre; (b) illustrazione di una rete multi-domain.

Focalizziamo brevemente l'attenzione su come si forma una singola rete fibrosa, così da riuscire ad intuire come avviene l'accrescimento dell'intera maglia.

Il meccanismo può essere associato al modello di nucleazione e crescita, come mostrato in figura 2.6, in cui si ha dapprima la nucleazione delle piccole molecole di gelator e, successivamente, l'accrescimento e la ramificazione delle stesse.

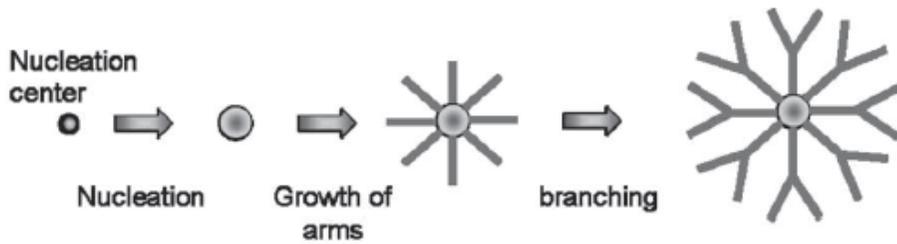


Figura 1.6 Schematizzazione del meccanismo di nucleazione e crescita.

La *driving force* è la differenza tra il potenziale chimico della cosiddetta fase “madre” e fase cristallina:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{mother}} - \mu_{\text{crystal}}$$

Si possono verificare 3 casi:

- $\Delta\mu > 0$, il sistema è sovrassaturo. Questa è la condizione termodinamica per la nucleazione e crescita delle fase cristallina;
- $\Delta\mu < 0$, il sistema è sottosaturo. In queste condizioni i cristalli si dissolvono;
- $\Delta\mu = 0$, la fase madre è in equilibrio con la fase cristallina.

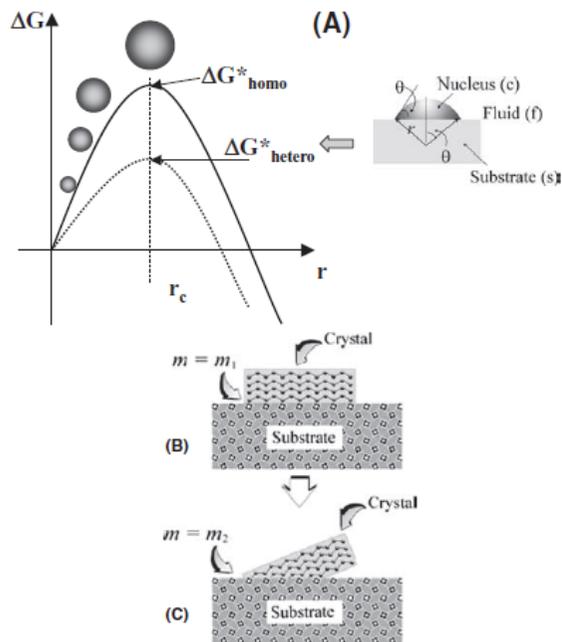


Figura 2.7 (a) Illustrazione della barriera di energia di nucleazione per il cluster di molecole per la crescita alla dimensione critica (nuclei). (b-c) Esempi di match strutturale tra nucleo e substrato.

La concentrazione dei nuclei che si accrescono con successo dalla popolazione di cluster per unità di volume e tempo, determina la velocità di nucleazione.

In figura 2.7 viene mostrata la barriera energetica che deve essere superata, chiamata “barriera di nucleazione”, che influenza tale velocità.

In particolar modo si hanno due effetti contrastanti che influenzano la presenza di suddetta barriera:

- la riduzione dell’energia libera di Gibbs del sistema dovuta alla formazione di una nuova fase cristallina dalla fase madre, dal momento che la fase cristallina è una fase stabile;
- l’accrescimento, che produce un aumento delle dimensioni della nuova fase cristallina, provoca un aumento dell’area superficiale e comporta, inevitabilmente, un aumento dell’energia libera di Gibbs del sistema.

La combinazione di questi due effetti determina la formazione della barriera di nucleazione.

References

- [1] UHMWPE: polietilene ad alto peso molecolare. L.Costa
- [2] M.Torre,E.Brach del Prever, L.Costa, E. Romanini, M.Masciocchi, V.Manno (2011) Materiali innovativi in ortopedia: il polietilene reticolato. *Ann Ig* 2011; 23:81-90
- [3] Brach del Prever EM, Bistolfi A, Costa L, et al. The biological reaction to polyethylene wear debris can be related with oxidation of the UHMWPE cups. *Chir Organi Mov* 2003; 88:291-304
- [4] Mathur RB, Seth S, Lal C, Rao R, Singh BP, Dhama TL, et al. Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method. *Carbon* 2007;45:132-40.
- [5] Veena Choudhary, B.P. Singh and R.B. Mathur (2013) Carbon Nanotubes and Their Composites. Chapter 9: 193-222; Additional information <http://dx.doi.org/10.5772/52897>
- [6] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis (2010) Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. journal homepage: www.elsevier.com/locate/ppolysci, *Progress in Polymer Science* 35 : 357-401
- [7] Bhattacharyya AR, Sreekumar TV, Liu T, Kumar S, Ericson LM, Hauge RH, et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer* 2003;44:2373-7.
- [8] Shilun Ruan, Ping Gao, T.X. Yu.; *Polymer*; 47:1604, (2006).
- [9] M. Montevecchi, V. Nassisi, G. Longo; *Biomateriali e Biomeccanica*; (2007).
- [10] D'Anna, F.; Vitale, P.; Marullo, S.; Noto, R., Geminal Imidazolium Salts: A New Class of Gelators. *Langmuir* 2012,28 (29), 10849-10859.
- [11] Qiangliang Yu, Yang Wu, DongMei Li, Meirong Cai ↑, Feng Zhou ↑, Weimin Liu Supramolecular ionogel lubricants with imidazolium-based ionic liquids bearing the urea group as gelator
- [12] Ionogels - materials containing immobilized ionic liquids, Ewa Andrzejewska¹, Agnieszka Marcinkowska¹, Anna Zgrzeba, DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.344](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.344)
- [13] Flory, P. J., Introductory lecture, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1974, 57, 7.
- [14] Estroff, L. A. et al., (b) Wang, R.-Y. et al., 6
- [15] Bradford, S. C., On the Theory of Gels, *Biochem. J.* 1921, 15, 553. [17] Menger, F. M.; Caran, K. L., Anatomy of a Gel. *Amino Acid Derivatives That Rigidify Water at Submillimolar Concentrations*, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11679
- [16] Piepenbrock, M.-O. M.; Clarke, N.; Steed, J. W., Shear induced gelation in a copper(ii) metallo-gel: new aspects of ion-tunable rheology and gel- reformation by external chemical stimuli, *Soft Matter* 2010, 6, 3541.
- [17] Jing-Liang Li, Xiang-Yang Liu Architecture of Supramolecular Soft Functional Materials: From Understanding to Micro-/Nanoscale Engineering

3. Degradazione

3.1 Generalità

La degradazione è la variazione strutturale dei polimeri causata dalla frammentazione delle catene polimeriche in catene più corte; viene in questo modo modificata la natura chimica delle macromolecole, implicando, dunque, un'alterazione di tutte le proprietà chimico-fisiche ed in particolar modo un loro peggioramento [1].

È un processo irreversibile che avviene a seguito dell'applicazione di diverse forme di energia quali calore, sforzi meccanici o radiazioni ultraviolette, in presenza o in assenza di ossigeno.

Tutti i polimeri sono soggetti a fenomeni di degradazione ma, gli effetti sulla struttura del polimero dipendono fondamentalmente da due fattori, ovvero, dall'entità dell'energia applicata al materiale e, dalla natura chimica del polimero e dalla sua morfologia.

La velocità di degradazione può essere costante o variare nel tempo e dipende da diversi fattori quali: fattori strutturali, fattori chimico-fisici o, fattori produttivi. Fanno parte della prima categoria tutti i quei fattori che dipendono dalla natura del polimero, dalla sua composizione chimica, dall'eventuale presenza e tipologia di gruppi funzionali lungo la catena, dal grado di cristallinità etc..., mentre per quanto riguarda i fattori chimico-fisici, vanno presi in considerazione, ad esempio, la variazione di PH, piuttosto che la variazione dei coefficienti di diffusione, la presenza di tensioni meccaniche etc..., infine, nei fattori produttivi vengono presi in considerazione le condizioni operative e le tecniche di lavorazioni alle quali il materiale stesso è stato sottoposto.

Le variazioni della struttura polimerica indotte dalla degradazione, comportano non solo una diminuzione del peso molecolare, ma in alcuni casi, a seconda dei gruppi sostituenti e dell'ambiente degradativo, possono comportare la formazione di gruppi chimici diversi da quelli delle macromolecole del polimero di partenza.

I principali effetti sulle proprietà reologiche e meccaniche causati dalle variazioni strutturali e molecolari possono essere così schematizzati [1]:

Al crescere di	Viscosità	Modulo	Tensione a Rottura	Allungamento a rottura
Mw	↑↑	↑		↓
Mw/Mn	↑	=	=	=
Ramificazioni lunghe	↓↓	↓	↓	=
Ramificazioni corte	↓	↓	=	=

Tabella 3.1 Influenza di alcune proprietà molecolari su alcune caratteristiche reologiche e meccaniche dei polimeri (↑ cresce, ↑↑ cresce molto, ↓ diminuisce, ↓↓ diminuisce molto, = effetto modesto o non predicibile).

Ad esempio, la diminuzione del peso molecolare causa una più bassa resistenza durante lo stiro in operazioni come la filatura o la filmatura, per cui il polimero non è più in grado di sostenere lo sforzo dato dallo stiro e quindi si ha la rottura del fuso, che impedisce la formazione del manufatto. La presenza di ramificazioni lunghe, abbassa significativamente i valori di viscosità newtoniana rispetto a quella di campioni lineari aventi circa lo stesso peso molecolare e, in generale, dà origine a più marcati comportamenti non newtoniani e a fenomeni di instabilità a più bassi valori di portata o di gradiente di velocità; per quanto riguarda le proprietà meccaniche, la presenza di ramificazioni porta ad una diminuzione di cristallinità e quindi di rigidità, ma l'allungamento a rottura e la resistenza all'impatto possono migliorare [1].

Come già accennato, i fenomeni degradativi vengono indotti da cause esterne quali ad esempio calore, luce solare, ma non solo, spesso si ha l'effetto simultaneo di altri fattori esterni quali ad esempio la presenza di ossigeno, umidità o anche sforzo meccanico. In questo capitolo verrà posta particolare attenzione alla degradazione termo- e foto- ossidativa poiché è stata oggetto di studio sperimentale.

3.2 Degradazione termo- e foto- ossidativa

Nella degradazione termica, la temperatura è la causa principale della degradazione anche se, spesso l'azione termica viene accompagnata dalla presenza di agenti esterni, come ad esempio la presenza di ossigeno o di umidità, che ne amplificano l'effetto[2].

Come accennato precedentemente, già durante le lavorazioni i polimeri vengono sottoposti ad elevate temperature, più precisamente al di sopra della temperatura di fusione o di transizione vetrosa, a seconda che si stia considerando un polimero semicristallino o amorfo.

In presenza di ossigeno, l'azione della temperatura viene aggravata dalle reazioni di ossidazione che interessano i radicali formati lungo la catena e l'ossigeno presente nell'ambiente, si parlerà dunque di *termo-ossidazione*.

Come tutti i fenomeni degradativi, anche la degradazione termica è un processo che avviene mediante delle reazioni a catena, che portano via via ad una diminuzione del peso molecolare del polimero. Dapprima, per effetto della temperatura, si ha la scissione dei legami che costituiscono la macromolecola con formazione di radicali che, essendo molto instabili tendono a riorganizzarsi rapidamente dando luogo a molecole più stabili. I radicali si propagano lungo la catena polimerica innescando reazioni a catena che portano alla frammentazione delle macromolecole con successiva formulazione di prodotti volatili.

Non tutti i radicali liberi, però, danno luogo a reazioni di propagazione, poiché la terminazione può avvenire per ricombinazione o per disproporzionamento.

Il processo sopradescritto, dipende fortemente dall'energia fornita al polimero, oltre che dalla natura dello stesso, poiché, per scindere dei legami è necessario somministrare un quantitativo di energia pari all'energia di dissociazione; ovviamente l'eventuale presenza di monomero non reagito, piuttosto che impurità di qualsiasi natura, sono responsabili di un innesco facilitato della reazione di degradazione.

Per *foto-degradazione* si intende quel fenomeno degradativo indotto dall'effetto delle radiazioni solari; più nel dettaglio è la componente ultravioletta che riesce a

rompere i legami presenti nelle macromolecole poiché possiede un'energia compresa fra i 200 e 400 nm [4].

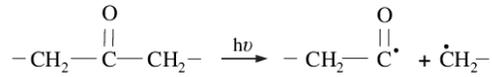
Dunque, una catena polimerica può rompersi solo se assorbe energia radiante sufficiente per rompere qualcuno dei suoi legami. In realtà, molti polimeri, non assorbono radiazioni UV nel campo spettrale di tale energia e, dunque, non dovrebbero degradarsi. Tuttavia, sono soggetti a foto-degradazione, poiché, contengono, ad esempio, residui catalitici che hanno invece la capacità di assorbire le componenti delle radiazioni UV a lunghezza d'onda maggiore e, di trasferirne l'eccesso alla macromolecola, con conseguente formazione di radicali. Le poliolefine fanno parte di questa categoria di polimeri.

L'iniziazione, nel caso della foto-degradazione, avviene per mezzo dei gruppi carbonili e perossidici, tali gruppi vengono detti cromofori.

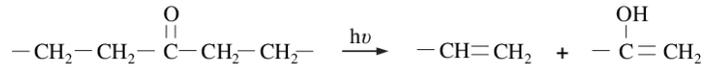
Nel caso delle poliolefine sono stati proposti due differenti meccanismi di reazione, Norrish I e Norrish II, i quali evidenziano la formazione di radicali liberi e di composti con doppi legami.

Analizzando ad esempio il caso in cui siano presenti gruppi carbonili, le due reazioni possono scriversi come riportato in figura 3.1.

È possibile osservare come la prima reazione porti alla formazione di due radicali liberi che, in assenza di ossigeno, potrebbero ricombinarsi senza dare luogo a variazioni di peso molecolare. Il secondo processo, invece, provoca la frammentazione della catena polimerica con conseguente diminuzione di peso molecolare e, dunque degradazione del polimero. Se si opera in presenza di ossigeno, invece, la prima reazione avvia un processo di ossidazione a catena del polimero con formazione di gruppi chetonici che innescano altre reazioni di decomposizione. Affinché la foto-degradazione proceda, occorre quindi che si formino dei gruppi ossigenati capaci di assorbire le radiazioni ultraviolette e decomporsi secondo le reazioni riportate.



(a) Norrish I



(b) Norrish II

Fig. 3.1 Meccanismi di reazione, Norrish I e Norrish II

3.3 Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Termo- e foto-ossidazione

Il polietilene, così come abbiamo già descritto nei capitoli precedenti, è un materiale ampiamente utilizzato, anche perché è contraddistinto da un'elevata stabilità chimica e ottima bio-compatibilità, ma nonostante ciò, così come qualsiasi altro polimero, è soggetto a fenomeni degradativi.

Infatti, se colpito da una fonte di energia di intensità maggiore rispetto a quelli dei legami interatomici, allora si avrà la scissione di questi ultimi in modo omolitico e formazione dei radicali liberi, che fungono a loro volta da iniziatori di ulteriori reazioni di degradazione.

I parametri che possono influenzare il meccanismo di reazione di degradazione del polietilene ad altissimo peso molecolare sono i seguenti:

- Temperatura del polimero
- Velocità di irraggiamento
- Quantitativo di energia assorbita
- Presenza di ossigeno in ambiente
- Livello di cristallinità del polimero

Quando questo processo degradativo avviene in presenza di ossigeno, si parla di degradazione ossidativa o, più comunemente, di ossidazione.

L'ossidazione avviene attraverso un processo radicalico a catena che è stato schematizzato in figura 3.2:

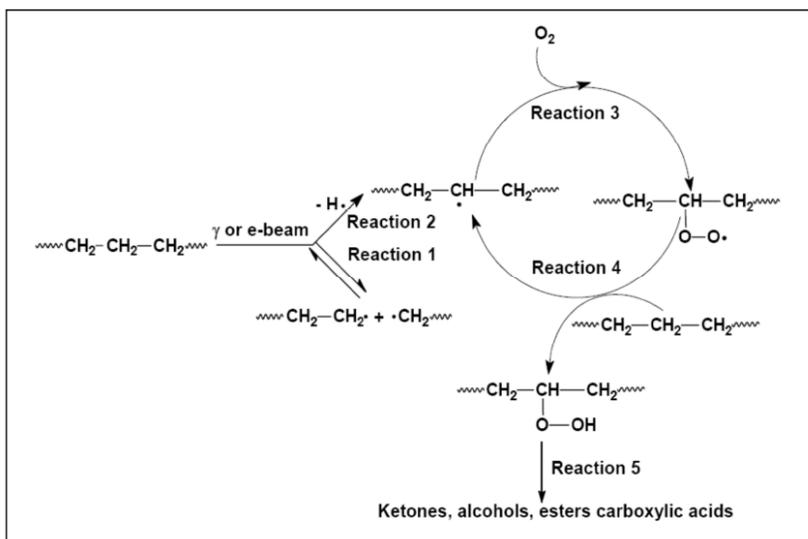


Fig. 3.2 Schematizzazione degradazione ossidativa

In figura, è possibile notare come l'ossigeno entra in gioco soltanto dopo la formazione del macro radicale alchilico. Il radicale formato, reagisce con l'ossigeno presente nell'aria diventando un radicale perossile, molto reattivo, estrae un atomo di idrogeno dalla catena polimerica. Le due reazioni appena descritte sono distinte da cinetiche differenti; infatti, la reazione che interessa il radicale alchilico e l'ossigeno è contraddistinta da una cinetica piuttosto veloce, poiché quest'ultimo allo stato fondamentale, ha una struttura di un bi-radicalo quindi, la reazione è paragonabile a tutti gli effetti ad una reazione tra radicali. La reazione di estrazione di idrogeno, a parità di fattori, è relativamente lenta, dunque sarà questo lo stadio cineticamente determinante della reazione.

Tuttavia, va considerato che la concentrazione di ossigeno influenza notevolmente la cinetica delle due reazioni descritte, infatti, in difetto di ossigeno, la cinetica delle due reazioni appena descritte, diviene confrontabile.

Dunque, fondamentale diviene il concetto di diffusione dell'ossigeno nella matrice polimerica, solitamente bassa, limitata alle zone superficiali. In particolare avremo le zone cristalline del materiale polimerico più resistenti all'ossidazione, rispetto alle parti amorphe.

Questo fenomeno di ossidazione comporta un deterioramento delle proprietà fisiche del polimero, causando quindi un generale infragilimento della struttura.

Le proprietà dell'UHMWPE, dipendono in gran parte dal suo elevato peso molecolare; la riduzione di esso, in seguito a processi degradativi, causerà quindi una diminuzione dell'allungamento a rottura e la successiva frammentazione della catena polimerica [3].

Un film di UHMWPE ad esempio, può avere un valore di allungamento a rottura del 500% o più; mentre, dopo l'instaurarsi di fenomeni il valore decade drasticamente.

Focalizzando adesso l'attenzione sulla foto-ossidazione dell'UHMWPE, è possibile notare come si ha la formazione di un gruppo idroperossido (-CH-OOH) come primo step, questa è la prima modifica permanente della struttura e corrisponde stechiometricamente all'inglobamento di una molecola di ossigeno nel polimero, figura 3.3.

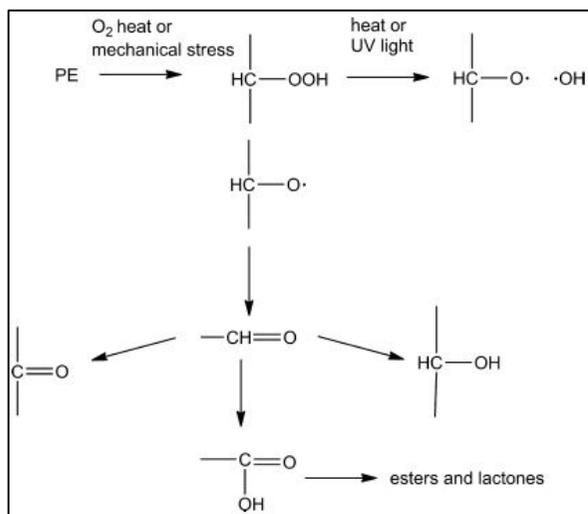


Fig. 3.3 schema semplificato che mostra i prodotti della degradazione termica, sia per fotodegradazione che per degradazione termica

Il gruppo CH-OOH è caratterizzato da un'energia di legame di circa 40 kcal/mole, dunque, sia in condizioni di termo che di foto-ossidazione, danno immediatamente scissione omolitica con formazione di radicali $-\text{CH}-\text{O}^*$ $^*\text{OH}$, secondo una reazione, detta di ramificazione. Questi radicali, hanno a loro volta una forte tendenza ad estrarre idrogeni dalla catenata polimerica:



Fig 3.4 Reazione di ramificazione

La presenza di gruppi carbonilici in un polimero degradato indica che l'ossidazione ha avuto luogo e significa anche che il materiale è vulnerabile ad ulteriore degrado dal momento che questi gruppi sono fotolabili [5].

I chetoni che vengono introdotti nella catena principale del polimero mediante foto-ossidazione, possono subire reazioni di degradazione definite di Norrish I e di Norrish II così come descritto nel paragrafo precedente.

I radicali formati dalla reazione di Norrish I, possono:

- reagire tra loro formando il composto di partenza;
- reagire eliminando un C=O e producendo un alcano;
- se il radicale carbonilico possiede un idrogeno in posizione α può reagire formando un chetene $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ e un alcano;
- se il radicale alchilico possiede un β -idrogeno può reagire formando un alchene e una aldeide;
- i due radicali alchilici reagiscono tra loro dando un alcano;
- 2 radicali carbonilici reagiscono tra loro producendo un α, β -dichetone;
- il radicale carbonilico può subire scissione producendo $\cdot\text{CH}_3$ e CO.

Il meccanismo e i prodotti della termo-ossidazione, sono simili a quelli derivanti dalla foto-ossidazione, come schematizzato già nella figura 14. La differenza risiede nel fatto che, i prodotti chetonici sono stabili al calore ma non alla luce [6]. La cinetica di degradazione termica dipende direttamente dalla temperatura ed è facile intuire come si ottengono risultati migliori sfruttando le temperature più alte [7].

È possibile valutare il grado di ossidazione delle poliolefine, usando il calcolo dell'Indice Carbonile, che è il rapporto tra il valore dell'assorbanza infrarossa del carbonile a circa 1715 cm^{-1} con un valore dell'assorbanza costante che è caratteristico del polimero. Il punto della fine degradazione delle poliolefine può essere determinato da un test di prova a trazione.

3.4 Proprietà antiossidanti dei CNTs

È già noto dalla letteratura come, i nanotubi di carbonio siano in grado di esplicitare notevoli proprietà antiossidanti in nanocompositi a matrice polimerica, dunque, sono in grado di incrementare non solo le proprietà meccaniche della matrice polimerica, ma anche la durabilità [8].

L'azione antiossidante mostrata dai nanotubi di carbonio, è causata dalla presenza di stati localizzati *acceptor-like*, indotti dai difetti superficiali. Tali proprietà elettroniche fanno sì che le nanoparticelle carboniose agiscano da vere e proprie trappole di radicali, essendo in grado di spegnere i radicali formati in seno al polimero in seguito ai fenomeni degradativi e bloccando, in questo modo, la propagazione della cascata ossidativa.

L'ipotesi che i CNTs abbiano un comportamento reattivo nei confronti dei radicali liberi, nasce da un'attenta analisi circa la loro struttura: infatti, essendo già noto il comportamento di altri composti formati da catene lunghe coniugate C-C come i carotenoidi, anche per i nanotubi di carbonio ci si rese conto che la loro dispersione in matrici polimeriche, è in grado di ritardare reazioni di polimerizzazione dello stirene e del metil-metacrilato [8-9].

Cronologicamente, i primi ad investigare circa il potere antiossidante dei CNTs, furono Watt *et al.*, che analizzarono il sistema CNTs/ boro all'1% ; ciò che notarono fu estremamente interessante, poiché non solo la loro presenza ritarda l'ossidazione

di matrici poliolefiniche [10], bensì le additivate con nanotubi di carbonio dopati con boro, sono contraddistinte da una temperatura di innesco dell'ossidazione maggiore rispetto a quella delle matrici contenenti CNTs non dopati; il boro, dunque è in grado di modificare le proprietà elettroniche dei CNTs, esacerbando le loro caratteristiche *radical scavenging*.

È stato dimostrato che, quando un radicale viene “intrappolato” da un singolo nanotubo, immediatamente, mediante un meccanismo a cascata altri radicali verranno intrappolati, come mostrato in figura 3.5, i CNTs, quindi possono essere considerati come una vera e propria “spugna” per radicali [11].

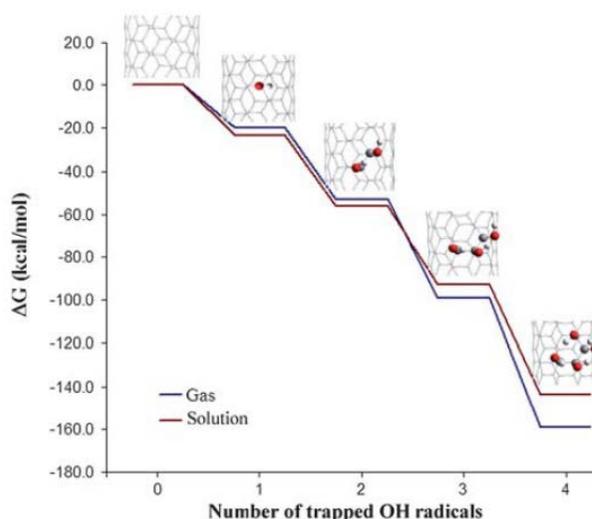


Fig.3.5 Profilo energetico a cascata corrispondente all'aggiunta consecutiva di gruppi radicalici •OH

Studi successivi vennero condotti da Lucente-Schultz *et al.*, in cui venne confermata la natura fortemente antiossidante dei SWCNTs puri [12]. Nonostante ciò la scarsa solubilità dei CNTs non consente di poter sfruttare al massimo tale potenzialità, infatti risulta indispensabile una corretta funzionalizzazione. Studi sulla foto-ossidazione di nanocompositi a base polimerica contenenti CNTs, hanno mostrato che i MWCNTs giocano 3 ruoli fondamentali;

- Filtri interni;
- Antiossidanti;
- Pro-degradanti;

Quest'ultimo effetto, ossia la capacità di accelerare la velocità di foto-ossidazione, è dovuto principalmente al fenomeno noto come *hot-spot*, ovvero aumento locale della temperatura da parte degli agglomerati CNTs, che ovviamente si manifesta laddove non si riesce ad ottenere una distribuzione uniforme ed omogenea dei CNTs all'interno della matrice polimerica.

La velocità globale di degradazione, dipenderà, dunque, da come si combineranno questi tre effetti contrastanti. In particolar modo, a basse concentrazioni di CNTs (<1 wt %), la temperatura locale, a seguito dell'assorbimento della luce, aumenta, per cui l'effetto predominante diventa quello pro-degradante. Ad alte concentrazioni di CNTs (>1wt%), si ha una più efficiente dissipazione dell'energia termica e ciò, fa sì che l'azione antiossidante diventi l'effetto predominante.

L'attività antiossidante dei nanotubi di carbonio è relazionata, oltre che dal numero delle pareti, anche dalla presenza di funzionalizzazioni presenti sui CNTs [13]; infatti, in nanocompositi di polietilene caricati con nanotubi di carbonio a parete singola, multipla, o funzionalizzati con gruppi ossidrilici, si è osservato come l'attività antiossidante delle tre nano-cariche non sia la stessa: quella dei nanotubi funzionalizzati è maggiore rispetto alle altre, mentre la minor attività antiossidante è stata registrata per il composito contenente i nanotubi a parete singola.

L'attività *radical scavenger* delle nanocariche disperse nel polietilene e, la concentrazione dei loro difetti, segue lo stesso andamento dell'attività antiossidante; dunque è possibile mettere in relazione l'attività antiossidante dei CNTs, la loro reattività nei confronti dei radicali e la concentrazione di difetti strutturali che causano l'insorgenza degli stati localizzati di cui prima.

I difetti presenti nei nanotubi di carbonio vengono formati durante le fasi di sintesi e accrescimento; per questo motivo le tre tipologie di nanocariche prese in considerazione, presentano una concentrazione di difetti differenti. È dunque intuitivo comprendere come, nei nanotubi di carbonio a parete multipla, che siano o meno funzionalizzati, si abbia una maggiore concentrazione di difetti, poiché, essendo costituiti da più pareti si avrà la presenza di irregolarità intra-parete. Inoltre, nel caso di nanotubi funzionalizzati, in generale si avrà un aumento della concentrazione di difetti ed irregolarità strutturali che si formano durante i processi

di funzionalizzazione. Per cui, non commettiamo errore se si suppone che la concentrazione di difetti presenti sulle superfici dei nanotubi di carbonio cresca al crescere delle pareti che li costituiscono o, al crescere della quantità di gruppi funzionali presenti sulle superfici dei CNTs; ciò porta ad una amplificazione delle proprietà radical-scavenger dei nanotubi di carbonio e, dunque, sicuramente incrementerà la durabilità del nanocomposito in cui i CNTs vengono dispersi.

L'abilità dei CNTs di poter agire da trappole di radicali liberi è stata inoltre modellata utilizzando la Teoria del funzionale di densità [14-15]. Anche in questo caso, l'attività radical-scavenger è stata messa in correlazione con il numero delle pareti dei CNTs, con la loro chiralità, con il loro diametro e / o con la presenza di diversi gruppi funzionali legati covalentemente sulla loro superficie esterna.

Nonostante le eccezionali proprietà che li contraddistinguono, purtroppo, a causa delle forze di Van Der Waals che si instaurano fra essi, i nanotubi di carbonio mostrano una spiccata tendenza a creare agglomerati che rendono difficoltosa la loro omogenea ed uniforme dispersione all'interno di matrici polimeriche. Un'importante sfida per la formulazione di nanocompositi *CNT-based*, risiede nella dispersione ed allineamento dei nanotubi all'interno della matrice, con un efficiente trasferimento degli sforzi attraverso l'interfaccia polimero/CNT. La funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio, rappresenta una via efficace per evitarne l'aggregazione e per facilitarne la dispersione all'interno della matrice polimerica. Come abbiamo già visto, esistono diverse tipologie di funzionalizzazione, fra queste, la funzionalizzazione non covalente rappresenta un metodo particolarmente interessante, in quanto non compromette le proprietà fisiche dei nanotubi o le eventuali funzionalità del gruppo funzionalizzante, ma migliora la solubilità e la *processability* dei nanotubi stessi.

Spesso, ove possibile, la scelta degli additivi stabilizzanti di origine naturale, costituisce una via senza dubbio efficace per l'ottenimento di manufatti aventi maggiore durabilità, le cui molecole utilizzate non costituiscono un pericolo per la salute umana e per l'ambiente.

In letteratura, sono stati condotti numerosi gli studi in cui i nanotubi di carbonio vengono funzionalizzati con sostanze di origine naturale, che esplicano proprietà antiossidanti, pur non essendo tossiche.

Tra le molecole naturali, l' α -tocopherolo è quella che presenta l'attività antiossidante più spiccata, in quanto è in grado di reagire con i radicali liberi presenti nelle membrane cellulari e proteggere gli acidi grassi polinsaturi dalla degradazione ossidativa [16-17].

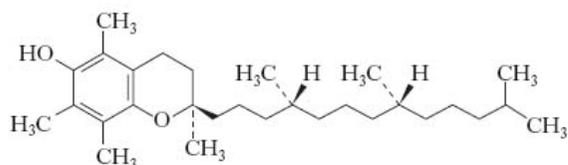


Figura 3.6: α -tocopherolo

La sua attività antiossidante, è dovuta all'estrazione dell'idrogeno dal gruppo -OH presente sull'anello aromatico, per mezzo di un radicale libero perossidico; tale processo porta alla formazione di un radicale α -tocopherossilico:

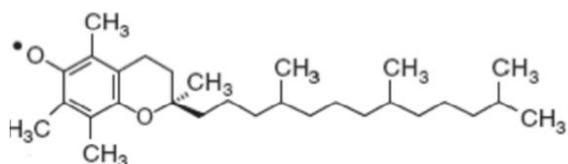


Figura 3.7: radicale α -tocopherossilico

L' α -tocopherolo impedisce che radicali liberi attacchino le catene e producano altri radicali liberi; in questo modo, la cascata ossidativa viene bloccata e a tal fine viene ampiamente utilizzato come additivo con lo scopo di incrementare la durabilità dell'UHMWPE per utilizzo bio-medicale, inoltre è in grado di proteggere polietilene e polipropilene durante le fasi di lavorazione ad elevata temperatura. In aggiunta a quanto descritto riguardo all'azione antiossidante dell' α -tocopherolo, non va sottovalutato il fatto che alcuni suoi prodotti di ossidazione (vedi specie I, II, III, IV,

V in fig. 3.8) posseggono essi stessi delle proprietà anti-ossidanti, essendo *chain-breaking* e potendo disattivare i radicali alchilici e perossidici [18].

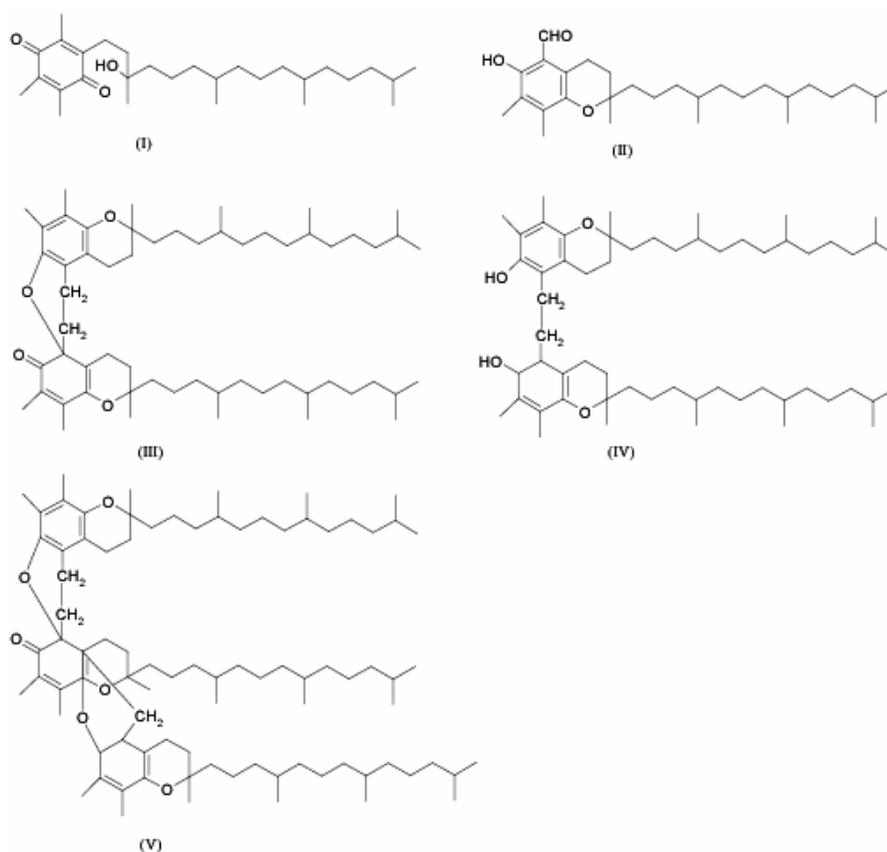


Figura 3.8: prodotti di ossidazione dell' α -tocopherolo

Piuttosto che disperdere direttamente gli stabilizzanti naturali nelle matrici polimeriche, spesso, invece, vengono immobilizzati sulla superficie esterna di *nano-filler*, nanotubi di carbonio ottenendo in questo modo, ad esempio, delle nanoparticelle ibride che vengono utilizzate come nanocariche per ottenere dei nanocompositi altamente performanti[19]. Più nel dettaglio, questi studi hanno mostrato come un composito sì fatto, mostri una resistenza termo-ossidativa nettamente superiore rispetto alle sole proprietà antiossidanti dello stabilizzante naturale. Tale risultato è stato attribuito ad un'accresciuta attività *radical-scavenger* dei CNTs, indotta dai radicali provenienti dalle molecole di tocoferolo che,

interagendo con gli atomi di carbonio esterni presenti sulla superficie dei CNTs, causano l'aumento di difetti superficiali sui CNTs stessi.

3.5 Carbon black come antiossidante termico

Il Carbon black è forse uno degli additivi più versatili utilizzati in matrici polimeriche. Infatti, non solo contribuisce ad incrementare le proprietà meccaniche ed elettriche della matrice in cui esso viene disperso, ma grazie alla sua particolare struttura riesce anche ad inibire la degradazione del polimero; per tale motivo, viene spesso utilizzato per incrementare la resistenza alla foto e termo ossidazione.

A tal fine, il carbon black viene utilizzato sotto forma di particelle voluminose, il cui diametro medio è circa 15-25 μm e, inoltre, per poterne ottenere un consistente effetto, è necessario che la concentrazione da dover inserire in matrice polimerica, non deve essere inferiore al 3 % [20].

Le eccellenti proprietà antiossidanti del carbon black, vanno ricercate nella sua particolare struttura.

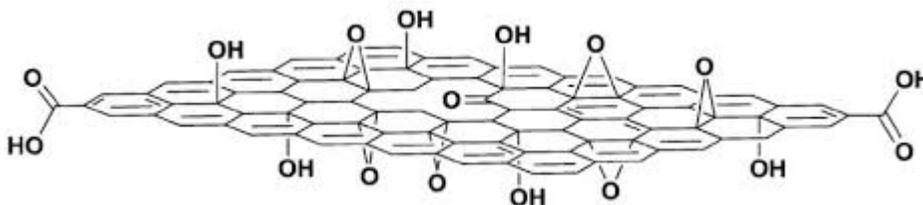


Fig.3.9 tipica struttura presente nel carbon black

La struttura, mostrata in fig. 3.9, è costituita da diversi anelli aromatici condensati, che si combinano a formare degli agglomerati. In particolare, sulla superficie degli agglomerati, sono presenti diversi gruppi ossigenati e, all'interno della struttura si ha una consistente concentrazione di elettroni spaiati.

La presenza di questa carica delocalizzata nella struttura del carbon black, gli conferisce un comportamento *radical scavenger*; infatti il CB, possiede la capacità di intrappolare i piccoli radicali come ad esempio quelli metallici.

Questi radicali, essendo piccoli, riescono a penetrare all'interno della struttura del CB dove si hanno molti elettroni spaiati; al contrario, i radicali più grandi, non riescono a penetrare all'interno della struttura, pertanto verranno intrappolati solo sulla superficie esterna del CB.

Non è ancora chiara la relazione che lega la concentrazione tra elettroni liberi e l'abilità del carbon black ad inibire l'ossidazione termica. Al contrario, Hawkins et al. [21-22-23], dimostrarono che si ha una relazione tra i gruppi ossigenati presenti sulla struttura del carbon black e la sua attività antiossidante.

Il Carbon Black commerciale possiede circa il 3% di gruppi ossigenati sulla superficie della struttura carboniosa e, riesce ad inibire l'ossidazione del polietilene a bassa densità (LDPE) per 20-30 ore.

Portando ad alte temperature il CB in ambiente ossigenato, la concentrazione dei gruppi ossigenati presenti sulla superficie passa dal 3 al 18%, formulando in questo modo un CB con eccellenti proprietà antiossidanti.

In Fig. (3.10) viene riportato l'effetto della temperatura osservato nel nanocomposito LDPE/CB, ottenuto disperdendo il 3% di CB così modificato.

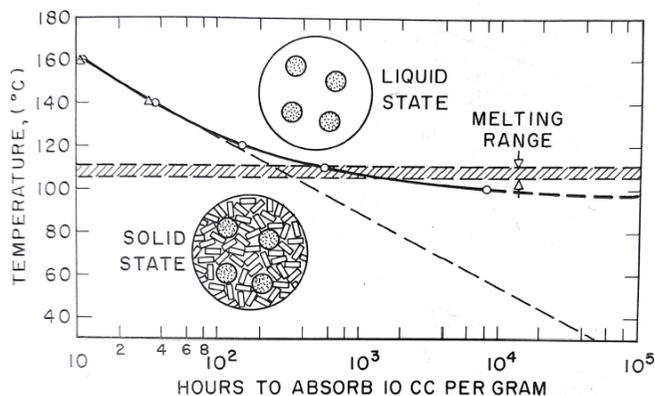


Fig. 3.10 Effetto della temperatura nell'ossidazione dell'LDPE stabilizzato con il 3% di CB

Al di sopra dei 100 °C la cristallinità del polimero crolla e, dunque, l'intera massa è vulnerabile all'ossidazione. Estrapolando linearmente i dati ottenuti sottoponendo il materiale ad elevate temperature, si stima una vita media del materiale di 3 anni, se

sottoposto a 30°C. In realtà, sperimentalmente, si è registrata una vita media del composito di circa 30 anni, se sottoposto ad invecchiamento all'aperto ad una temperatura media di 30°C; dunque, possiamo giungere alla conclusione che l'estrapolazione lineare, sebbene permetta di stimare il tempo di vita di un composito, non può essere applicata al sistema polietilene /CB (3%), poiché in realtà si registra una deviazione dall'andamento lineare nella regione in cui il polietilene ramificato fonde.

Allo stato fuso, il CB deve proteggere l'intera massa del polimero, ma al di sotto dei 100°C, in realtà, parte del polimero, circa il 60%, è protetto dall'ossidazione per mezzo della sua struttura cristallina [24].

Dunque soltanto il 40% di polietilene necessita dell'azione antiossidante del CB che, pertanto, risulta indispensabile. In particolar modo, l'azione protettiva del CB nei confronti del polietilene, è strettamente correlato alla percentuale di CB disperso in matrice; infatti, come mostrato in figura 3.11, l'effetto antiossidante esplicato sul composito, cresce al crescere della concentrazione.

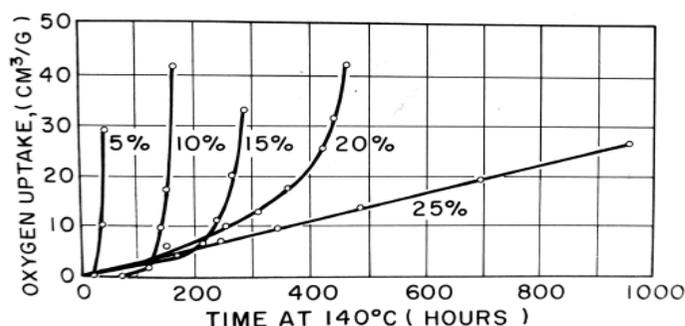


Fig 3.11 Andamento dell'ossidazione del LDPE al variare della concentrazione di CB

In conclusione il CB può fungere da antiossidante termico, in quanto funge da vera trappola di radicali, inibendo la propagazione della cascata ossidativa.

A tal fine, è necessario che la concentrazione di CB utilizzata non scenda al di sotto del 3% in peso.

Refereces

- [1] "Riciclo di materiale plastiche", 268-283
- [2] F. P. La Mantia, "Degradazione Termica", Fondamenti di degradazione e stabilizzazione dei polimeri (1997), 21-40
- [3] F. P. La Mantia, "Relazione fra parametri molecolari e proprietà reologiche e meccaniche", *macplas* 171:128-130
- [4] F. P. La Mantia, "Foto-degradazione e foto-ossidazione", *dondamenti si stabilizzazione dei polimeri* (1997), 41-58
- [5] Feldman D. *Polymer weathering: photo-oxidation. J Polym Environ* 2002; 10:163-73;
- [6] Wiles DM, Scott G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym Degrad Stabil.* 2006; 91: 1581-92;
- [7] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Baciù R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polym Degrad Stabil* 2006; 91: 2739-47;
- [8] P.C.P. Watts, P.K. Fearon, W.K. Hsu, N.C. Billingham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Journal of material chemistry*, 13(2003) 491-495
- [9] W. K. Hsu, S. Y. Chu, E. Munoz-Picone, J. L. Boldu, S. Firth, P. Franchi, B. P. Roberts, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, Y. Q. Zhu, M. Terrones, M. E. McHenry, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 323, 572-579.
- [10] R. Edge, D. J. McGarvey and T. G. Truscott, *J. Photochem. Photobiol.*, B, 1997, 41, 189-200.
- [11] N. I. Krinsky, *Annu. Rev. Nutr.*, 1993, 13, 561-587.
- [12] A. Galano, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8922-8927.
- [13] R. M. Lucente-Schultz, V. C. Moore, A. D. Leonard, B. K. Price, D. V. Kosynkin, M. Lu, R. Partha, J. L. Conyers and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3934-3941.
- [14] X. Shi, B. Jiang, J. Wang, Y. Yang, *Carbon*, 50 (2012) 1005-1013;
- [15] A. Galano, *Journal of Physics Chemistry part C*, 112 (2008) 8922-8927;
- [16] M. Francisco-Marquez, A. Galano, A. Martinez, *Journal of Physics Chemistry part C*, 114 (2010) 6363-6370
- [17] L. Costa, M.P. Luda & L. Trossarelli (1996) Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* 55: 329-338
- [18] X.Y. Wang, P.J. Quinn. *Mol Membr Biol.* 2000; 17; 143-156.
- [17] S. Al-Malaika, S. Issenhuth, D. Burdick, *Polym Degrad Stab* 2001; 73; 491-503
- [19] N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, C. Gambarotti, S. Carroccio, G. Filippone, F. Cicogna, M. Guenzi " -Tocopherol-induced radical scavenging activity of carbon nanotubes for thermally stable ultra-high molecular weight polyethylene-based nanocomposites" *Carbon* 74, 14-21 (2014) DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.074
- [20] Wallder, V.T. et al. : *Ind. Eng. Hem.* 42, 2320 (1950)
- [21] Hawkins, W.L., Winslow, F.H.: *Trans. Plastics Inst. (London)* 29, 82 (1961),
- [22] Hawkins, W.L., Winslow, F.H.: *Degradation and stabilization in: Crystalline Olefin Polymers* (eds) Raff, R.V.A.,
- [23] Doak, K.W., p.388, New York: Wiley 1964
- [24] Winslow, F.H. et al. : *Chem and Ind.* 533 (1963)

4. Modifica mediante trattamento fisico: Sonicazione

Le onde acustiche inducono nei liquidi la nucleazione di bolle di gas, le quali crescono [1-2], raggiungono una dimensione critica e collassano rapidamente, creando una forte onda di pressione sul liquido circostante [3-4]. Questo fenomeno brevemente descritto, prende il nome di *cavitazione* e, spesso, viene utilizzata per disperdere le nanoparticelle che non godono di una buona solubilità; in realtà, in questo lavoro di tesi di dottorato, tale tecnica è stata utilizzata per indurre dei difetti sulla superficie delle nanocariche carboniose. L'importanza di questo trattamento non va sottovalutato, poiché la struttura dei nanotubi di carbonio e, in particolar modo la loro lunghezza, influenzano fortemente le proprietà e le applicazioni dei compositi formulati; ad esempio, il comportamento reologico, la dispersione, [5-6] e la soglia di percolazione elettrica, [7-8] sono condizionati dalla lunghezza dei nanotubi, [9-10] perfino le prestazioni dei CNTs nei film conduttivi sono funzioni della lunghezza del CNT [11].

Come mostrato in figura 1, le forze di attrito sviluppate durante la cavitazione, nascono dalla differente velocità alla quale si trovano i CNTs rispetto alla velocità del liquido che li circonda. In questo campo di flusso, i CNTs si allineano radialmente e, in questa configurazione orientata, il fluido si muoverà a velocità maggiori vicino all'estremità anteriore del nanotubo e a velocità minori vicino la sua estremità posteriore, generando una velocità relativa fra CNTs e fluido.

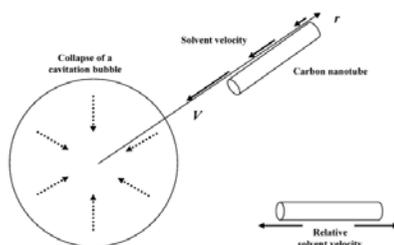


Fig. 4.1 Rappresentazione schematica di un CNTs vicino all'implosione di una bolla di cavitazione.

Tale campo di flusso genera, inoltre, delle forze di attrito che sono bilanciate dalla resistenza a trazione del nanotubo, che risulta essere massima vicino al centro dello stesso. La rottura avviene quando la tensione generata dalle forze di attrito supera la resistenza a trazione del nanotubo [12-13]. La forza d'attrito viene calcolata sperimentalmente come $\mu \frac{d\varepsilon}{dt} L^2$ dove μ è la viscosità del fluido, L la lunghezza del nanotubo [14-15]. È possibile notare come la forza d'attrito è indipendente dal diametro dei CNTs, ma va tenuto conto che è valida per nanoparticelle con $L/D \gg 1$, in caso contrario dovremmo fare affidamento a correlazioni logaritmiche.

Tuttavia, non dobbiamo immaginare che il diametro delle nanoparticelle non sia importante poiché, la forza netta necessaria a rompere un nanotubo è uguale alla sua resistenza a trazione moltiplicata per la sua sezione trasversale. Dalla relazione sopra descritta, ci si aspetta che la forza netta necessaria a frammentare i nanotubi di carbonio, resti costante durante tutto il trattamento ultrasonico; in realtà, come evidenziato in figura (2), l'efficienza del processo è proporzionale alla densità del numero di bolle di cavitazione efficienti che viene definita come la potenza di sonicazione P_{US} moltiplicata per L^β , dove β è un esponente ancora sconosciuto poiché, al crescere della lunghezza dei nanotubi da rompere maggiore è la probabilità che la bolla di cavitazione sia vicino al CNTs stesso.

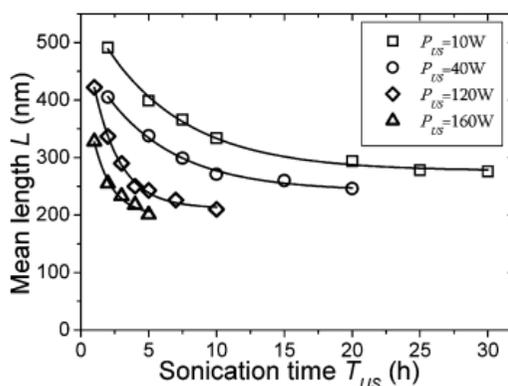


Fig 4.2 Andamento delle lunghezze dei CNTs in funzione del tempo di sonicazione

Per elevati valori di P_{US} si ha $\beta=0$, mentre per potenze inferiori, $\beta=3$ e dunque la generazione di bolle diventa limitante.

Supponendo una cinetica di rottura dei nanotubi del primo ordine, è possibile prevedere la variazione della lunghezza dei CNTs in funzione del tempo [21]:

$$\frac{dN}{dT} = KN$$

con K costante di scissione e N numero totale di nanotubi.

Supponendo un popolazione di nanotubi mono-dispersi di lunghezza L , la conservazione di massa implica che N volte L è costante. Se K è proporzionale a $L^{2+\beta}$, allora L dovrebbe diminuire con il tempo di sonicazione T_{US} .

Viene definita energia di sonicazione $(E_{US})^{-1 / (\beta + 2)} = P_{US} \times T_{US}$, l'energia totale necessaria a rompere i nanotubi di carbonio.

Questa relazione è valida soltanto ai primi istanti del trattamento sonico, ovvero prima che la dimensione dei nanotubi di carbonio si sia ridotta a tal punto che la forza d'attrito, che agisce su essi stessi, non provochi più alcun effetto; prove di laboratorio hanno confermato suddetta teoria [14-16-13]. Henrich *et al.* [18], hanno investigato il comportamento di un campione di CNTs sottoposti a sonicazione ad intervalli di tempi differenti, analizzando la variazione di lunghezza dei CNTs sottoposti a tempi di sonicazione pari a 5, 10, 40, 60, 90, 120 minuti.

In figura (3), viene mostrata la distribuzione delle lunghezze ottenuta mediante microscopia a forza atomica (AFM). Inizialmente, i campioni avevano lunghezza media di 800 ± 300 nm, mentre dopo il trattamento per 5, 10, 40, 60, 90 e 120 minuti la distribuzione delle lunghezze è divenuta di 560 ± 270 , 240 ± 240 , 200 ± 195 , 240 ± 130 , 205 ± 110 e 165 ± 80 nm. In particolar modo, raggiunti i 40 minuti la dimensione scende sotto i 200 nm, mentre, sottoponendo i campioni a tempi di sonicazione più lunghi, non si risente di una significativa riduzione della lunghezza. Inoltre è possibile osservare come la lunghezza media dei campioni rimanga costante, mentre la distribuzione statistica delle lunghezze risulta più stretta.

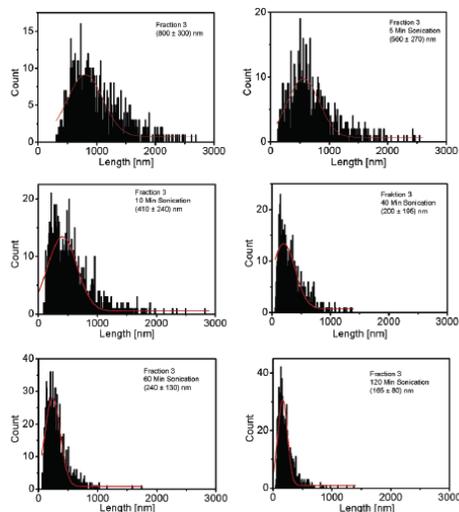


Fig.4.3 distribuzione delle lunghezze ottenuta mediante microscopia a forza atomica (AFM)

Inoltre, va anche considerato che, qualora fossero presenti sulla superficie dei nanotubi di carbonio dei difetti, questi potrebbero propagarsi durante il trattamento ultrasonico, e fungere da innesco per la frammentazione degli stessi. Infine, è corretto pensare come, modulando opportunamente le condizioni operative del trattamento, sia possibile indurre dei difetti strutturali sulla superficie dei CNTs, limitandone la scissione.

Tuttavia, ancora oggi i nanotubi di carbonio sono relativamente costosi, dunque, spesso, l'attenzione si sposta verso altre particelle carboniose; la grafite potrebbe essere una valida alternativa ma, a causa dello scarso rapporto massa/superficie, se ne richiedono inevitabilmente grandi quantità [19]. Il CB è una valida alternativa, in quanto è un materiale economico, facilmente reperibile, costituito da particelle con una microstruttura quasi-grafitica [20]. Pengfei Xue et al. [21], hanno concentrato i loro studi sulla modifica del CB mediante due trattamenti differenti: ossidativi (OCB) e ad ultrasuoni (UCB) studiandone la microstruttura e le proprietà fisiche a seguito della modifica. I campioni sono stati ossidati mediante riflusso con HNO_3 3M per 4 ore (OCB-1) e per 12 ore (OCB-2), mentre per quanto riguarda il trattamento ad ultrasuoni, hanno sottoposto i *filler* a sonicazione per 1 ora UCB-1 e per 3 ore UCB-2; successivamente hanno caratterizzato i quattro campioni ottenuti.

Effettivamente, è stato dimostrato mediante analisi Raman, che i trattamenti hanno indotto delle modifiche sulle nanocariche, com'è possibile notare in Fig. 4.4; i campioni ossidati, OCB-1 e OCB-2 presentano una *G-band* ed una *D-band* più pronunciata rispetto al campione non trattato, indice della presenza di una struttura più omogenea. Del resto, gli spettri UCB hanno mantenuto dei picchi maggiormente sovrapponibili ai campioni non trattati.

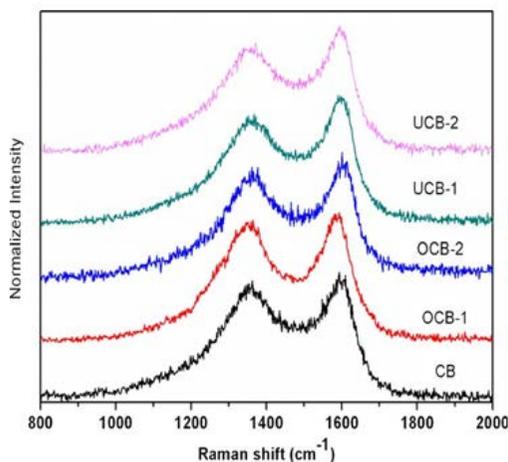


Fig. 4.4 Analisi Raman dei campioni

Uno spettro rappresentativo del campione OCB-1 viene mostrato in Fig. 4.5. È noto dalla letteratura come l'ampiezza massima della banda D e, l'intensità della banda A siano i parametri spettroscopici che forniscono informazioni sull'ordine strutturale del carbonio grafico fornendo informazioni sulla struttura chimica [22] del campione.

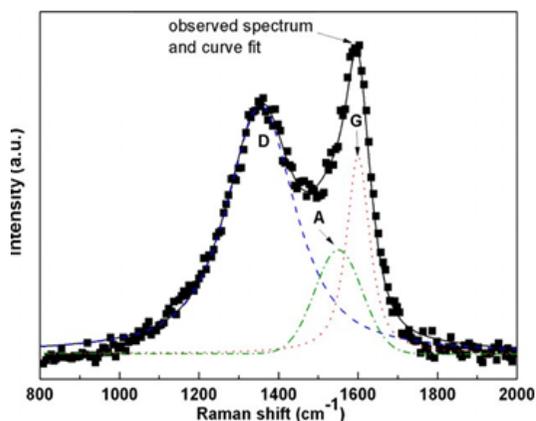


Fig.4.5 spettro rappresentativo del campione OCB-1

Come noto da letteratura [22,23], il trattamento ossidativo ha indotto una diminuzione dell'intensità della banda A e del picco D che diminuisce al crescere del tempo di ossidazione; il campione denominato OCB-2 presenta, infatti, una struttura più disordinata. In generale, mediante ossidazione controllata è possibile introdurre gruppi ossigenati sulla superficie del carbonio che possono essere ulteriormente modificati in relazione alla funzionalizzazione desiderata. Inoltre, un'attenta ossidazione, aumenta la frazione di micro-pori e l'area superficiale dei campioni, migliorando la capacità elettrochimica dei compositi ottenuti [24]. È necessario controllare opportunamente l'ossidazione così da evitare l'infragilimento della struttura carboniosa; pertanto, sottoponendo i campioni a ossidazione spinta si va in contro a degrado strutturale. Il trattamento ossidativo, provoca un iniziale aumento dell'ordine nella struttura cristallina, poiché si registra una scomparsa del carbonio amorfo, ma, per tempi di ossidazione più lunghi, si incorre in parziale collasso strutturale. Lo scopo dell'ossidazione controllata, è quello di produrre una struttura ordinata; d'altra parte la struttura macro-porosa viene mantenuta anche quando la superficie è incisa, producendo micro-particelle aggiuntive per applicazioni di carboni mesoporosi.

La modifica dei materiali di carbonio mediante ultrasuoni, invece, dà dei risultati molto più interessanti rispetto al trattamento ossidativo. Con il trattamento ultrasonico, si ha un aumento del grado di disordine infatti, in generale, si incrementa il numero di difetti [25] e, proprio per questo motivo, si ritiene che la

sonicazione svolge un ruolo importante nel modificare la struttura CB; maggiore è il tempo di sonicazione, maggiore sarà il grado di disordine della struttura microcristallina. Modulando opportunamente le condizioni operative, è possibile esfoliare completamente i carbon black, come ad esempio per la preparazione di *nanosheets* di CB [26]. In Fig.(4.6), è possibile notare le modifiche che il trattamento ultrasonico ha provocato nella struttura CB, valutate mediante analisi HR-TEM, creando delle fratture o, più in generale dei difetti, che sono più pronunciati con l'aumento del tempo di sonicazione: la Fig 6 c-d corrisponde al campione sonicato per maggior tempo, ed è possibile notare come si ha un disturbo a medio raggio che diventa più pronunciato, indice del fatto che il trattamento ha provocato un aumento del grado di disordine del sistema.

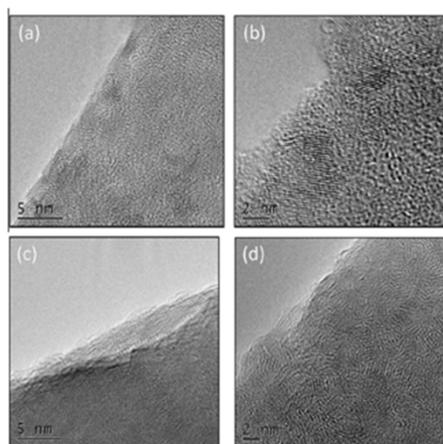


Fig 4.6 analisi HR-TEM

Infatti, è noto a tutti come gli strati di CB siano tenuti insieme dalle interazioni deboli di Van Der Waals; sottoponendo il carbon black al trattamento ultrasonico si ha l'esfoliazione di questi strati grafiteici, che danno luogo ad una struttura altamente disordinata. In alcune dimostrazioni abbastanza semplici ed eloquenti, Wang e colleghi hanno trattato l'ossido di grafite con ultrasuoni ad alta intensità, per esfoliarne gli strati [27]. Li et al., hanno anche riferito la preparazione di un *nanosheet* di carbonio tramite irradiazione con ultrasuoni carbon black in condizioni ambientali [26]. Convenientemente, il grado di ordine può essere controllato dal

tempo del trattamento a ultrasuoni, consentendo un equilibrio tra le varie proprietà desiderate.

Com'è già noto a tutti, i compositi a base di carbonio hanno riscosso e riscuotono ancora molto successo, poiché possono essere preparati ad un costo relativamente basso e, a seconda della matrice utilizzata, possono essere biocompatibili e chimicamente stabili in condizioni di non-ossidazione [28-29]. I materiali contenenti carbonio possono essere utilizzati come supporti per catalizzatori, filtri ed elettrodi efficaci per una vasta gamma di applicazioni [30]. L'utilità dei materiali a base di carbonio può essere ulteriormente migliorata mediante la funzionalizzazione, così da mettere a punto le interazioni con i gruppi funzionali e ottimizzare, così, le proprietà finali dei materiali. La modifica di materiali contenenti nanoparticelle carboniose, ha riscosso parecchio interesse nell'ultimo decennio; i materiali che spesso sono stati presi in considerazione sono stati il carbonio vetroso [31] e i nanotubi di carbonio [32].

References

- [1] Crum, L. A. *Ultrasonics* 1984, 22 (5), 215.
- [2] Lee, J.; Kentish, S. E.; Ashokkumar, M. J. *Phys. Chem. B* 2005, 109 (30), 14595.
- [3] Nguyen, T. Q.; Liang, Q. Z.; Kausch, H. H. *Polymer* 1997, 38 (15), 3783.
- [4] Kuijpers, M. W. A.; Iedema, P. D.; Kemmere, M. F.; Keurentjes, J. T. F. *Polymer* 2004, 45, 6461.
- [5] Davis, V. A.; Ericson, L. M.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Fan, H.; Wang, Y. H.; Prieto, V.; Longoria, J. A.; Ramesh, S.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Billups, W. E.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Pasquali, M. *Macromolecules* 2004, 37 (1), 154.
- [6] Badaire, S.; Zakri, C.; Maugey, M.; Derre, A.; Barisci, J. N.; Wallace, G.; Poulin, P. *Adv. Mater.* 2005, 17 (13), 1673
- [7] Balberg, I.; Binenbaum, N.; Wagner, N. *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 1465.
- [8] Vigolo, B.; Coulon, C.; Maugey, M.; Zakri, C.; Poulin, P. *Science* 2005, 309 (5736), 920–923.
- [9] Cox, H. L. *Br. J. Appl. Phys.* 1952, 3, 72.
- [10] Cadek, M.; Coleman, J. N.; Barron, V.; Hedicke, K.; Blau, W. *J. Appl. Phys. Lett.* 2002, 81 (27), 5123.
- [11] Hecht, D.; Hu, L. B.; Gruner, G. *J. Appl. Phys. Lett.* 2006, 89 (13), 3.
- [12] Ahir, S. V.; Huang, Y. Y.; Terentjev, E. M. *Polymer* 2008, 49, 3841.
- [13] Hilding, J.; Grulke, E. A.; Zhang, Z. G.; Lockwood, F. J. *Dispersion Technol.* 2003, 24 (1), 1.
- [14] Hennrich, F.; Krupke, R.; Arnold, K.; Rojas Stüz, J. A.; Lebedkin, S.; Koch, T.; Schimmel, T.; Kappes, M. M. *Journal of Physical Chemistry B*: 2007, 111, 1932.
- [15] Odell, J. A.; Keller, A.; Rabin, Y. J. *Chem. Phys.* 1988, 88 (6), 4022.
- [16] Liu, T.; Luo, S. D.; Xiao, Z. W.; Zhang, C.; Wang, B. J. *Phys. Chem. C* 2008, 112 (49), 19193.
- [17] Parra-Vasquez, A. N. G.; Stepanek, I.; Davis, V. A.; Moore, V. C.; Haroz, E. H.; Shaver, J.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Pasquali, M. *Macromolecules* 2007, 40 (11), 4043–4047.
- [18] Frank Hennrich, Ralph Krupke, The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 1932 - 1937
- [19] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv Mater* 2005;17:17–29.
- [20] Hess VM, Herd CR. Microstructure, morphology and general physical properties. In: Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ, editors. *Carbon black*. New York: Dekker; 1993. p. 89.
- [21] Pengfei Xue, Jie Gao, Yubin Bao, Jibin Wang, Qiuying Li, Chifei Wu. An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound. *CA R B O N* 49 (201 1) 33 46 – 335 5
- [22] Ivleva NP, McKeon U, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopic analysis of size-resolved atmospheric aerosol particle samples collected with an ELPI: Soot, humic like substances, and inorganic compounds. *Aerosol Sci Technol* 2007;41:655–71.
- [23] Knauer M, Carrara M, Rothe D, Niessner R, Ivleva NP. Changes in structure and reactivity of soot during oxidation and gasification by oxygen, studied by micro-Raman spectroscopy and temperature programmed oxidation. *Aerosol Sci Technol* 2009;43:1–8.
- [24] Cheng PZ, Teng H. Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons. *Carbon* 2003;41:2057–63.
- [25] Skrabalak SE. Ultrasound-assisted synthesis of carbon materials. *Phys Chem Chem Phys* 2009;11:4930–42.

- [26] Li QY, Zhang XL, Wu GZ, Xu SA, Wu CF. Sonochemical preparation of carbon nanosheet from carbon black. *Ultrason Sonochem* 2007;14:225–8.
- [27] Wang GX, Yang J, Park J, Gou XL, Wang B, Liu H, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J Phys Chem C* 2008;112:8192–5.
- [28] Rakov EG. Chemistry of carbon nanotubes. In: Gogotsi Y, editor. *Carbon nanomaterials*. Boca Raton: CRC Press; 2006. p. 105–75.
- [29] Stein A, Wang ZY, Fierke MA. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. *Adv Mater* 2009;21:265–93.
- [30] Brodd RJ. Carbon in batteries and energy conversion devices. In: Be'guin F, Frackowiak E, editors. *Carbons for electrochemical energy storage and conversion*
- [31] Wildgoose GG, Leventis HC, Simm AO, Jones JH, Compton RG. Cysteine methyl ester modified glassy carbon spheres for removal of toxic heavy metals from aqueous media. *Chem Commun* 2005;29:3694–6.
- [32] Masheter AT, Xiao L, Wildgoose GG, Crossley A, Jones JH, Compton RG. Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels. *J Mater Chem* 2007;17:3515–24.

Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti

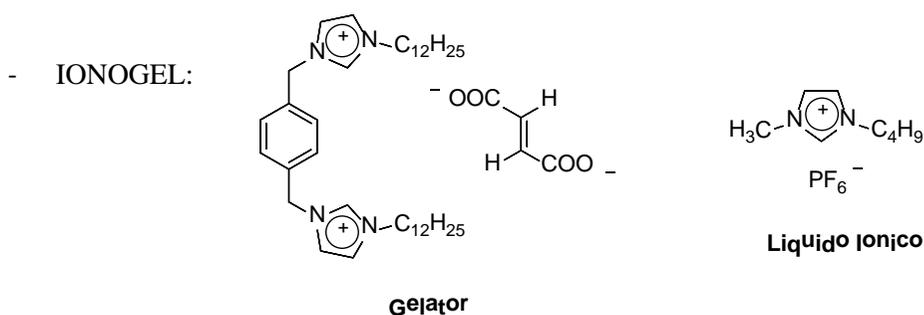
5. Preparazione dei nanocompositi a base di UHMWPE

In questo lavoro di dottorato sono stati analizzati 4 sistemi differenti; tre nanocompositi a matrice poliolefinica (si è scelto il polietilene ad altissimo peso molecolare), ed un “*soft materials*”, ovvero un sistema costituito da un *ionogel* caricato con i nanotubi di carbonio e carbon black sonicati per tempi differenti.

5.1 Parte sperimentale – Materiali Utilizzati

Per la preparazione dei nanocompositi a matrice polimerica sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- Polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Adrich 429015); peso molecolare 3000000 - 6000000 uma; densità 0,94 g/ml a 25°C; temperatura di fusione rilevata da DSC $\geq 120^\circ\text{C}$.



- Nanotubi di carbonio a parete multipla (CNTs), preparati presso il Politecnico di Milano, ottenuti per Chemical Vapor Deposition (CVD) usando etilene come sorgente di carbonio. La purificazione è stata effettuata in una soluzione acquosa al 50% di acido solforico, ottenendo CNTs con

diametro esterno compreso fra 14-20 nm, diametro interno compreso fra 2-5 nm, lunghezza pari a 1-10 μm e purezza >98%.

- Carbon Black, (Imerys Graphite & Carbon Belgium SA), pH compreso tra 5 e 11, densità 0,12-0,25 g/ml, temperatura di ignizione > 500°C, temperatura di decomposizione > 400°C.

I difetti sui nanotubi di carbonio sono stati introdotti mediante due trattamenti ultrasonici differenti, al fine di valutare come vengono influenzate le concentrazioni di difetti sulla superficie delle nanocariche, e dunque incrementarne il potere antiossidante.

Tecnica 1: sono stati preparati sei campioni identici di CNTs e, dal peso di 0,2 g ciascuno, ad ognuno dei quali sono stati aggiunti 20 ml di acqua distillata, posti in dei contenitori a fondo tondo, ed immersi in un bagno ad ultrasuoni (volume d'acqua 2.5 L, potenza 260 W). I sei campioni sono stati sonicati a temperatura ambiente, e per intervalli di tempo diversi, in particolare 15', 30', 60', 90' e 120'. Allo stesso modo sono stati indotti difetti superficiali sui carbon black, con l'aggiunta di un tempo di sonicazione differente, ovvero 45'.

Tecnica 2: questa tecnica si differenzia dalla prima per la modalità con la quale avviene il trattamento ultrasonico, ovvero i 7 campioni identici di CNTs e CB (è stato aggiunto un tempo di sonicazione, ovvero 45') vengono sonicati per mezzo di una sonda ad ultrasuoni ad immersione. In particolar modo è stato utilizzato un disgregatore a cella ultrasonica Branson Sonifier 250 equipaggiato con un Corno Bio Tappato 1/2 "101-147-037. A ciascuno dei campioni dal peso di 2 g ciascuno sono stati aggiunti 250 ml di acqua distillata e 50 ml di acetone. Le sospensioni risultanti sono state sonicate per tempi differenti alla potenza di 20 W e mantenendo la temperatura sotto i 30 ° C mediante un bagno di ghiaccio; quindi i campioni sono stati filtrati ed essiccati a 80 ° C durante la notte.

Al fine di distinguere i CNTs sottoposti al primo trattamento da quelli sottoposti al secondo trattamento, vengono chiamati "SONICATI 1" i campioni sottoposti al primo trattamento, "SONICATI 2" gli altri.

5.2 Tecniche di preparazione

Nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi a base di polietilene ad altissimo peso molecolare sono stati preparati mediante pre-miscelazione meccanica allo stato solido, seguita da agitazione meccanica mediante un'ancoretta magnetica a temperatura ambiente per un tempo di circa 24 ore, al fine di ottenere una buona dispersione del *filler* nella matrice poliolefinica. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di *hot-compaction* alla temperatura di 210°C mediante una pressa a compressione Carver da laboratorio, mostrata in figura 4.1, dotata di un sistema di raffreddamento ad acqua; per evitare l'insorgenza di bolle d'aria, è stato effettuato un *pre-heating* di 2 min, solo successivamente è stata eseguita la compressione a tempo e pressione variabile in relazione allo spessore dei provini necessari per le varie caratterizzazioni effettuate.



Fig. 5.1 Pressa da laboratorio Carver

Più nel dettaglio sono stati formulati due tipologie di provini differenti, uno necessario per la caratterizzazione reologica, uno per la caratterizzazione spettroscopica:

Caratterizzazione reologica: Provini a sezione circolare del peso di 1,2 grammi, ottenuti alla pressione di esercizio di 1500 psi per un tempo pari ad 8 minuti.

Caratterizzazione spettroscopica: Film sottili con spessore inferiore a 200 nm del peso di 0,4 grammi, ottenuti alla pressione di esercizio 7000 psi per un tempo pari a 5 minuti.

Anche la matrice pura è stata sottoposta alla stessa lavorazione, sono stati ottenuti gli stessi provini alle stesse condizioni operative.

Ogni campione presenta l'1% in peso di *nano-carica* accuratamente dispersa in matrice poliolefinica, vengono così denominati:

- UHMWPE; per quanto riguarda la matrice pura

Mentre i campioni che presentano i nanotubi di carbonio sottoposti a trattamento ultrasonico per tempi differenti, sono stati così definiti:

- UHMWPE/CNTs - 0min – 15 min – 30 min – 45min – 60 min – 90 min – 120 min.
- UHMWPE/CB - 0min – 15 min – 30 min – 45min – 60 min – 90 min – 120 min.

Soft materials – Ionogel con CNTs

Gli ionogel sono stati preparati presso il dipartimento Dipartimento STEBICEF - Sezione di Chimica, Viale delle Scienze, Ed. 17, presso i laboratori della Prof.ssa Francesca D'Anna, con l'aiuto dei suoi collaboratori.

Per la formulazione degli ionogel sono stati utilizzati sali di diimidazolio poiché gli ionogel che li contengono possiedono peculiari caratteristiche, come ad esempio la capacità di auto ripararsi quando vengono distrutti da uno stress meccanico o mediante irradiazione ultrasonica[1].

Per la preparazione dei gel dapprima si è preparato un nanocomposito fra *gelator* e CNTs pestandone le quantità opportune in un mortaio di agata, in particolar modo il nanocomposito è costituito dal 4% in peso di *gelator*, e 0,2% in peso di CNTs, scegliendo i CNTs sonicati per 0 min, per 60 min e 120 min. L' opportuna quantità di composito è stata pesata in una fialetta con tappo a vite, e a questa è stata aggiunta la quantità di liquido ionico richiesta. La miscela ottenuta è stata riscaldata sotto agitazione a 80°C per 1 ora fino ad ottenere una soluzione. La soluzione viene tenuta a 4 °C per una notte. I nanocompositi formulati vengono così definiti:

- Gel / CNTs - 0min - 60 min - 120 min.

5.3 Tecniche di analisi e strumentazione

5.3.1 Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica è stata effettuata con un reometro rotazionale a piatti piani e paralleli, ARES G-2, mostrato in figura 5.2; il piatto inferiore è collegato ad un motore che lo pone in rotazione con moto oscillatorio a frequenza variabile mentre l'altro è fisso ed è collegato ad un trasduttore del momento torcente e ad un trasduttore di forza normale.

Campione e supporti sono racchiusi in una camera termostata costituita da due semi-cilindri coibentati; in tal modo è possibile imporre una temperatura fissa.

Il trasduttore provvede a misurare la coppia necessaria a mantenere il piatto in movimento. Dalla misura della coppia è possibile risalire allo sforzo applicato al provino, mentre tramite la misura della velocità di rotazione è possibile risalire al gradiente di scorrimento. Ciò porta alla determinazione della viscosità. Infatti lungo lo spessore del polimero fuso si genera, a seguito del moto di trascinamento, un profilo di velocità rettilineo che va dal piatto fisso a quello in rotazione, e dunque un gradiente di velocità di deformazione. Effettuando le prove in un campo di frequenza diverso otteniamo l'andamento della viscosità al variare del gradiente di velocità. Inoltre vengono misurati il modulo conservativo G' e il modulo dissipativo G'' . Questi due moduli rappresentano rispettivamente la componente elastica e la componente viscosa del materiale in funzione della sola frequenza per condizioni di piccola ampiezza della deformazione e degli sforzi corrispondenti.

Le curve di flusso così ottenute, permettono di ricavare importanti informazioni sulle caratteristiche molecolari dei polimeri.

Sono state condotte prove in due modalità differenti:

- *Flusso oscillatorio* o "*frequency sweep*", ottenuta mantenendo costante l'ampiezza di sollecitazione e la temperatura, e facendo variare la frequenza, alla temperatura di 210°C, imponendo una deformazione da applicare al provino pari al 5%, valore sufficientemente basso affinché ci si trovi in regime viscoelastico lineare. Inoltre si è indagato in un campo di frequenze varianti da 0,01 rad/s a 100 rad/s.

- “*Linear stress relaxation tests*”, ottenuta mantenendo fisso il valore di deformazione e facendo variare il tempo. Si è ottenuto l’andamento del modulo di rilassamento $G(t)$ in funzione del tempo scegliendo un valore di deformazione pari all’1 % in un campo temporale compreso tra 1 secondo e 5000 secondi, intervallo sufficiente a mostrare il comportamento pseudo-solido dei nanocompositi.



5.2 Reometro rotazionale a piatti piani e paralleli ARES G-2

5.3.2 Prove di Termo e Foto-Ossidazione

Per studiare la durabilità dei sistemi oggetto di studio sono state condotte delle prove di termo- e foto-ossidazione. La termo-ossidazione è stata simulata ponendo i campioni all’interno di una stufa ventilata alla temperatura costante di 120°C.



5.3 Stufa ventilata

La resistenza foto-ossidativa è invece stata valutata mediante Q-UV test che riproduce irraggiamento UV-B continuo. Le frequenze UV, in particolare le UV-B, nonostante costituiscano circa il 5% dell'intero spettro solare, sono le maggiori responsabili dei danni fotochimici che portano al degrado del film polimerico. Pertanto l'utilizzo esclusivo dei raggi UV-B espone il materiale a condizioni ben più critiche rispetto all'irraggiamento solare, simulando quindi in tempi ridotti i danni che l'irraggiamento provoca in mesi o anni.



5.4 Q-UV test

Ad intervalli di tempo regolari, sia per i campioni sottoposti a termo-ossidazione, che per quelli sottoposti a foto-ossidazione sono stati collezionati spettri FTIR così

da monitorare l'avanzamento dei fenomeni degradativi stimati ponendo l'attenzione sui picchi relativi alle specie prodotte durante i processi studiati.

4.3.3 Caratterizzazione spettroscopica

- Al fine di valutare la degradazione dei campioni sono state anche effettuate analisi spettroscopiche mediante *FTIR*. La Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica di analisi non distruttiva che analizza le vibrazioni dei legami chimici durante l'assorbimento da parte dei materiali della radiazione infrarossa. Lo spettrometro focalizza la radiazione infrarossa sul campione per misurare sia le lunghezze d'onda assorbite dal materiale sia l'intensità dell'assorbimento. A tal fine lo spettrometro utilizzato è un FT-IR della Perkin-Elmer- Spectrum Two. È stata misurata la trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, di film sottili di spessore di circa 100 micron.
- *Electron Spin Resonance*, (Bruker ESR-300) è stato utilizzato per monitorare il comportamento dei radicali $\bullet\text{OH}$ in presenza di CNTs. I radicali idrossilici sono stati generati mediante la reazione di Fenton [2], e catturati da 5,5-dimetil-1-pirrolina N-ossido (DMPO) per generare il complesso DMPO / $\bullet\text{OH}$. Si è dunque effettuata una sospensione omogenea di 1 mg di ciascun campione contenente i CNTs trattati in $50\text{ }\mu\text{m}$ di soluzione di SDS al 5% in peso.
- La spettroscopia *Micro-Raman* è stata eseguita a temperatura ambiente tramite un Renishaw Invia Microscopio Raman dotato di un'eccitazione laser Nd: YAG a 532 nm e potenza di 100 mW. Le misurazioni non confocali sono state effettuate nell'intervallo di $3200\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ con una risoluzione spettrale tra $0,5$ e 1 cm^{-1}

5.3.4 Caratterizzazione morfologica

Le osservazioni morfologiche sui *filler* sono state effettuate tramite un microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei film sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad ingrandimenti di 5X, 10X e 20X.

5.3.5 Saggio al DPPH

Il saggio DPPH (1,1-difenil-2-picryl fornito da Sigma-Aldrich) è stato effettuato secondo procedure presenti in letteratura [2-3]. I campioni sono stati preparati aggiungendo a 2 mg di nanotubo di carbonio 2 ml di una soluzione contenente metanolo e DPPH (10^{-4} M). La temperatura è stata mantenuta costante a 25°C durante tutta la reazione. Lo spettrometro utilizzato è Beckmann DU-800. L'attività *scavenger* è stata determinata dal calo dell'assorbanza a 517 nm di ciascun campione rispetto a quello della soluzione di DPPH pura utilizzata come "bianco". Sono stati calcolati i valori dell'efficienza di *scavenger* mediante l'equazione [3]:

$$\text{Efficienza di radical scavenger (\%)} = \frac{A-B}{A-0.1} \times 100$$

Con A assorbanza della soluzione DPPH pura, e B quella della soluzione a reazione avvenuta.

5.3.6 L'analisi termo-gravimetrica (TGA)

L'analisi TGA è stata eseguita mediante un analizzatore termico PerkinElmer STA 6000; i campioni sono stati riscaldati da 35 ° C a 900 ° C (10 ° C / min) sia in aria che nell'atmosfera di azoto così da valutare rispettivamente il contenuto residuo e organico del catalizzatore nei CNTs.

5.3.7 Dynamic light scattering

Al fine di valutare le dimensioni dei CNTs non trattati sono state effettuate analisi di *dynamic light scattering* mediante Zetasizer NANO-ZS (Malvern Instruments). A tal fine sono state preparate delle dispersione molto diluite di CNTs (10 – 3% w/w). La stabilità colloidale dei CNTs è stata ottenuta mediante una soluzione acquosa di

sodio dodecil solfato (SDS). Il coefficiente di diffusione collettiva (D) è dato da $D = \Gamma/q^2$, con Γ tasso di decadimento, q vettore di dispersione ($4\pi n\lambda^{-1} \sin(\theta/2)$), n indice di rifrazione dell'acqua, λ lunghezza d'onda (632,8 nm) e θ l'angolo di diffusione (173°). La distribuzione dei diametri idrodinamici (D_h) sono stati calcolati usando l'equazione di Stokes-Einstein.

6. Nanocompositi polimerici a base di CNTs “sonicati 1”

6.2 Discussione dei risultati ottenuti

Per confermare l'incremento dei difetti superficiali sui CNTs sottoposti al trattamento ultra-sonicativo sono state effettuate delle analisi di spettroscopia Raman. Lo spettro Raman dei nanotubi di carbonio è tipicamente definito da due bande distinte, il cui rapporto consente di valutare la presenza di difetti: a circa 1340 cm^{-1} si trova la *D-band* (D: Disorder) riconducibile alla presenza di difetti nello scheletro carbonioso, mentre a lunghezze d'onda maggiori, circa 1580 cm^{-1} è presente la *G-band* che è riferita alla presenza nello scheletro del CNT di carboni ibridizzati sp^2 .

In figura 6.1 vengono riportati gli spettri Raman ottenuti; appare evidente come l'intensità della banda D aumenta con l'aumentare del tempo di ultra-sonicazione, evidenziando l'incremento della concentrazione di difetti provocati dal danneggiamento dei CNTs.

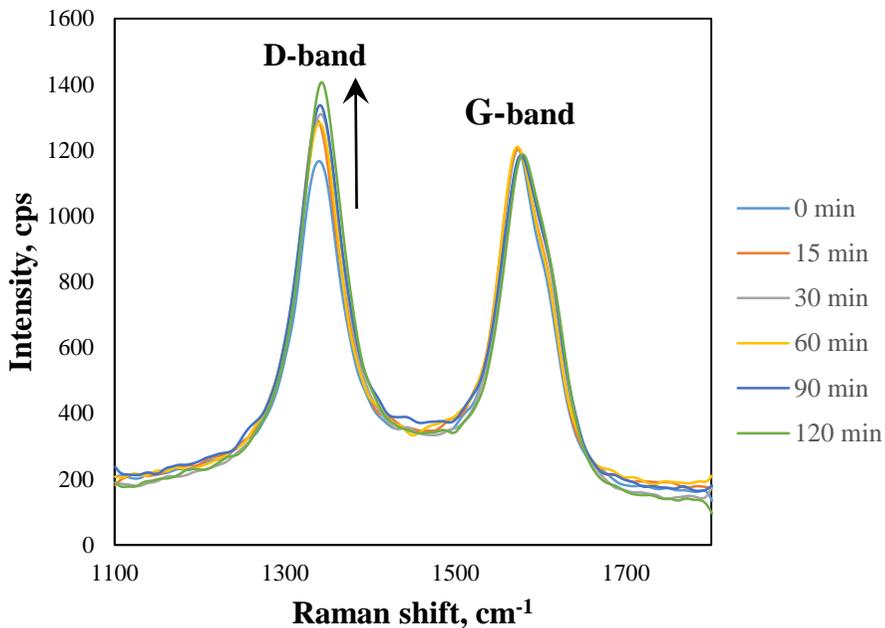


Fig. 6.1 Spettri Raman

Qualitativamente la concentrazione dei difetti presenti sulla superficie delle nanoparticelle carboniose è stata valutata diagrammando il rapporto tra la *D-band* (ID) e la *G-band* (IG), ID/IG, mostrato sempre in figura 6.2; per i campioni non trattati tale rapporto risulta pari 0,96 e cresce all'aumentare del tempo di trattamento ultrasonico, fino a raggiungere un valore di 1,2 per i campioni sottoposti al trattamento più lungo.

Le analisi TEM, hanno permesso di rilevare i cambiamenti morfologici associati alla formazione dei difetti; In Figura 6.2, i CNTs non sottoposti al trattamento mostrano delle pareti grafite ben ordinate e definite, mentre, per i CNTs trattati a diversi tempi di sonicazione, sono presenti delle alterazioni sull'integrità strutturale, come ad esempio la presenza di siti difettosi, ondulazione e presenza di carbonio amorfo sulla superficie delle nanoparticelle.

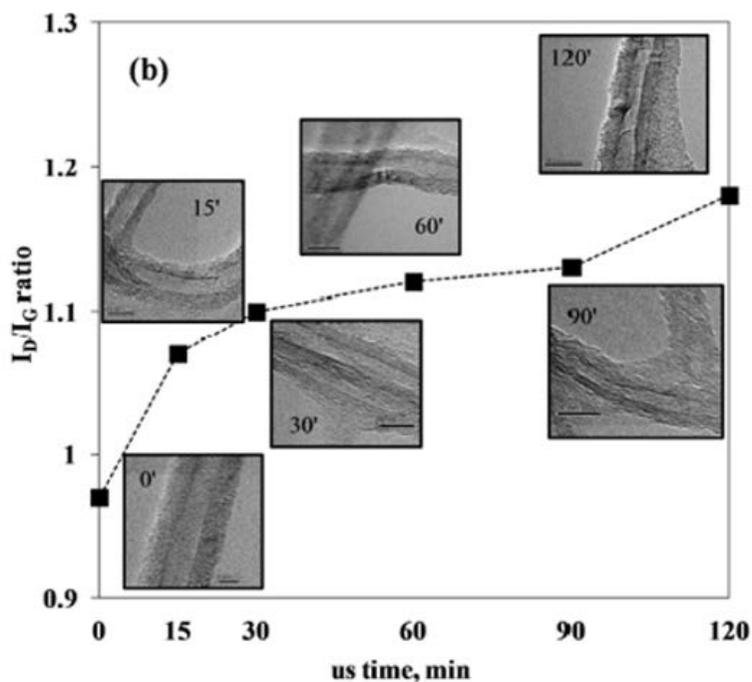


Fig. 6.2 ID/IG ratio in funzione del tempo di sonicazione

Le osservazioni di cui sopra sono pienamente d'accordo con i risultati Raman, dimostrando che effettivamente la concentrazione dei difetti aumenta con l'aumentare del tempo di sonicazione. Al fine di ricercare la correlazione esistente tra il contenuto di difetti e l'attività *radical scavenger*, è stato valutato il comportamento della nanocarica in presenza di DPPH (1,1-difenil-2-picryl fornito da Sigma-Aldrich), e ne è stata valutata la sua capacità di "cattura" in presenza di DPPH e di radicali ossigenati (\bullet OH). I test DPPH sono stati effettuati per diversi tempi di reazione, ovvero per 24, 120 o 240 ore.

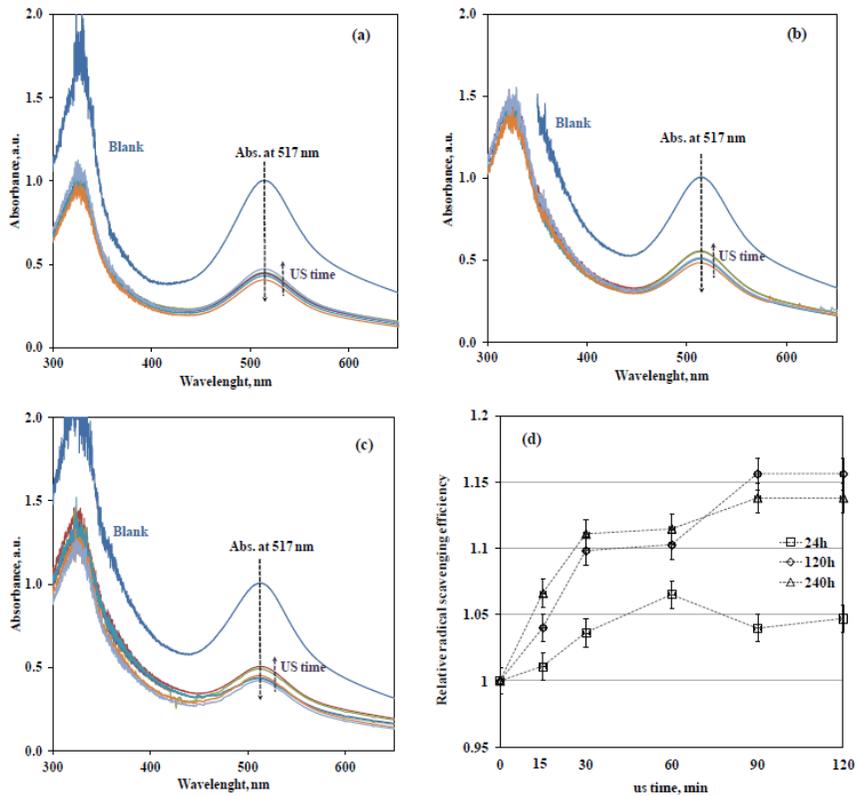


Fig. 6.3 Spettri UV-VIS DPPH/MeOH contenenti CNTs a differenti tempi di reazione: (a) 24h, (b) 120h e (c) 240h e (d) efficienze di scavenging a differenti tempi di sonicazione

Sono state preparate e analizzate mediante spettrometria UV/Vis soluzioni di metanolo e CNT-sonicati/DPPH, si sono confrontati i risultati ottenuti per CNTs non trattati. In Figura 6.3 (a-c) vengono riportati gli spettri dopo 24 ore, 120 ore e 240 ore di reazione; lo spettro della soluzione DPPH/MeOH ha un valore della banda di assorbimento pari a 517 nm. L'intensità di questo picco diminuisce in modo significativo in presenza di CNTs non trattati, indicando che essi presentano già un'intrinseca attività *radical scavenger* nei confronti dei radicali presenti. Volendo quantificare l'influenza del tempo del trattamento sonico sulle proprietà *scavenger* dei CNTs, sono state calcolate e tracciate le efficienze di *scavenging* in funzione del tempo, mostrate in Figura 6.3 (d). Indipendentemente dal tempo di

reazione, l'efficienza di attività *scavenging* per i CNT è maggiore rispetto ai CNT non trattati e cresce al crescere del tempo di sonicazione.

Al fine di comprendere il meccanismo di reazione tra i radicali DPPH e CNTs, è stata effettuata un'ulteriore analisi sui CNTs trattati. Come riportato in letteratura, i CNTs possono reagire con i radicali liberi attraverso due meccanismi differenti: mediante trasferimento di elettroni [5] o mediante formazione di addotti [6, 7]. Per quanto riguarda il primo meccanismo, al fine di eliminare i radicali liberi, i CNTs possono donare o accettare elettroni, mentre nel secondo caso il meccanismo coinvolge la funzionalizzazione delle pareti CNT; è stato dimostrato come i CNT agiscono come delle vere e proprie spugne di radicali liberi, ovvero una volta intrappolato il primo radicale, le ulteriori aggiunte successive avvengono più facilmente. Per determinare quale tra questi due fenomeni avvenga è stata condotta un'ulteriore analisi Raman dopo 240 ore di reazione con DPPH. Dopo la reazione, in particolare modo, i CNT sono stati lavati a fondo con metanolo (2 ml) e quindi essiccati sotto vuoto a 60 °C per 1 ora.

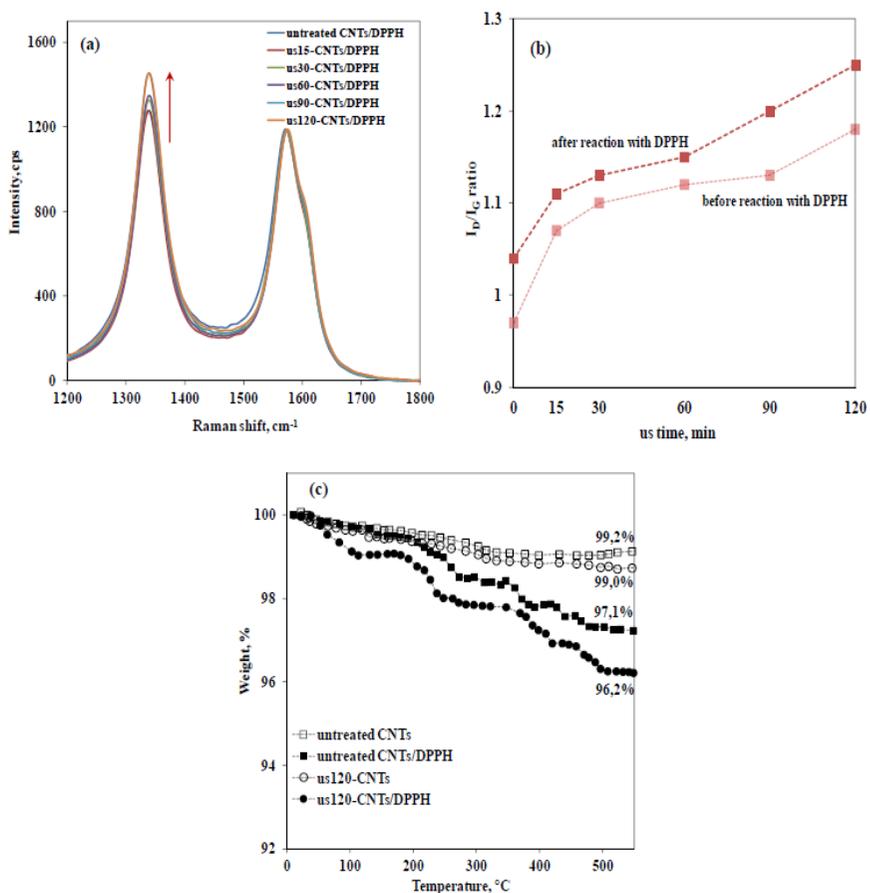


Fig. 6.4 (a) spettri Raman, (b) Rapporto ID/IG, (c) Analisi TGA per I CNTs trattati e non a seguito della reazioni con DPPH

In Figura 6.4 (a) e (b), vengono mostrati i risultati ottenuti: il rapporto ID / IG dopo la reazione con DPPH assume valori maggiori rispetto ai CNTs non reagiti; questo risultato conferma che il meccanismo che si instaura tra i CNTs e il DPPH avviene mediante formazione di addotti (il secondo meccanismo precedentemente descritto), la funzionalizzazione delle pareti di CNTs, infatti, porta ad un aumento del contenuto dei difetti, riconoscibile nella crescita dei valori del rapporto ID / IG.

Come ulteriore conferma è stata effettuata un'analisi TGA, eseguita sempre per confrontare il comportamento dei campioni sia prima e dopo la reazione con DPPH, mostrato in Figura 6.4 (c). Sia CNTs non trattati che i campioni sonicati per tempi più lunghi dopo la reazione con DPPH si decompongono con temperatura inferiore

rispetto ai campioni non reagiti, probabilmente a causa della volatilizzazione del DPPH concentrato sulla superficie dei CNTs.

L'effettivo incremento delle proprietà radical scavenger è stato studiato mediante l'*Electron Spin Resonance*, o più comunemente denominata ESR. Tecnica spettroscopica che consente di individuare ed analizzare la concentrazione di specie paramagnetiche, ovvero specie contenenti uno o più elettroni spaiati, come ad esempio i radicali. È una tecnica molto sensibile e non distruttiva: consente di rilevare specie paramagnetiche anche in bassissime concentrazioni ($\geq 10^{12}$ spin/cm \pm 5%). Mediante questa tecnica si è analizzato il comportamento, e dunque l'attività *scavenger* dei CNTs in presenza di radicali •OH. In figura 6.5 vengono mostrati gli spettri ESR sia per la nano-carica non sottoposta a sonicazione, che per i nanotubi sottoposti al trattamento per diversi tempi. Appare evidente come al crescere del tempo di sonicazione si ha una diminuzione dell'intensità caratteristica del picco, indice del fatto che si ha una riduzione della concentrazione di specie radicaliche poiché vengono intrappolate sulla superficie delle nanoparticelle carboniose. Quest'analisi è un'ulteriore conferma a quanto supposto all'inizio di questo percorso, il trattamento fisico al quale sono stati sottoposti i nanotubi di carbonio potenzia le proprietà *radical scavenger* poiché ne incrementa la concentrazione di difetti superficiali [8].

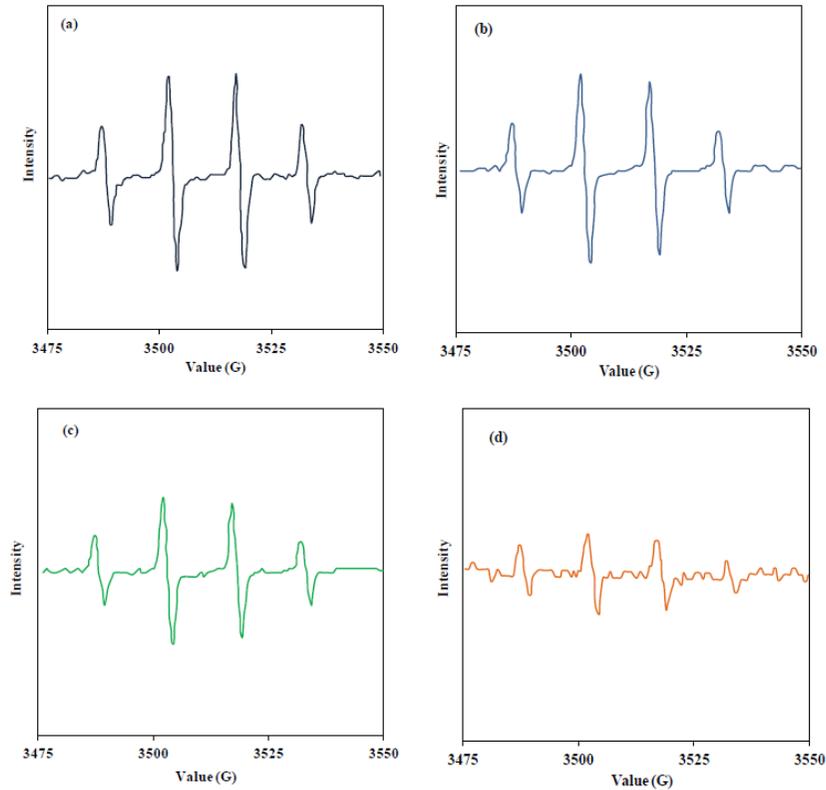


Fig. 6.5 Spettri ESR dei nanotubi di carbonio sottoposti a diversi tempi di sonicazione

È noto dalla letteratura scientifica come il trattamento ultrasonico può provocare, oltre all'incremento della concentrazione di difetti, anche una scissione dei CNTs stessi, apportando dunque una diminuzione delle lunghezze delle nanoparticelle.

Per monitorare tale fenomeno, le nanocariche sottoposte a trattamenti sonicatori per tempi differenti sono stati analizzati mediante "Dynamic Light Scattering (DLS) tests.

In particolar modo, i diametri idrodinamici medi apparenti sono correlati alle lunghezze caratteristiche delle particelle anisotropiche, nonché ai fenomeni di aggregazione. Più nel dettaglio, il DLS è una tecnica non invasiva che consente di determinare la misura della dimensione di molecole, nanoparticelle o colloidi tipicamente sub-micronici.

È noto dalla letteratura come il diametro idrodinamico apparente è un misura diretta del comportamento di diffusione traslazionale degli oggetti *scattering* e può essere

correlata alle dimensioni effettive delle caratteristiche del CNTs [9-10]. In particolare per un cilindro, il valore del il diametro idrodinamico può essere calcolato come mostrato dalla formula in basso: [11]

$$Dh = \frac{2L}{2s - 0.19 - \left(\frac{8.24}{s}\right) + \left(\frac{12}{s^2}\right)}$$

Eq.5.1

Con L lunghezza del cilindro, $s = \ln(L/r)$, ed r raggio del cilindro.

In figura 6.6 vengono riportate le funzioni di distribuzione dei diametri idrodinamici medi per tutte le nanocariche analizzate, ovvero per i CNTs non trattati e per CNTs sottoposti a sonicazione per intervalli di tempi differenti.

Risulta evidente come il diametro idrodinamico medio dei CNTs diminuisce progressivamente con l'aumentare del tempo di sonicazione. In figura 6.7 viene invece riportato il diametro medio idrodinamico in funzione del tempo di trattamento ultrasonico.

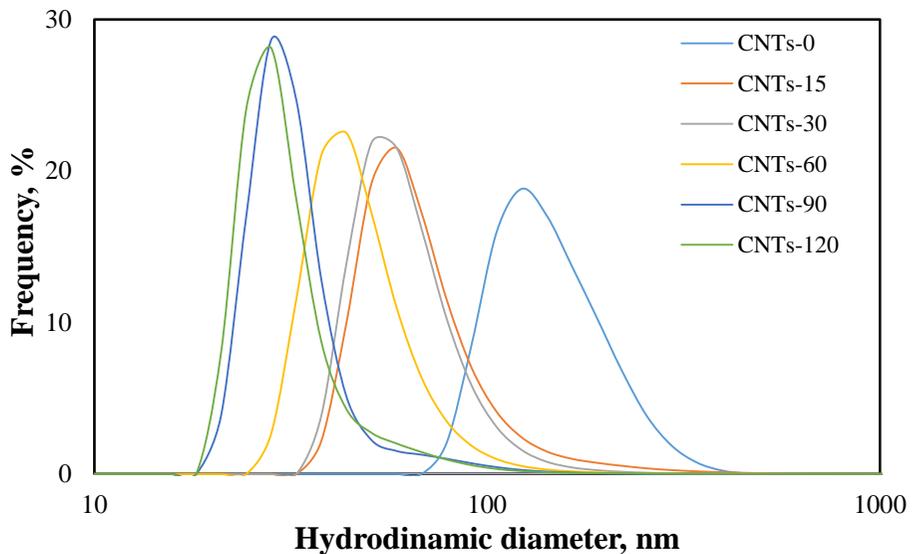


Fig. 6.6 Distribuzione del diametro idrodinamico medio per tutti i campioni analizzati

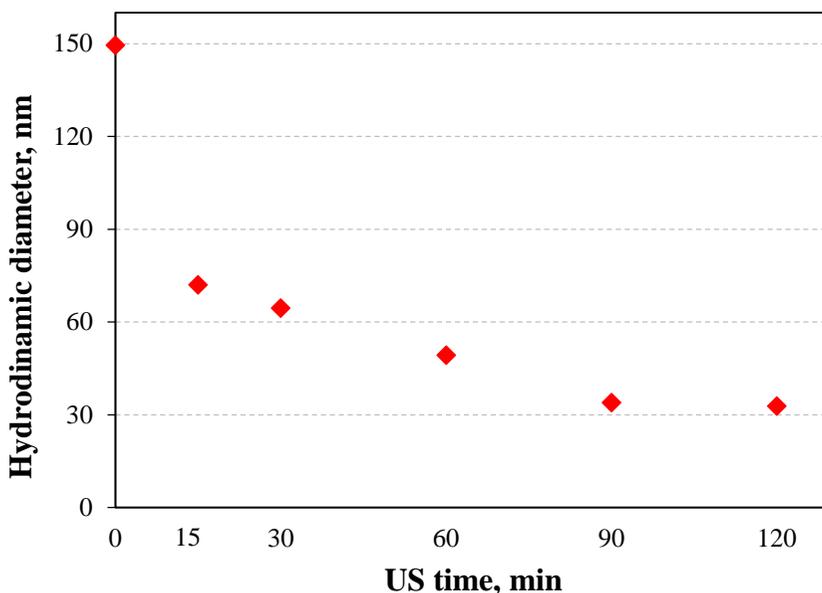


Fig. 6.7 Andamento del diametro idrodinamico in funzione del tempo di sonicazione

Prima del trattamento sonicatorio, i CNTs mostrano una distribuzione dei diametri idrodinamici compresi nell'intervallo tra 100 e 250 nm, centrati a 150 nm. Le lunghezze dei CNTs variano tra 0,2 e 1 μm e, può essere calcolato dall' eq. 1 considerando un valore di raggio esterno pari a 14 nm (determinato mediante TEM). Dopo 15 minuti di trattamento si registra un crollo del diametro che diviene circa la metà rispetto a quello iniziale, continuando a diminuire progressivamente con il tempo di sonicazione. Va comunque notato, come per tempi di sonicazione pari a 90 e 120 minuti, il diametro idrodinamico non risente più del trattamento ultrasonico, raggiungendo un valore costante pari a circa 33 nm; considerando che il valore iniziale del diametro idrodinamico era pari a 150 nm circa può essere affermato che il trattamento sonicatorio applicato ha certamente un effetto drammatico sulla lunghezza dei CNTs e, quindi, sul loro *aspect-ratio*.

Al fine di valutare il modo in cui il trattamento sonicatorio abbia avuto effetti sul comportamento reologico dei nanocompositi contenenti i CNTs, sono state eseguite prove reologiche in flusso oscillatorio alla temperatura di 210 °C, in un intervallo di frequenze compreso fra 0.01-100 rad/s e con una deformazione massima del 5%,

valore sufficiente affinché ci si trovi in regime viscoelastico lineare. La Figura 6.8 riporta le curve di viscosità complessa per tutti i sistemi analizzati. In particolare modo è evidente un comportamento debolmente newtoniano dell'UHMWPE puro a basse frequenze; tale comportamento può essere attribuito all'elevato peso molecolare della matrice, per cui le macromolecole richiedono lunghi tempi di rilassamento a causa del grande contenuto di *entanglement*. I nanocompositi contenenti i CNTs mostrano un comportamento reologico diverso rispetto a quello dell'UHMWPE puro.

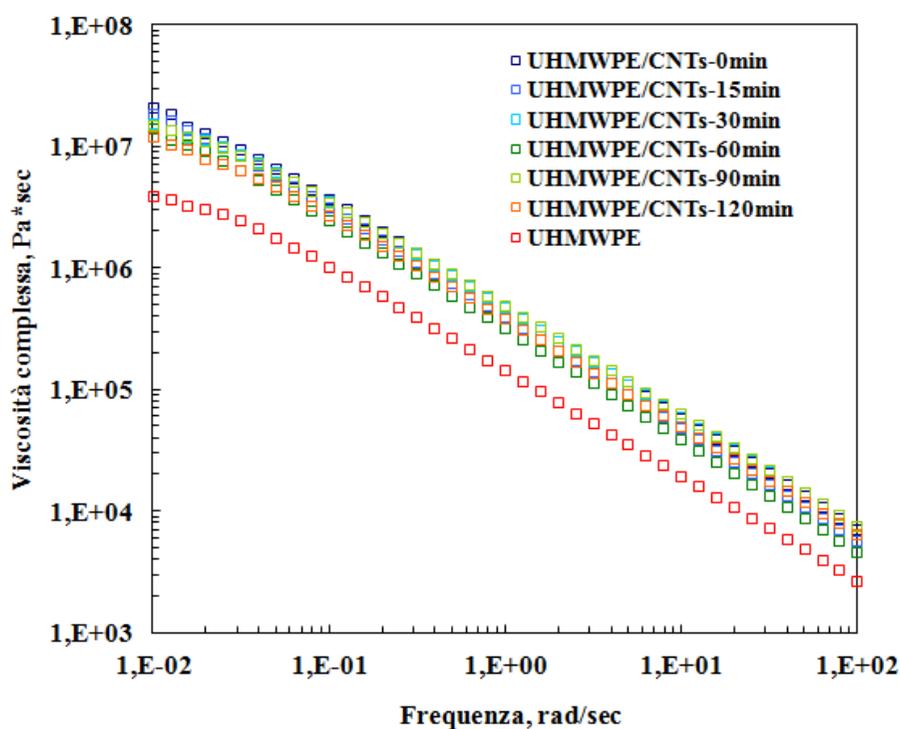


Fig. 6.8 Curve di viscosità complessa per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

L'aggiunta dei CNTs comporta un aumento dei valori di viscosità rispetto a quelli della matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze studiato, indipendentemente dalla durata del trattamento sonico a cui essi sono stati sottoposti. Inoltre la presenza dei CNTs induce un comportamento *non-newtoniano* più accentuato, indice del fatto che i nanotubi si sono organizzati all'interno della matrice formando una struttura semi-tridimensionale. Questo comportamento provoca l'annullamento del debole *plateau newtoniano* anche a basse frequenze, ed una più ripida riduzione delle viscosità ad alte frequenze, fenomeno noto con il nome di "*shear thinning*". Ciò è vero per i nanocompositi contenenti i CNTs sottoposti a bassi tempi di trattamento sonico. Così come dimostrato precedentemente, all'aumentare della durata del trattamento sonico, la lunghezza dei CNTs va diminuendo, per cui essi non riescono più ad organizzarsi nella rete semi-3D e dunque, il comportamento reologico dei nano compositi contenenti CNTs sottoposti a sonicazione per lunghi tempi diviene prossimo a quello della matrice pura [12].

Il confronto dei moduli elastici $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ di tutti i nanocompositi con quello della matrice pura è mostrato in figura 6.9 e 6.10

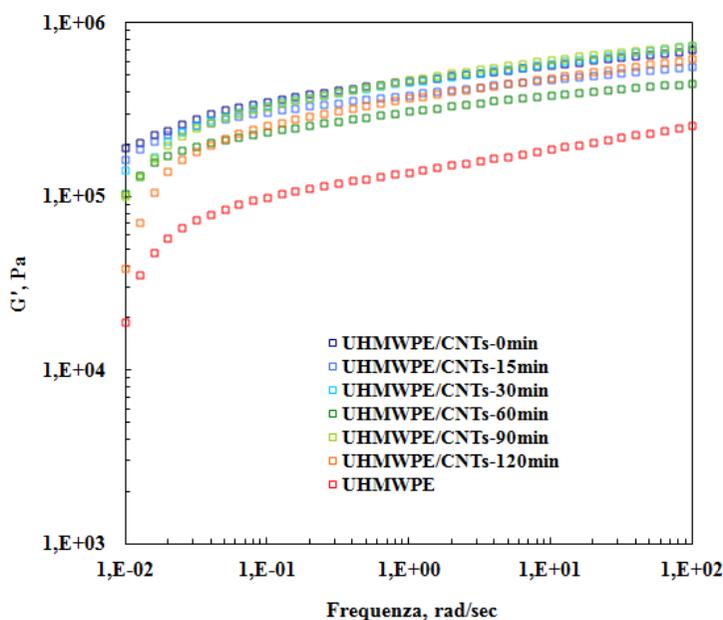


Fig 6.9 curve del modulo $G'(\omega)$ per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

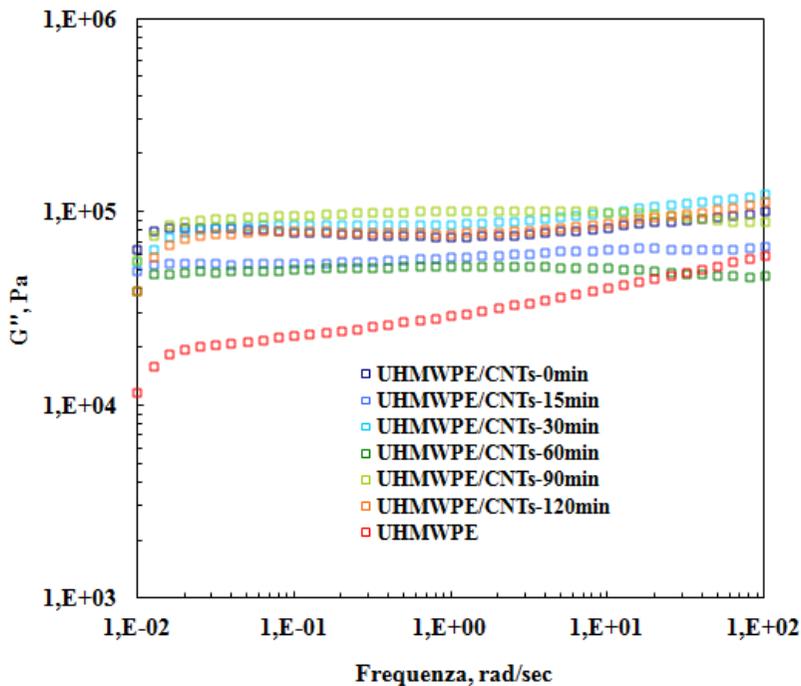


Fig 6.10 curve del modulo $G''(\omega)$ per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

Coerentemente con l'aggiunta di un *filler* in matrice polimerica, i valori del modulo elastico G' dei nanocompositi sono più elevati, in tutto l'intervallo di frequenza investigato, rispetto a quelli relativi alla matrice pura. Tuttavia, si riscontrano delle alterazioni nel comportamento a basse frequenze.

Tali variazioni sono valutate attraverso la variazione della pendenza α di entrambi i moduli in funzione della frequenza nella zona terminale, ossia alle più basse frequenze analizzate.

La presenza di un comportamento terminale comporta che a bassa frequenza G' e G'' siano proporzionali rispettivamente a ω^2 e ω .

CAMPIONE	PENDENZA G'	PENDENZA G''
UHMWPE	2,03	0,99
UHMWPE/CNTs 0min	0,3	0,35
UHMWPE/CNTs 15min	0,65	0,47
UHMWPE/CNTs 30min	0,70	0,66
UHMWPE/CNTs 60min	1,00	0,8
UHMWPE/CNTs 90min	1,28	0,88
UHMWPE/CNTs 120min	1,54	0,90

Tab.6.1. Pendenze delle curve $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dei campioni analizzati

Come si può vedere dai valori della pendenza delle curve di G' e G'' riportati in tabella 6.1, tutti i nanocompositi presentano un comportamento non-terminale che si va attenuando all'aumentare della durata del trattamento ultra-sonico a cui sono stati sottoposti i CNTs.

Questo comportamento non terminale mostrato dai nanocompositi è caratteristico dei solidi viscoelastici (*solid-like behaviour*) ed è una tipica indicazione della gelificazione fisica della struttura polimerica generata dalle zone interconnesse formate dai CNTs, e dell'esistenza di un tempo di rilassamento elevato.

Questo comportamento tipicamente solido non terminale dei nanocompositi è dovuto principalmente all'aggiunta dei CNTs, i quali impediscono alle catene polimeriche di rilassare velocemente e ciò comporta che il modulo di rilassamento tende ad un valore di equilibrio piuttosto che a zero. L'UHMWPE puro invece non ha ostacoli di questo tipo per cui rilassa velocemente, il modulo di rilassamento tende a zero e infatti è caratterizzato da un comportamento terminale.

La figura 6.11 mostra le curve di rilassamento per i nanocompositi contenenti CNTs sottoposti a diversi tempi di sonicazione e per la matrice pura. L'UHMWPE dopo circa 1000 secondi $G(t)$ inizia rapidamente a decrescere fino ad annullarsi. L'aggiunta dei CNTs modifica la modalità di rilassamento dell'UHMWPE, impedendone o, più in generale, rallentandone il rilassamento; le dinamiche di rilassamento dei nanocompositi sono strettamente correlate al tempo di sonicazione a cui sono stati sottoposti i CNTs. Infatti, ponendo l'attenzione sui due casi limite,

notiamo come nel primo caso il modulo $G(t)$ tende ad un valore di equilibrio diverso da zero anche dopo un tempo di circa 7000 secondi, mentre il nanocomposito UHMWPE/CNTs-120min mostra un comportamento molto simile a quello della matrice pura, ma con un rilassamento ritardato nel tempo rispetto a quest'ultima. Le differenze riscontrate fra i diversi nanocompositi possono essere spiegate considerando che, a causa del trattamento sonico che ha provocato una variazione della lunghezza originaria dei CNTs, essi hanno diverso *aspect-ratio* e quindi diversa influenza sul comportamento reologico dei nanocompositi.

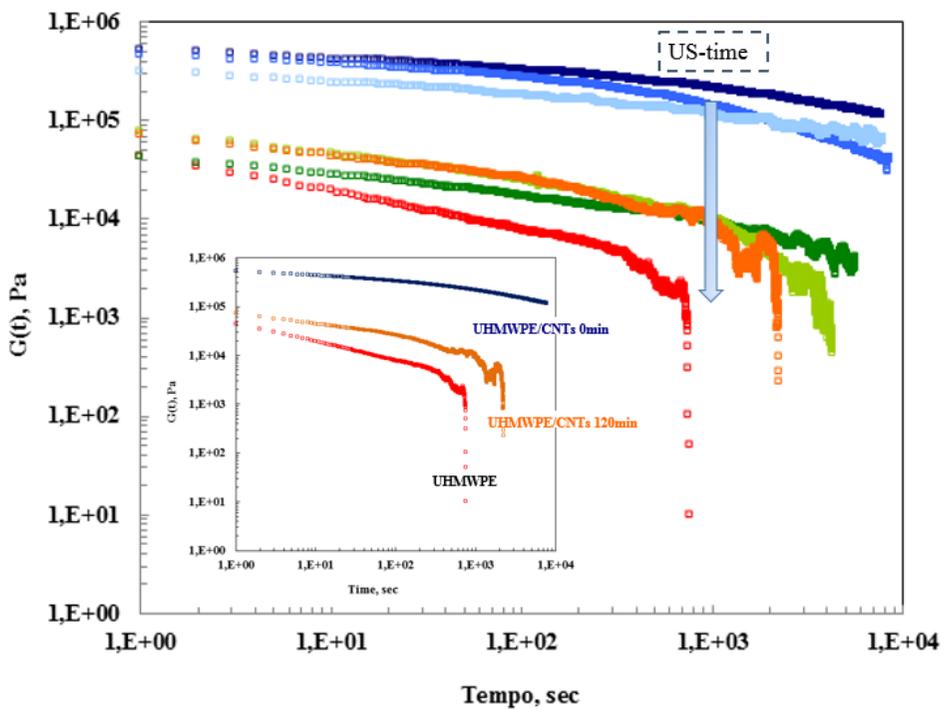


Fig. 6.11 Curve di rilassamento per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs sottoposti a diversi tempi di sonicazione

Nei nanocompositi contenenti i nanotubi trattati per tempi maggiori, i CNTs sono stati danneggiati durante il trattamento con diminuzione della lunghezza tale da non permettergli la formazione di una rete semi-3D e la conseguente strutturazione del fuso polimerico. I nanocompositi contenenti i CNTs trattati per tempi più bassi, invece, sono caratterizzati da un comportamento tipicamente non terminale e con il modulo di rilassamento che tende ad un valore di equilibrio diverso da zero.

Al fine di ottenere informazioni sull'effetto che il trattamento ha sulla dispersione delle nanocariche in matrice polimerica sono state condotte delle osservazioni morfologiche mediante microscopia ottica, riportate in figura 6.12.

Appare evidente come la distribuzione delle nanocariche, sia nel caso dei CNTs non trattati, che per quelli sottoposti a sonicazione, siano abbastanza uniformi e omogenei, anche se nel caso dei CNTs non sottoposti a sonicazione è possibile osservare la presenza di alcuni agglomerati. Il trattamento di sonicazione, quindi, ha anche comportato una migliore dispersione dei CNTs. La riduzione delle lunghezze dei CNTs facilita la dispersione all'interno di una matrice polimerica poiché diminuiscono le interazioni tra i CNTs stessi. Infatti, poiché la lunghezza dei CNTs diminuisce, diminuisce anche l'area di contatto tra le nanocariche e dunque il numero di intrecci fisici tra i CNTs, come riscontrato in letteratura [13-14].

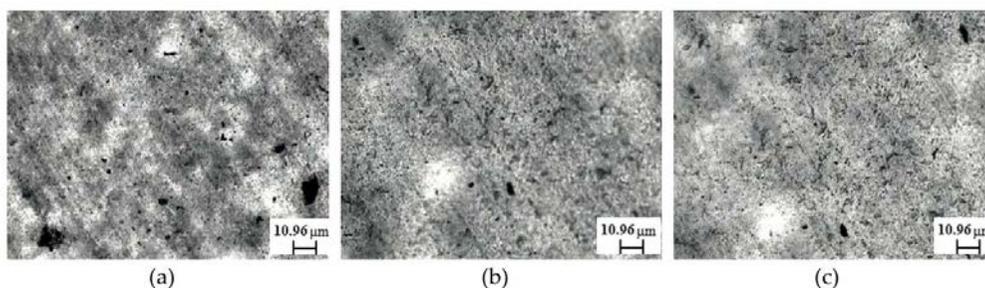


Fig 6.12 Micrografie ottiche rappresentative di: (a) UHMWPE / CNTs-0; (b) UHMWPE / CNTs-60; (c) UHMWPE / CNT-120.

L'attività di *scavenger* dei CNTs, indotta dal trattamento ultrasonico, è stata sfruttata per migliorare la resistenza alla termo- e foto-ossidazione dei nanocompositi ottenuti. A tal fine i campioni sotto forma di film sottili di spessore di circa 100 μm sono stati sottoposti ad un trattamento termico all'interno di una stufa ventilata alla temperatura costante di 120°C, e all'esposizione UVB, ad intervalli di tempo regolari sono stati collezionati gli spettri FT-IR per valutare l'evoluzione dei prodotti di degradazione. Tramite la valutazione dell'area sottesa ai picchi caratteristici delle specie ossidate prodotte durante la degradazione, è stato calcolato l'indice di crescita dei carbonili, indicativo della velocità di termo- e foto-ossidazione del polimero. Il *Carbonil Index*, è stato calcolato come rapporto fra l'area del picco centrato a circa a 1718 cm^{-1} tipico dei prodotti di ossidazione dell'UHMWPE (vedi figura 6.13), quali acidi carbossilici, e l'area di un picco di riferimento a 2022 cm^{-1} , scelto come riferimento in quanto non varia durante l'evolversi dei fenomeni degradativi.

Per quanto riguarda il comportamento foto-ossidativo, la matrice pura mostra un aumento improvviso della formazione di carbonili, indicando che la degradazione inizia già nelle fasi iniziali dell'esposizione. Tali alterazioni chimiche sono accompagnate da un drastico infragilimento della matrice pura già e dopo 216 ore di esposizione, che non consente più di continuare con l'analisi. La presenza di CNTs non trattati rallenta la formazione di specie ossidate a causa della loro reattività verso i macroradicali derivanti dalla degradazione del composito stesso. Tale reattività è significativamente migliorata a seguito del trattamento ultrasonico, e la loro azione stabilizzante aumentare progressivamente con il tempo del trattamento. In particolare, sia i CNT non trattati che ancor più i CNTs sottoposti a sonicazione, hanno un doppio effetto: un significativo aumento del tempo di induzione per la degradazione foto-ossidativa, ma anche una notevole riduzione del tasso di formazione di specie ossidate. (figura 6.14)

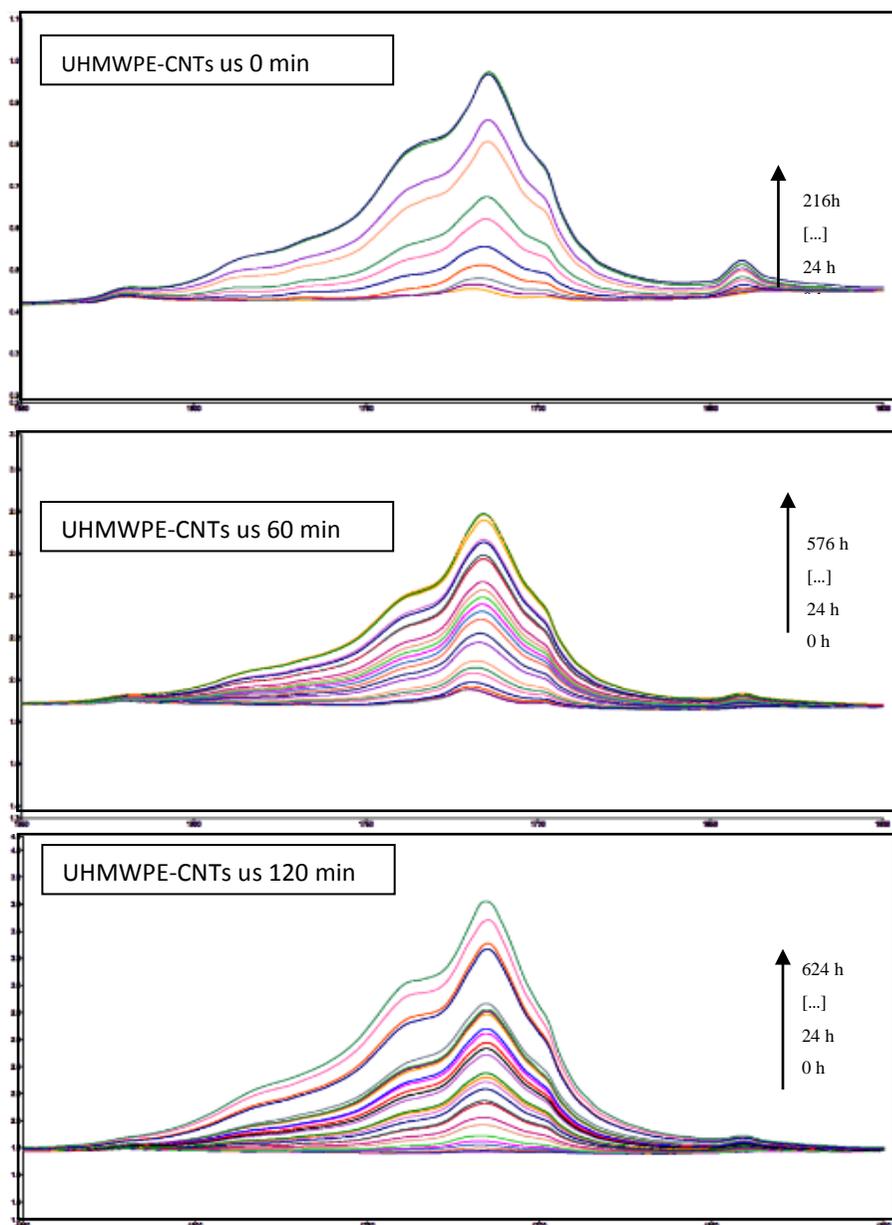


Fig. 6.13 spettri FT-IR collezionati durante il trattamento foto-ossidativo per i composti formulati

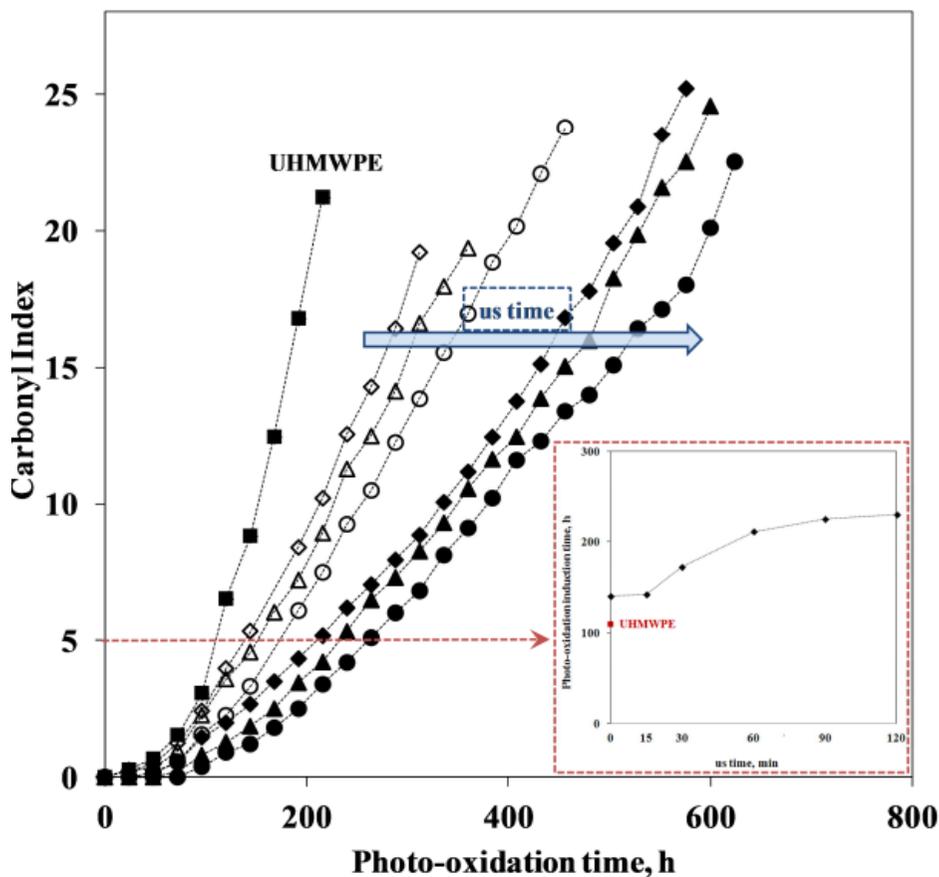


Fig. 6.14 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno foto-ossidativo

Il tempo di induzione può essere convenzionalmente definito come il tempo necessario affinché il *Carbonil Index* raggiunga il valore di 5; più nel dettaglio passa da 140h per UHMWPE/CNTs 0min a 230h per UHMWPE/CNTs 120 min, indicando un aumento significativo del tempo necessario affinché il processo degradativo abbia inizio. Inoltre, la progressiva diminuzione delle pendenze delle rette suggerisce che il trattamento effettuato sui CNTs è in grado di rallentare la cinetica foto-ossidativa anche a seguito dell'induzione.

Per quanto riguarda il comportamento termo-ossidativo, i nanocompositi contenenti i CNTs mostrano un aumento più debole dell'intensità del *Carbonil Index* (vedi Figura 6.14) rispetto al nanocomposito contenente i CNTs non trattati, questo particolare comportamento è causato dall'aver amplificato le proprietà radical scavenger dei nanotubi di carbonio dopo averli sottoposti ai trattamenti sonicatori, dunque si ottiene un'attività antiossidante potenziata contro i fenomeni di degradazione termo-ossidativa della matrice pura. I valori calcolati del tempo di induzione (da 785h per UHMWPE / CNT 0 min e > 1000h per UHMWPE /CNT 120 min) sono pienamente d'accordo con i risultati sul comportamento di foto-ossidazione, poiché maggiore è il tempo di sonicazione sui CNTs, maggiore sarà il tempo di induzione.

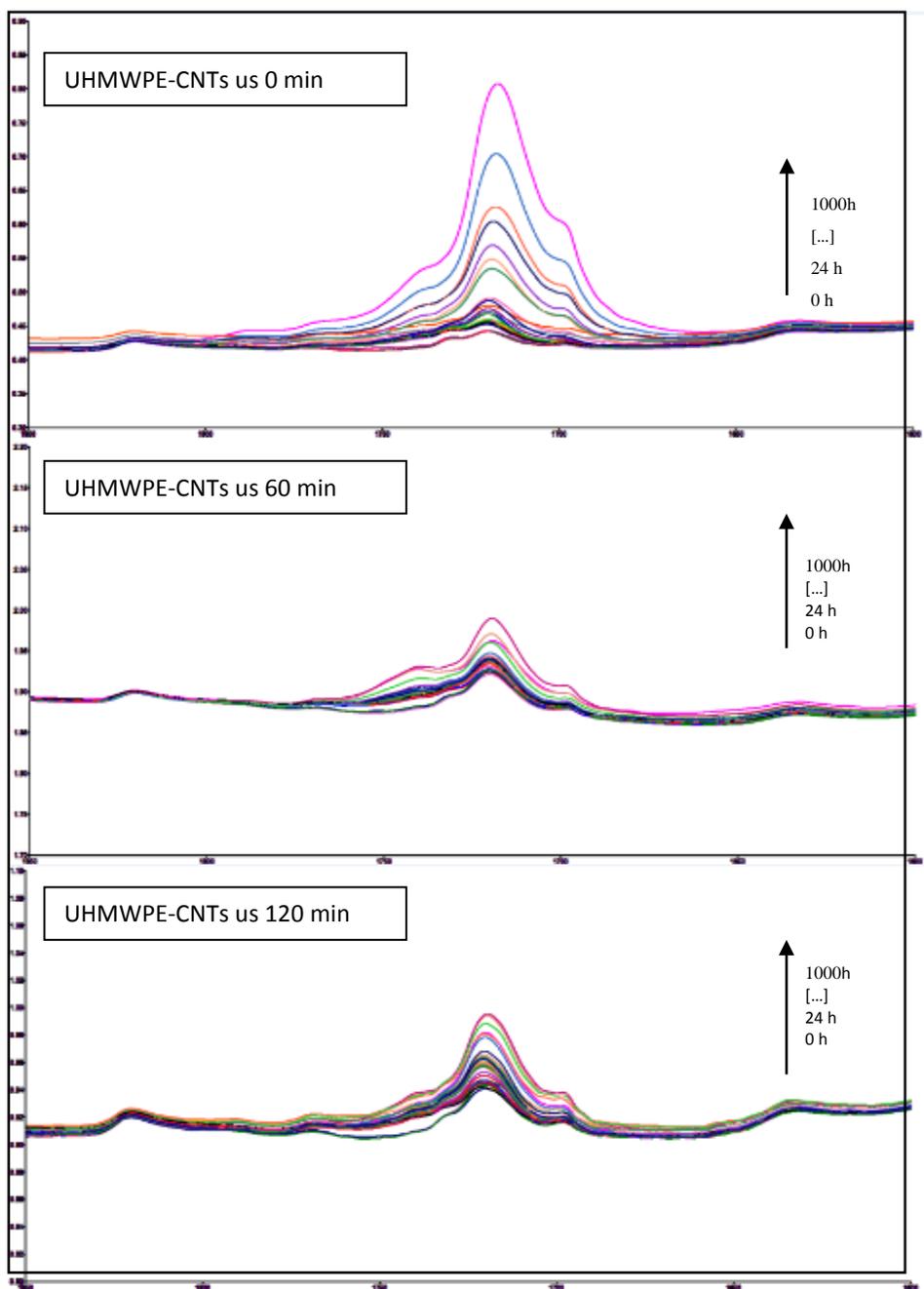


Fig. 6.15 spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per i compositi formulati

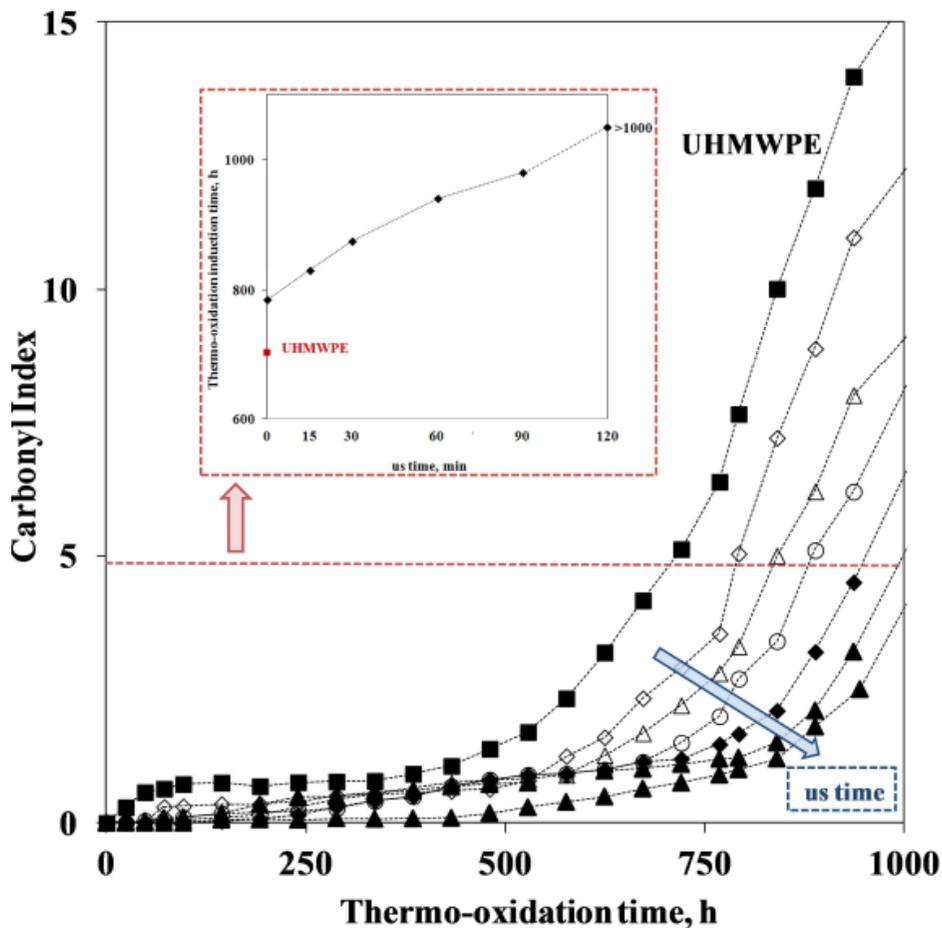


Fig. 6.16 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno termo-ossidativo

Dunque, riassumendo, i risultati ottenuti mostrano come i difetti presenti sulla superficie dei CNTs, rappresentano il fattore chiave per modificare in modo controllato l'attività *radical-scavenger* dei CNTs e di come quest'aspetto influenzi l'azione anti-ossidante nei confronti dei fenomeni degradativi propri dei materiali polimerici. È possibile allora, controllarne la stabilità foto-e termo-ossidativa per mezzo di un trattamento semplice, come quello sonicatorio, che consente un controllo dei difetti formati.

Al fine di testare nanocompositi differenti, si è provveduto a creare nuovi materiali utilizzando gli stessi filler adoperati per i sistemi precedentemente analizzati. Nel caso specifico si è caricata una matrice soft a base di ionogel; tali ionogel rappresentano dei materiali innovativi con grandi potenzialità intrinseche, sui quali sono in corso numerose ricerche volte a sfruttare queste loro particolari caratteristiche.

Le nanocariche che sono state adoperate all'interno della matrice ionogel sono: CNTs sonicati al tempo 0 min, 60 min, 120 min.

Quando si parla di gel, la caratterizzazione reologica è una tra le più importanti per essere effettivamente certi che il “*soft materials*” ottenuto sia realmente un gel. In particolar modo, è necessario che il modulo elastico sia sempre maggiore di quello viscoso, solo in questo caso è possibile affermare che si è formulato un gel.

La consistenza e la resistenza meccanica del gel puro e dei campioni caricati con i CNTs sonicati per tempi differenti sono state valutate a temperatura ambiente mediante misure reologiche. In particolare, sono stati determinati variazioni del modulo elastico G' , e di quello viscoso G'' in funzione della percentuale di deformazione (γ) e della frequenza angolare (ω). A tal fine sono state condotte prove di *strain sweep* ad una frequenza angolare pari ad 1 rad/s, e prove di *frequency sweep* alla deformazione costante dell'1%, in un intervallo di frequenze compreso fra 0.1-100 rad/s per tutti i sistemi analizzati; questi valori sono stati scelti così da essere certi di ricadere all'interno della regione di viscoelasticità lineare (LVR) dei gel.

Per bassi valori di deformazione il modulo elastico G' di tutti i campioni analizzati risulta maggiore rispetto al modulo viscoso G'' , indicando il tipico comportamento *solid-like*. Tuttavia elevati valori di deformazione portano ad un punto di crossover oltrepassato il quale $G' < G''$, tipico comportamento *liquid-like*. (Figura 6.17)

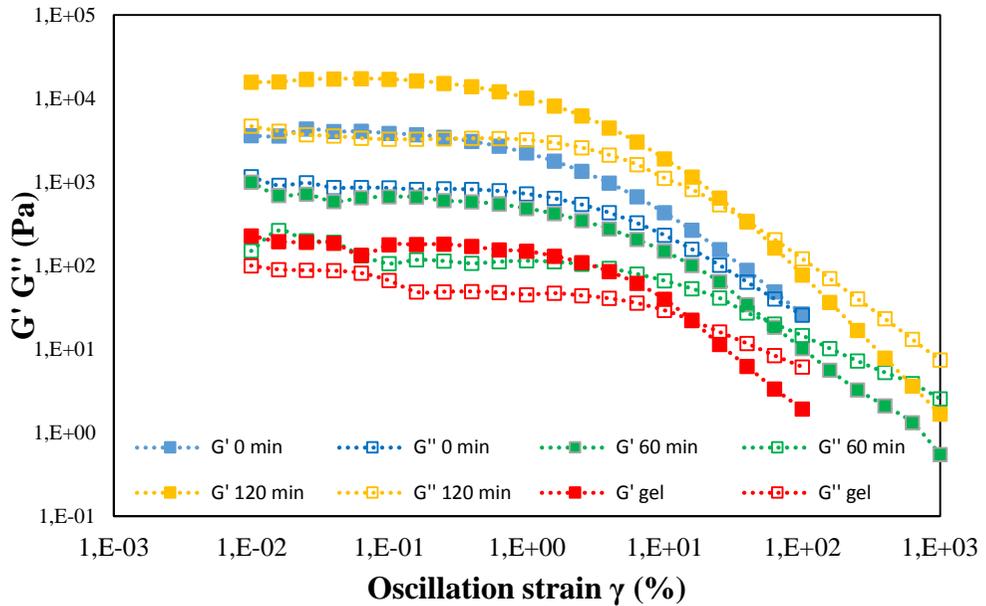


Fig. 6.17. Curve di G' , G'' (Pa) per tutti i sistemi analizzati in funzione della percentuale di deformazione

Indipendentemente dal filler utilizzato, gli ionogel caricati con i nanotubi di carbonio presentano un valore di crossover maggiore rispetto al gel puro, indice del fatto che il gel caricato risulta più resistente rispetto al gel puro.

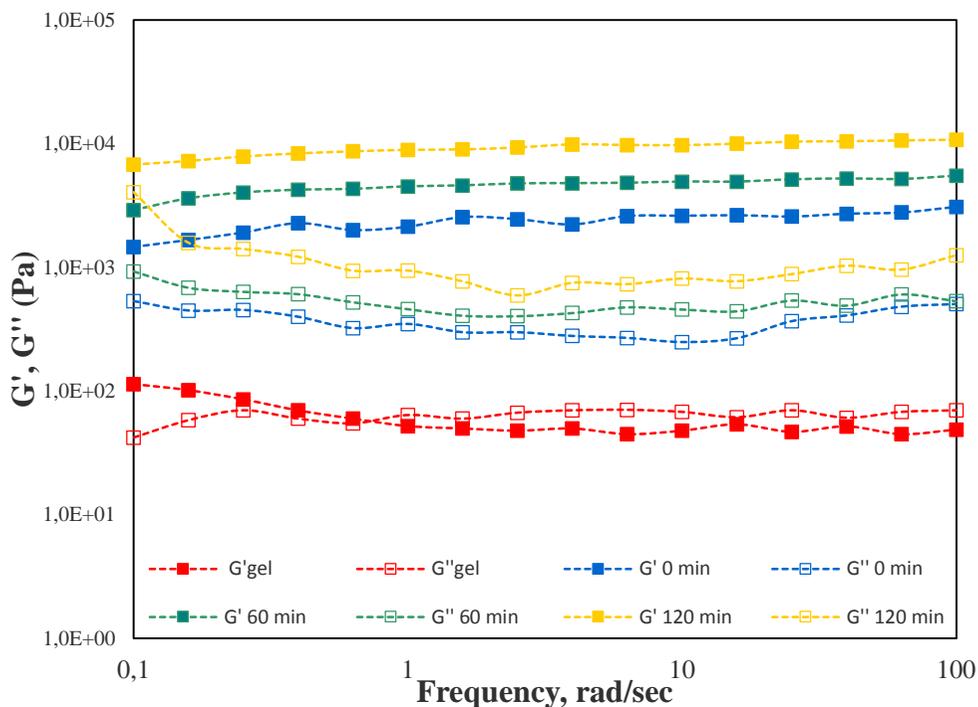


Fig. 6.18 Curve di G' , G'' (Pa) per tutti i sistemi analizzati in funzione della frequenza

Inoltre, come mostrato in figura 6.18, in tutti i campi di frequenza investigato, G' è quasi completamente indipendente dalla frequenza angolare e costantemente superiore a G'' .

Come precedentemente accennato, una misura della forza del gel viene determinata estrapolando il punto di crossover, punto in cui $G' = G''$ e determinando il valore della tangente $\delta = G''/G'$. In particolar modo, il primo parametro indica il livello di stress necessario a far fluire il materiale, mentre il valore della tangente δ è misura della rigidità del gel ed è correlata alla forza delle forze colloidali che operano all'interno della rete del gel. Solitamente, più forte è il gel, maggiore è il punto di crossover e minore è il valore della tangente.

Gel	G' [Pa]	G'' [Pa]	$\tan \delta$	γ (a $G''=G'$)
Ionogel puro	114,13	42,26	0,37	15,8
0 min	1467	535,6	0,36	99,6
60 min	2924	931,5	0,32	63
120 min	6809	4075	0,6	39,7

Tabella 1. Valori dei moduli G' e G'' , $\tan \delta$ e γ

I dati riportati in tabella mostrano non solo che i sistemi caricati con i nanotubi di carbonio risultano più resistenti da un punto di vista della consistenza meccanica, ma anche che per tutti i sistemi analizzati il valore della tangente δ è minore di 1, indice dell'esistenza di una forte coesione delle particelle all'interno della rete di gel [15].

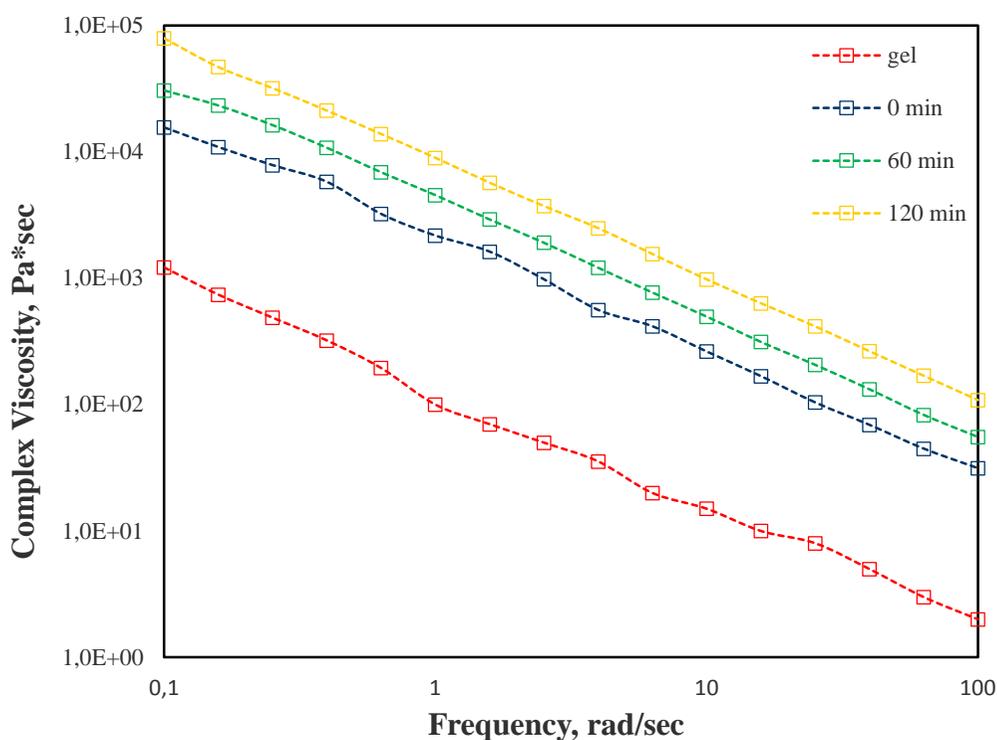


Fig. 6.19 Curve di viscosità complessa per tutti i sistemi analizzati in funzione della frequenza

In figura 6.19 si riportano le curve di viscosità complessa in funzione della frequenza; è possibile confermare come l'aggiunta della nanocarica, indipendentemente dal tempo di sonicazione, apporta un incremento della viscosità complessa, consentendo di ottenere un gel maggiormente consistente. Inoltre, come già precedentemente descritto il trattamento ultrasonico provoca una diminuzione della dimensione dei nanotubi di carbonio i quali, dunque, riescono meglio a disperdersi all'interno di una matrice soft, apportando un incremento di circa due ordini di grandezza della viscosità rispetto al gel puro.

Per la matrice "soft" è stata valutata l'efficienza percentuale di scavenger per gli ionogel formulati, ed è stata confrontata con il gel puro. A tal fine sono stati effettuati dei saggi DPPH per tutti gli ionogel caratterizzati da una percentuale di gelator pari al 4% in peso ed una percentuale in peso di nanotubi di carbonio pari allo 0.2 % (Figura 6.20).

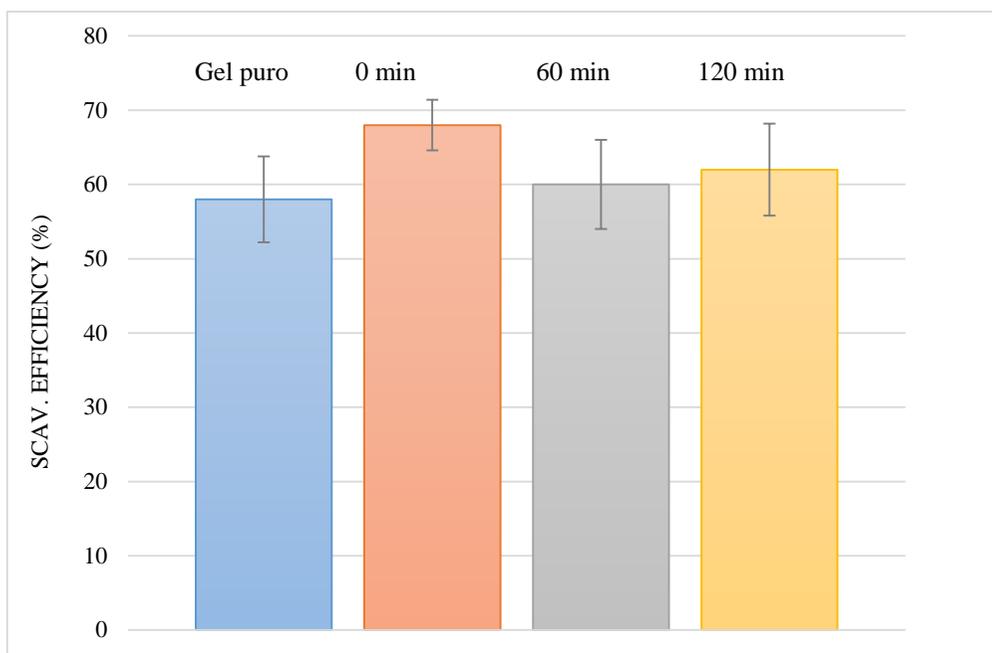


Fig. 6.20 efficienze di scavenging percentuale per tutti I sistemi analizzati

L'aggiunta della nanocarica, indipendentemente dal tempo del trattamento ultrasonico, incrementa l'efficienza percentuale di scavanging del gel. In particolare, tale efficienza cresce di circa il 10 % per il gel caricato con la nanocarica non sottoposta a trattamento ultrasonico.

7. Nanocompositi polimerici a base di CNTs “sonicati 2”

7.1 Discussione dei risultati ottenuti

Così come per il sistema precedentemente analizzato, anche in questo caso sono state condotte delle analisi Raman al fine di valutare l'incremento della concentrazione di difetti indotti sui CNTs. In figura 7.1 vengono riportati gli spettri Raman di tutti i sistemi formulati; il risultato ottenuto è coerente con quanto ci si aspettava, ovvero una crescita dell'intensità della *D-band* con l'aumento del tempo di trattamento ultra-sonico, evidenziando ancora una volta l'incremento della concentrazione di difetti provocati dalla modifica della nanocarica.

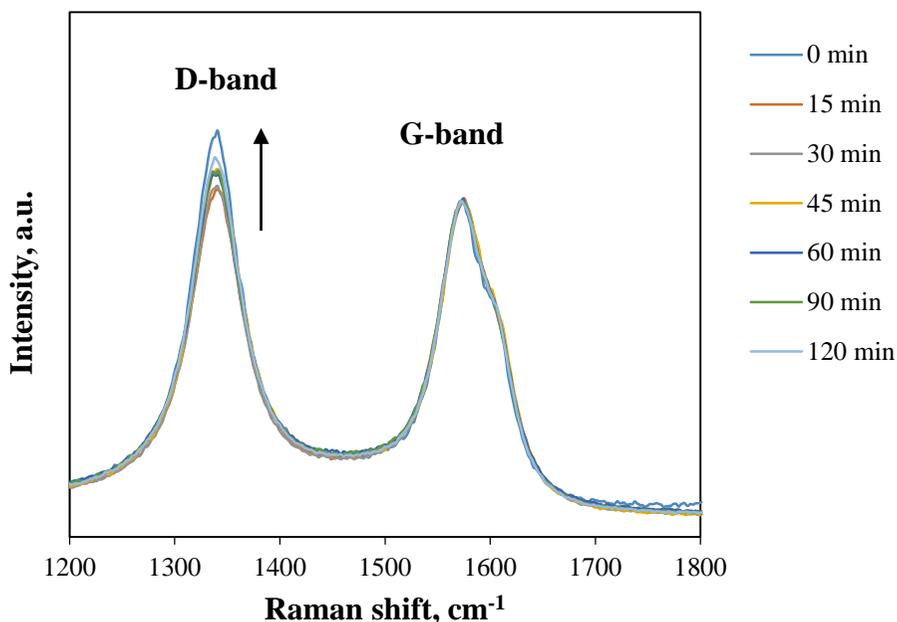


Fig. 7.1 Spettri Raman di tutti i campioni analizzati

Qualitativamente la concentrazione dei difetti presenti sulla superficie delle nanoparticelle carboniose, è stata valutata diagrammando il rapporto ID/IG, mostrato in figura 7.2; per i campioni non trattati tale rapporto risulta pari 0,96 e cresce

all'aumentare del tempo di trattamento ultrasonico, fino a raggiungere un valore di 1,18 per i campioni sottoposti al trattamento più lungo.

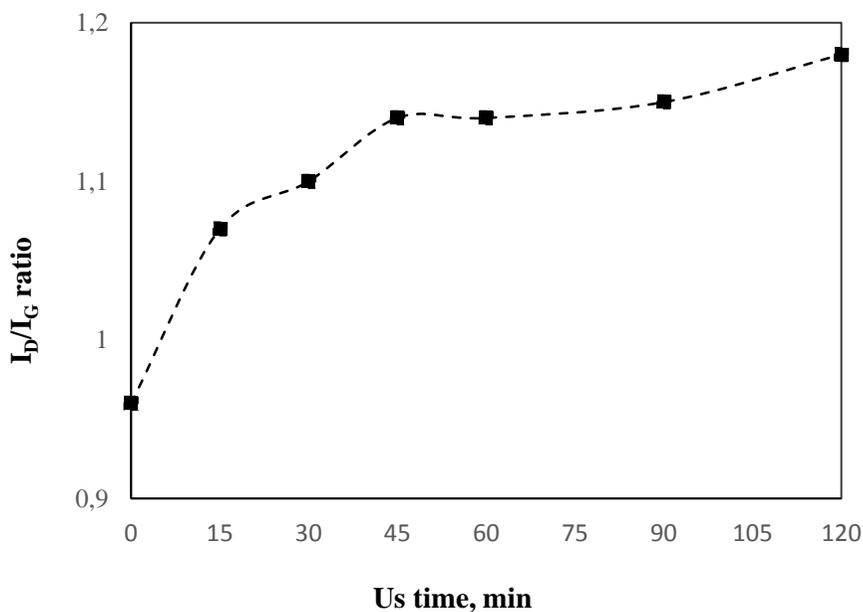


Fig. 7.2 Rapporto I_D/I_G per i diversi campioni analizzati

Quindi, così come ci si aspettava, anche con questa tecnica si ha l'aumento della concentrazione di difetti superficiali presenti sulla superficie delle nanocariche sonicate. Al fine di valutare se i difetti apportati sulla superficie delle nanocariche abbiano proprietà *radical scavenger*, è stato valutato il comportamento che la nanocarica assume in presenza di radicali liberi ($\bullet\text{OH}$), ricorrendo all'analisi DPPH. I test DPPH sono stati effettuati per diversi tempi di reazione, in particolar modo si è scelto di investigare tempi di reazione pari a 24 ore, 120 ore e 240 ore.

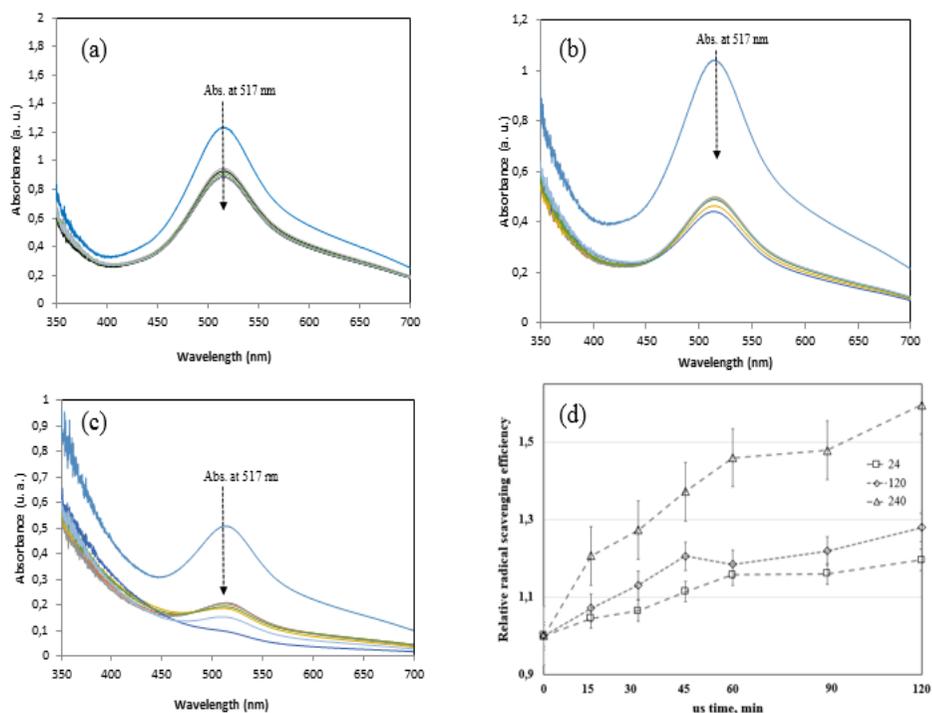


Fig. 7.3 Spettri UV-VIS DPPH/MeOH contenenti CNTs a differenti tempi di reazione: (a) 24h, (b) 120h e (c) 240h e (d) efficienze di scavenging a differenti tempi di sonicazione

Sono state preparate e analizzate mediante spettrometria UV/Vis soluzioni di metanolo e CNT-sonicati/DPPH. Gli spettri collezionati dopo 24 ore, 120 ore e 240 ore di reazione vengono riportati in figura 7.3 (a-c); l'intensità del picco caratteristico a 517 nm diminuisce in presenza dei CNTs già dopo 24 ore di reazione, seppur tale riduzione è maggiormente accentuata per tempi di reazione più lunghi. Volendo anche in questo caso quantificare l'influenza del tempo del trattamento sonicatorio sulle proprietà *scavenger* dei CNTs, sono state calcolate e tracciate le efficienze di *scavenging* in funzione del tempo, mostrate in Fig. 7.3 (d).

A seguito dei test DPPH, sono state effettuate ulteriori analisi Raman, al fine di comprendere il meccanismo di reazione tra i radicali DPPH e CNTs; dopo la reazione, in particolar modo, i CNTs sono stati lavati a fondo con metanolo (2 ml) e quindi essiccati sotto vuoto a 60 ° C per 1 ora.

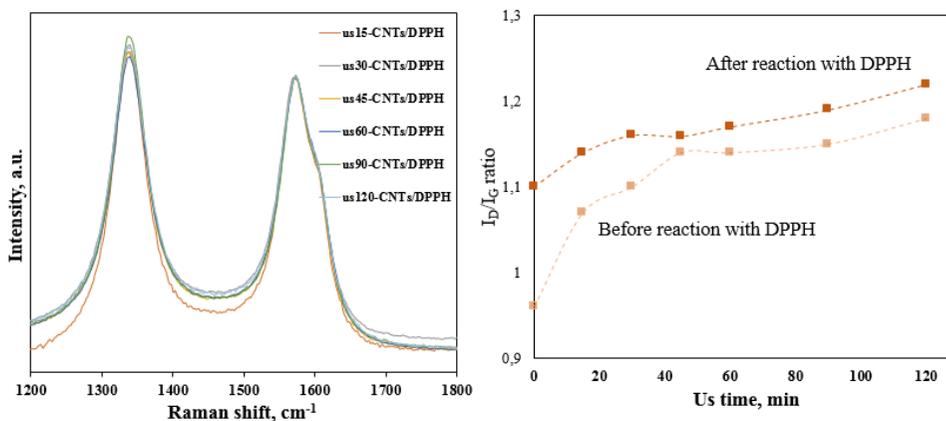


Fig. 7.4 (a) spettri Raman, (b) Rapporto ID/IG per tutti i sistemi analizzati

In Figura 7.4 (a) e (b), vengono mostrati i risultati ottenuti: il rapporto ID / IG dopo la reazione con DPPH assume valori maggiori rispetto ai CNTs non reagiti; questo risultato conferma ancora una volta che anche in questo caso il meccanismo che si instaura tra i CNTs e il DPPH avviene mediante formazione di addotti, la funzionalizzazione delle pareti di CNTs, infatti, porta ad un aumento del contenuto dei difetti, riconoscibile nella crescita dei valori del rapporto ID / IG.

Al fine di valutare il modo in cui il trattamento sonicatorio abbia avuto effetti sul comportamento reologico dei nanocompositi contenenti i CNTs sottoposti a trattamento ultra-sonico per tempi differenti, sono state eseguite prove reologiche in flusso oscillatorio alla temperatura di 210 °C, in un intervallo di frequenze compreso fra 0.01-100 rad/s e con una deformazione massima del 5%, valore sufficiente affinché ci si trovi in regime di viscoelasticità lineare. In Figura 7.5 vengono riportate curve di viscosità complessa per tutti i sistemi analizzati. In rosso viene rappresentata la curva rappresentativa della matrice pura.

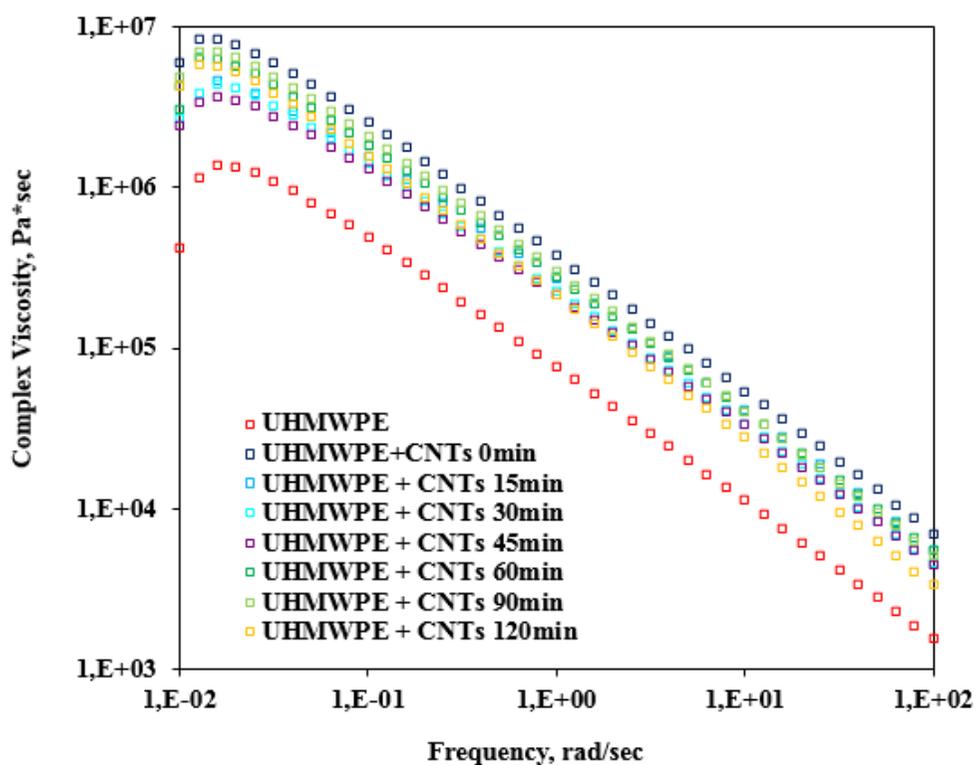


Fig. 7.5 Curve di viscosità complessa per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

L'aggiunta dei CNTs comporta un aumento dei valori di viscosità complessa rispetto a quelli della matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze studiato, l'andamento è approssimabile a quello del sistema precedentemente studiato, anche se in realtà i valori di viscosità complessa risultano leggermente maggiori, nonostante i nanotubi di carbonio siano gli stessi. Il diverso trattamento sonico, dunque, influenza il comportamento reologico dei nanocompositi formulati, anche se non in modo particolarmente significativo.

Il confronto dei moduli elastici $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ di tutti i nanocompositi con quello della matrice pura è mostrato in figura 7.6-7.7

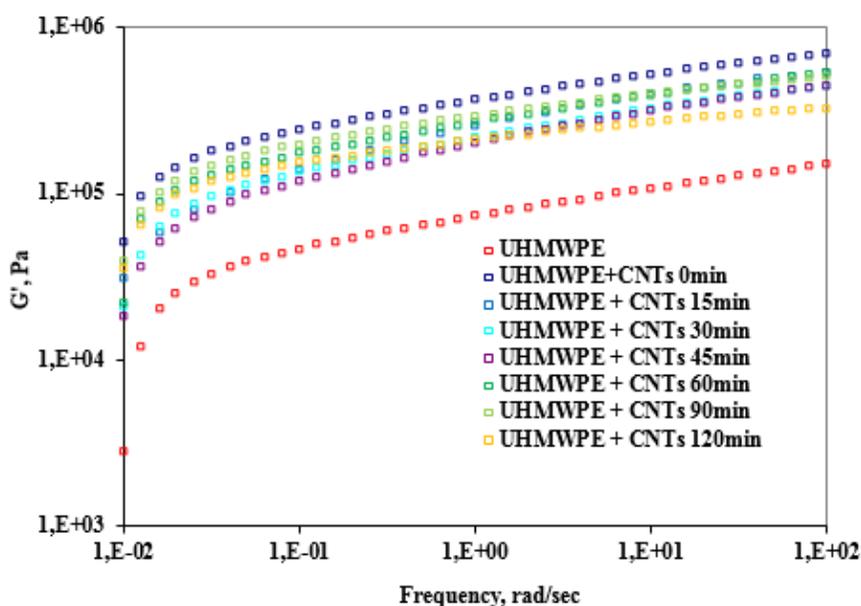


Fig. 7.6 curve del modulo $G'(\omega)$ per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

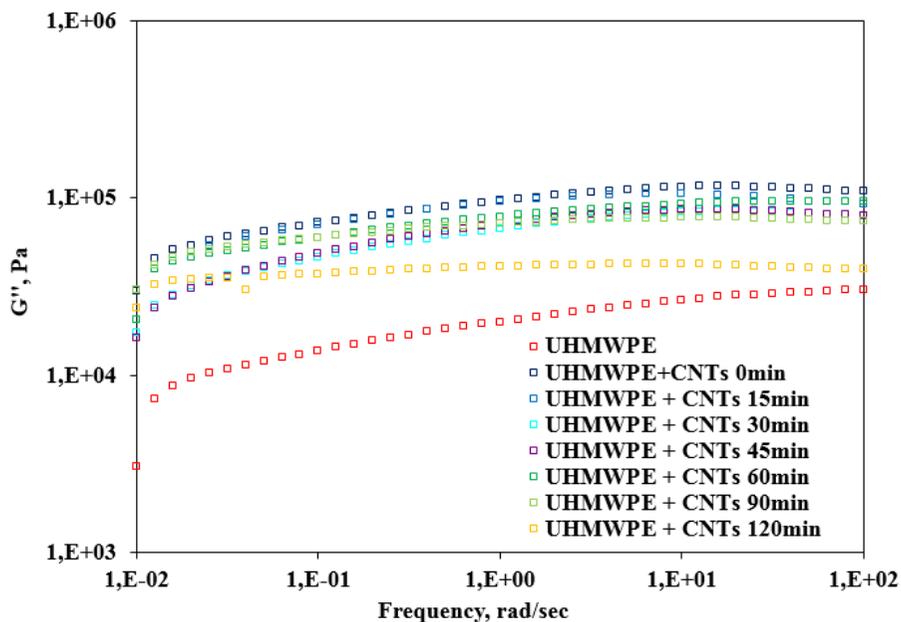


Fig. 7.7 curve del modulo $G''(\omega)$ per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs a diversi tempi di sonicazione

I valori del modulo elastico dei nanocompositi sono maggiori rispetto a quelli della matrice pura, in tutto l'intervallo di frequenza investigato tuttavia, vengono ancora una volta riscontrate delle alterazioni nel comportamento a basse frequenze. Si è dunque provveduto ad analizzare la pendenza α di entrambi i moduli in funzione della frequenza nella zona a basse frequenze.

<i>CAMPIONE</i>	<i>PENDENZA G'</i>	<i>PENDENZA G''</i>
UHMWPE	2,03	0,99
UHMWPE/CNTs 0min	0,6	0,55
UHMWPE/CNTs 15min	0,71	0,59
UHMWPE/CNTs 30min	0,73	0,68
UHMWPE/CNTs 45min	0,69	0,80
UHMWPE/CNTs 60min	0,77	0,82
UHMWPE/CNTs 90min	0,84	0,85
UHMWPE/CNTs120min	1,41	0,96

Tab.7.1. Pendenze delle curve $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dei campioni analizzati

Dalla tabella è possibile verificare come tutti i nanocompositi presentano un comportamento non-terminale, così come nel sistema precedentemente studiato. Infatti, la presenza del *filler* impedisce alle catene polimeriche di rilassare rapidamente, e questo comporta un valore del modulo di rilassamento diverso da zero. Stessa cosa non può essere detta per la matrice pura la quale, non avendo ostacoli rilassa velocemente, tendendo ad un valore finale del modulo pari a zero. A tal fine vengono riportati in figura 7.8 l'andamento del modulo di rilassamento per tutti i sistemi studiati.

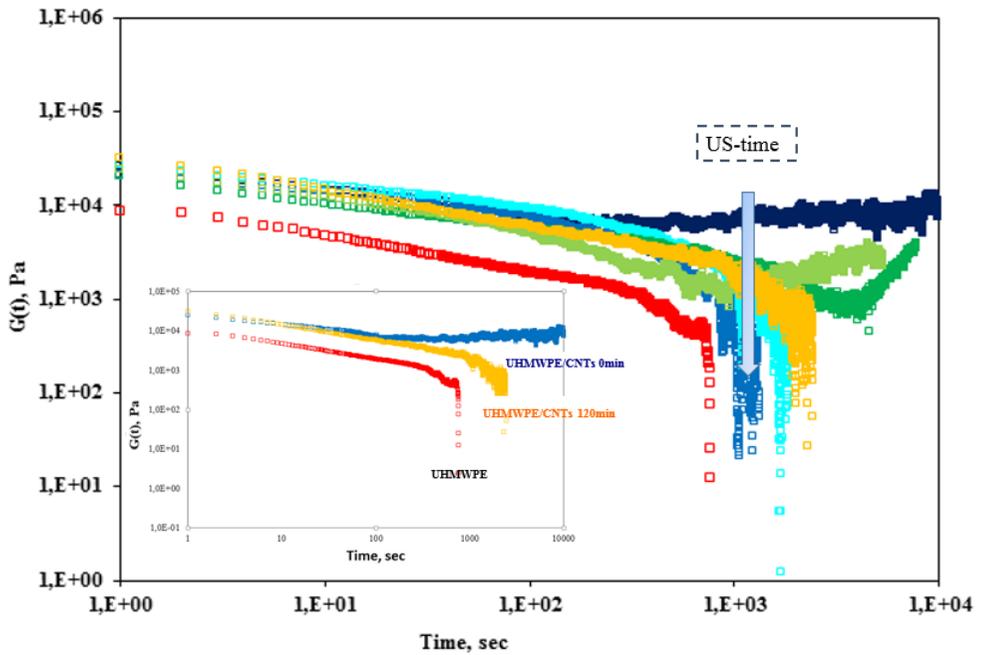


Fig. 7.8 Curve di rilassamento per la matrice pura e i nanocompositi con CNTs sottoposti a diversi tempi di sonicazione

In rosso la curva identificativa della matrice pura; dopo pochi secondi circa la curva inizia a diminuire fino ad annullarsi a circa 1000 secondi. L'aggiunta della nanocarica ne modifica notevolmente il comportamento, infatti più in generale, il rilassamento delle macromolecole viene ritardato e, tale comportamento è chiaramente influenzato dal tempo di sonicazione.

Infatti, osservando attentamente la figura in alto, il campione contenente i CNTs non sottoposti a sonicazione, tende ad un valore di modulo $G(t)$ costante, diverso da zero, per tutto l'intervallo di tempo investigato. Al crescere del tempo di sonicazione l'andamento di $G(t)$ cambia, tende a diminuire rapidamente, raggiungendo ad esempio un valore nullo per un tempo pari circa a 2000 secondi per il campione sottoposto a tempo di sonicazione più lungo. Anche in questo caso le differenze riscontrate fra i diversi nanocompositi possono essere spiegate considerando che, il

trattamento sonico ha danneggiato la struttura delle nanoparticelle, provocandone anche una variazione della lunghezza iniziale dei CNTs, influenzando diversamente il comportamento reologico dei nanocompositi. Questi risultati confermano l'ipotesi secondo il quale i nanotubi trattati per tempi maggiori, sono contraddistinti da una lunghezza inferiore rispetto ai CNTs sonici per tempi inferiori e dunque non riescono a formare una rete semi-3D e la conseguente strutturazione del fuso polimerico. Comportamento completamente differente si ha per i nanocompositi contenenti i CNTs trattati per tempi inferiori, che invece, sono caratterizzati da un modulo di rilassamento che tende ad un valore costante diverso da zero, comportamento tipicamente non terminale.

Al fine di verificare l'efficacia del trattamento sulla stabilità termo-ossidativa, i campioni sono stati sottoposti a trattamento termico all'interno di una stufa ventilata alla temperatura costante di 120°C. Nello specifico, lo studio del comportamento termo-ossidativo della matrice polimerica pura e di tutti i compositi formulati è stato effettuato mediante un'attenta analisi ed elaborazione degli spettri FT-IR (figura 7.9), infatti, tali spettri, sono stati collezionati ad intervalli regolari durante tutta l'analisi. L'avanzamento dei fenomeni degradativi è stato monitorato seguendo l'andamento del picco a 1718 cm⁻¹ tipico dei prodotti di ossidazione dell'UHMWPE, quali acidi carbossilici. Dal rapporto fra l'area sottesa a questo picco e quella sottesa ad un picco caratteristico di riferimento è stato determinato il *Carbonil Index*, il cui andamento in funzione del tempo di foto-ossidazione è riportato in figura 7.10.

Risulta evidente come l'aggiunta dei nanotubi di carbonio, indipendentemente dal trattamento ultrasonico, ancora una volta ritarda il propagarsi dei fenomeni termo-ossidativi, portando all'ottenimento di un nanocomposito contraddistinto da una maggiore durabilità finale. Infatti, i nanocompositi contenenti i CNTs mostrano una minore intensità dell'*Carbonil Index*, rispetto alla matrice pura, indice del fatto che i CNTs hanno protetto la matrice dai fenomeni degradativi, esplicando un'azione antiossidante; tale azione antiossidante viene amplificata ancora una volta dal trattamento ultrasonico, che contribuisce all'incremento del comportamento radical scavenger già intrinseco nella nanocarica.

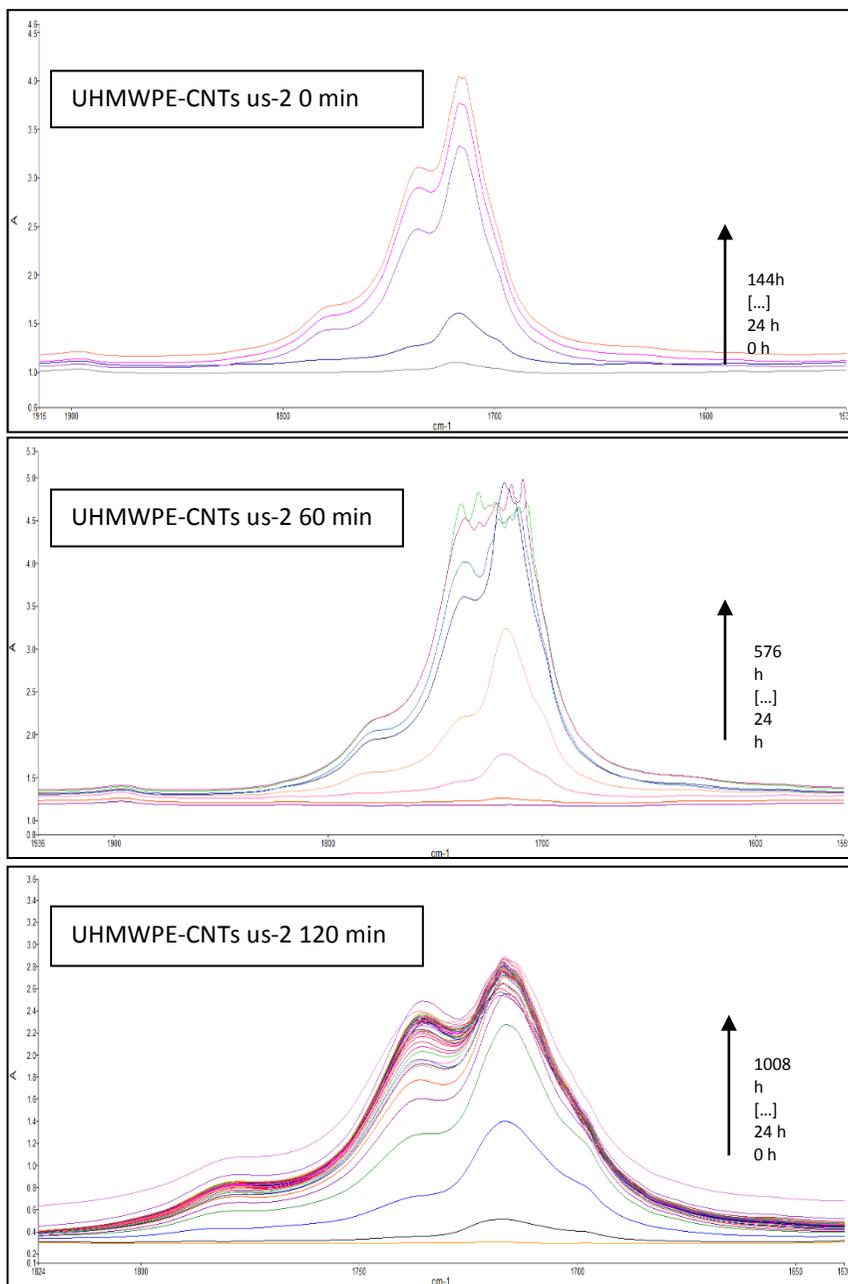


Fig. 7.9 Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per i compositi formulati

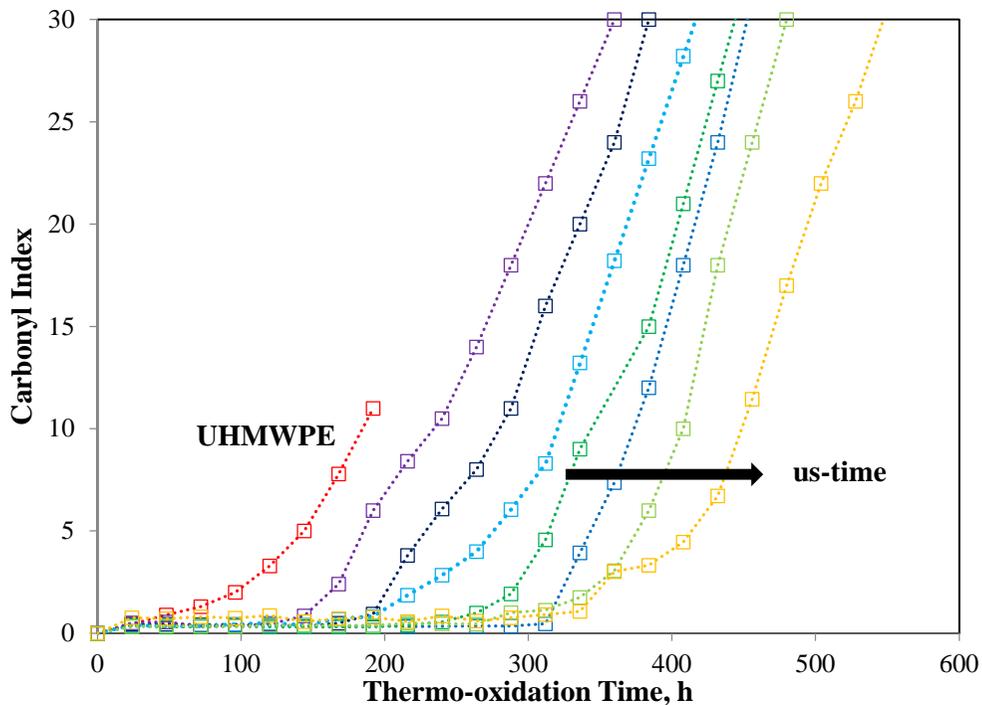


Fig.7.10 andamento Carbonil Index in funzione del tempo di termo-ossidazione per i diversi campioni trattati

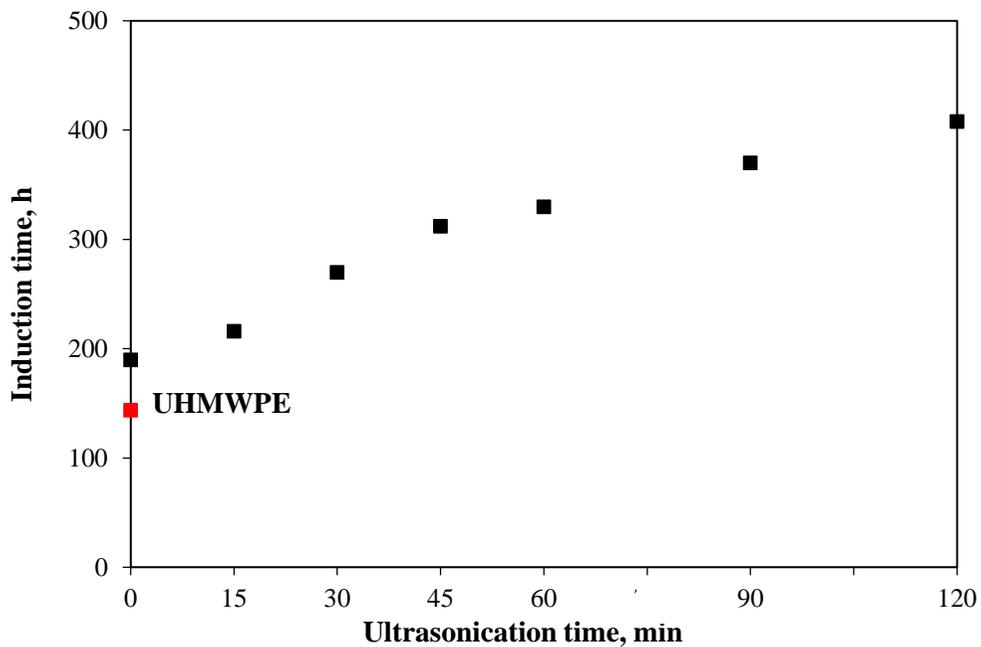


Fig. 7.11 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno termo-ossidativo

Inoltre, i valori del tempo di induzione confermano ancora una volta quanto supposto, poiché maggiore è il tempo di sonicazione sui CNTs, maggiore sarà il tempo di induzione.

Lo studio del comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e di tutti i compositi formulati è stato effettuato mediante un attenta analisi ed elaborazione degli spettri FT-IR (figura 7.12), infatti, tali spettri, sono stati collezionati ad intervalli regolari durante tutto il trattamento di invecchiamento accelerato. L'avanzamento della degradazione foto-ossidativa di tutti i compositi formulati è stato monitorato seguendo l'andamento del picco a 1718 cm^{-1} tipico dei prodotti di ossidazione dell'UHMWPE, quali acidi carbossilici. Dal rapporto fra l'area sottesa a questo picco e quella sottesa ad un picco caratteristico di riferimento è stato determinato il *Carbonil Index*, il cui andamento in funzione del tempo di foto-ossidazione è riportato in figura 7.13.

Anche in questo caso, l'aggiunta del filler ha migliorato la resistenza alla foto-ossidazione. La presenza dei CNTs, infatti, rallenta la formazione di specie ossidate, poiché riescono a ritardare la propagazione della cascata ossidativa, essendo molto reattivi nei confronti dei macroradicali formati in fase degradativa; tale reattività è fortemente influenzata dal trattamento ultrasonico. In particolar modo, per la matrice pura si è riusciti a collezionare spettri FTIR fino ad un tempo pari a 168 ore, oltrepassato il quale la degradazione della matrice non ha più consentito la continuazione dell'analisi; al contrario, per il nanocomposito UHMWPE-CNTs 120 min è stato possibile collezionare spettri per circa 600 ore. In figura 7.14 si riporta il tempo di induzione per tutti i sistemi analizzati.

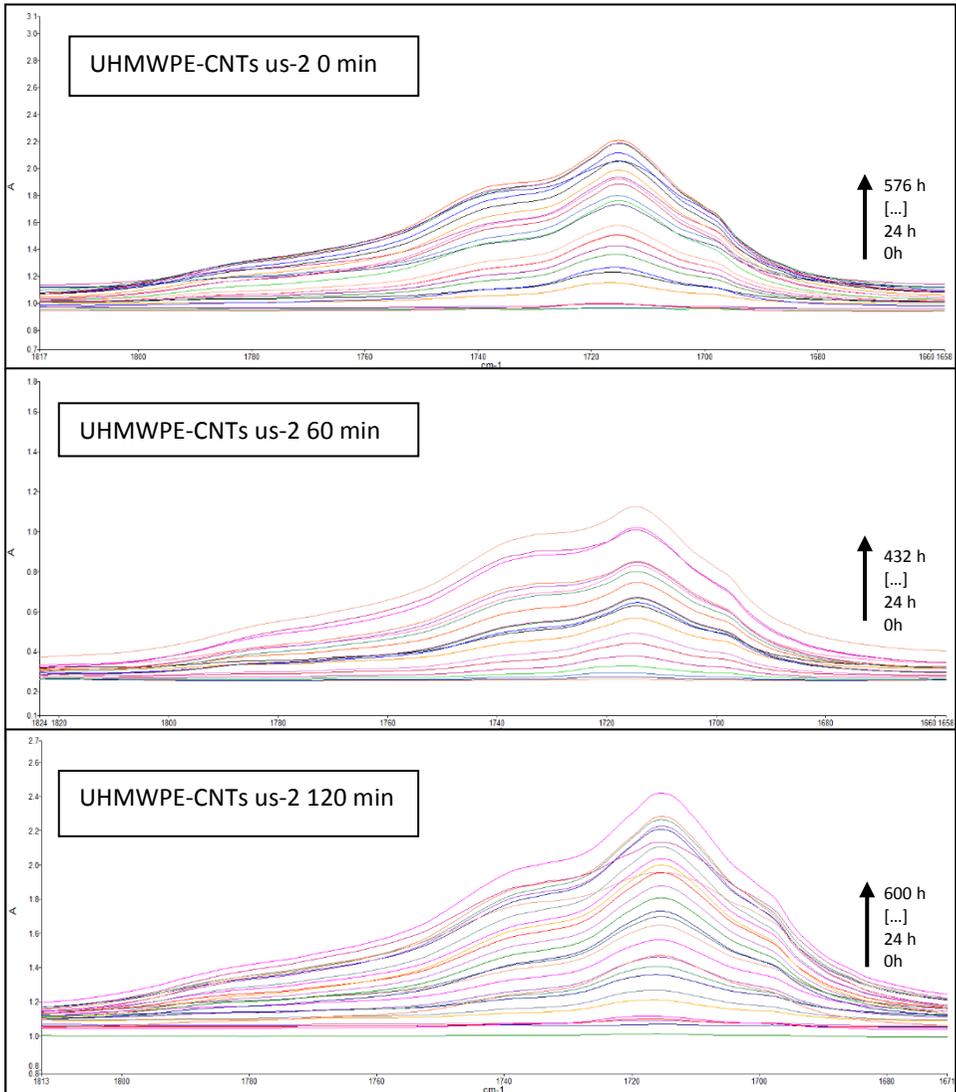


Fig. 7.12 Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento foto-ossidativo per i composti formulati

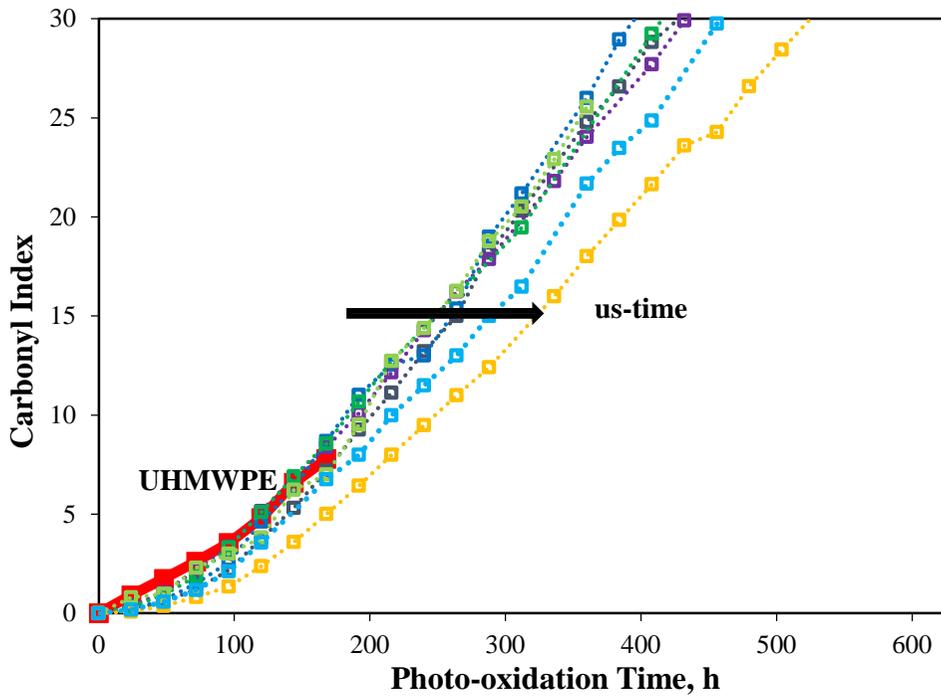


Fig.7.13 andamento Carbonil Index in funzione del tempo di foto-ossidazione per i diversi campioni trattati

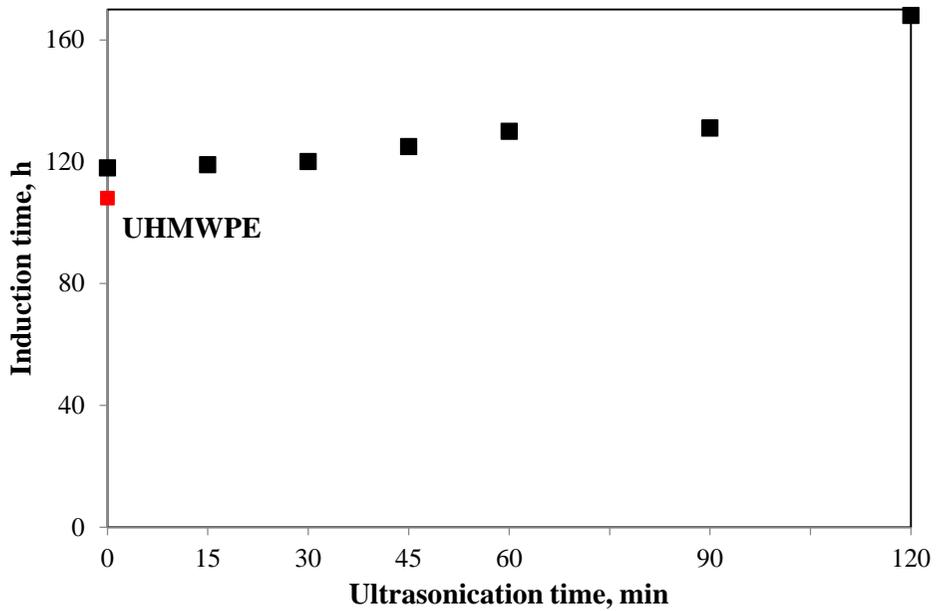


Fig. 7.14 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno foto-ossidativo

8. Nanocompositi polimerici a base di CB

8.1 Discussione dei risultati ottenuti

In figura 8.1 sono riportati gli spettri Raman collezionati sui CB trattati a diversi tempi di sonicazione. Rispetto ai CNTs, che siano “sonicati 1” o “sonicati 2” in questo caso non si ha una significativa variazione dell'intensità né della *G-band* né tanto meno della *D-band*; ciò è indice del fatto che, probabilmente, il trattamento effettuato non ha effetti consistenti sui carbon black essendo la loro struttura già amorfa in partenza, pertanto al contrario delle nostre aspettative, non si ha un incremento notevole del contenuto di difetti presenti sulla superficie delle nanoparticelle carboniose.

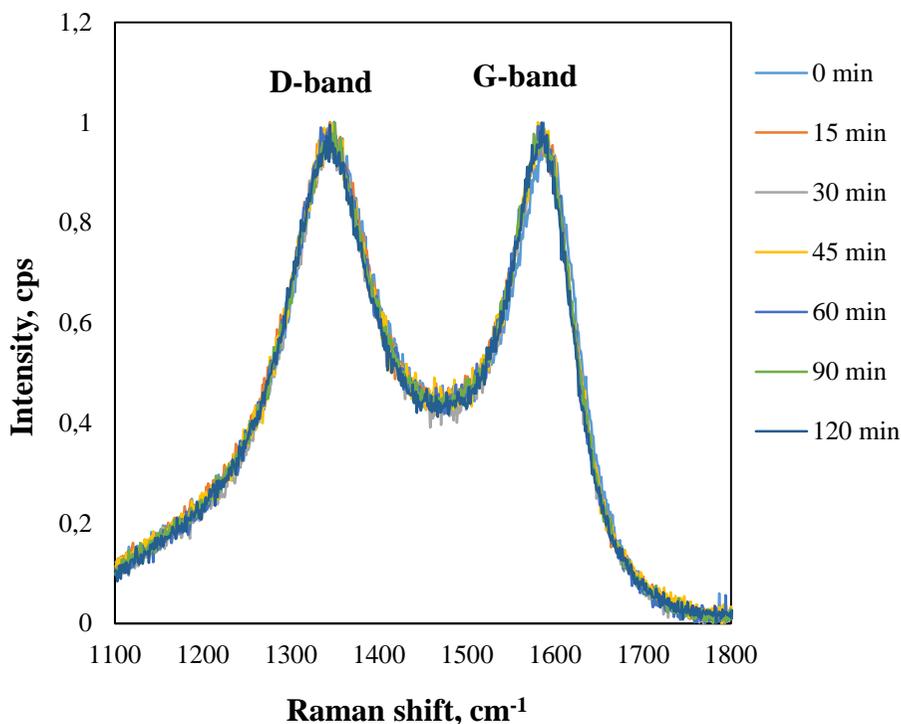


Fig. 8.1 Spettri Raman per tutti i campioni analizzati contenenti carbon black

Quanto detto è stato inoltre qualitativamente confermato valutando l'*ID/IG Ratio* riportato in Figura 8.2; il rapporto tra le due bande non varia in modo considerevole, anzi può essere considerato pressoché costante, quindi, il trattamento ultra-sonico, in realtà, non apporta modifiche significative valutabili mediante analisi Raman.

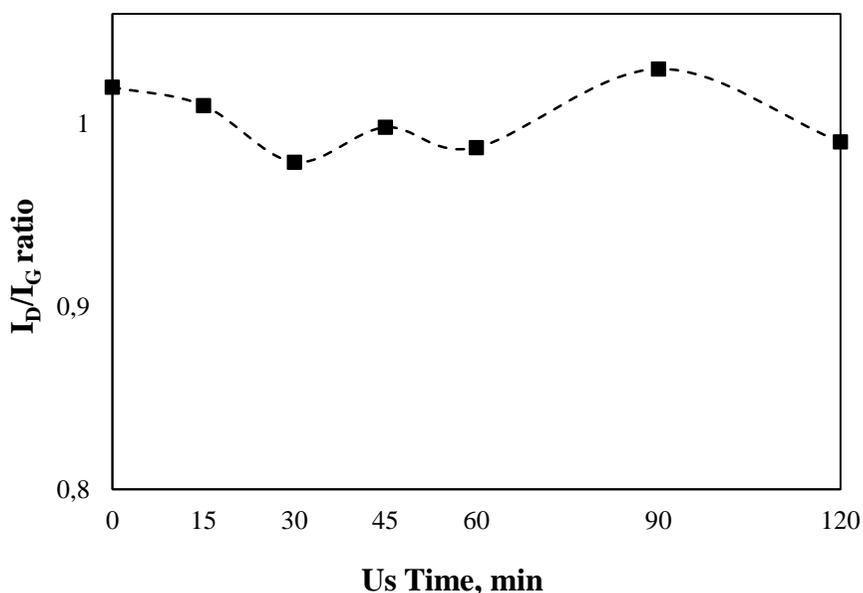


Fig. 8.2. Spettri Raman per i CB sottoposti a tempi diversi di ultra-sonicazione

Al fine di valutare se i difetti apportati sulla superficie delle nanocariche abbiano proprietà *radical scavenger*, è stato valutato il comportamento che la nanocarica assume in presenza di radicali liberi ($\bullet\text{OH}$), ricorrendo all'analisi DPPH. I test DPPH sono stati effettuati per diversi tempi di reazione, in particolar modo si è scelto di investigare tempi di reazione pari a 10 ore e, per 240 ore.

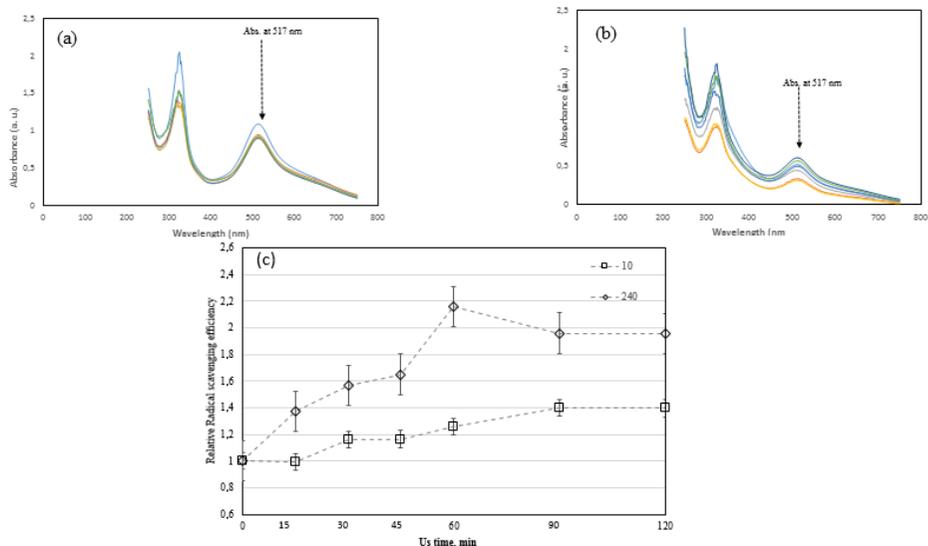


Fig. 8.3 Spettri UV-VIS DPPH/MeOH contenenti CB a differenti tempi di reazione: (a) 10h, (b) 240h (c) efficienze di scavenging a differenti tempi di sonicazione

Sono state preparate e analizzate mediante spettrometria UV/Vis soluzioni di metanolo e CB-sonicati/DPPH. Gli spettri collezionati dopo 10 ore, e 240 ore di reazione vengono riportati in figura 8.3 (a-b); l'intensità del picco caratteristico a 517 nm diminuisce in presenza dei CB. Volendo anche in questo caso quantificare l'influenza del tempo del trattamento sonicatorio sulle proprietà *scavenger*, sono state calcolate e tracciate le efficienze di *scavenging* in funzione del tempo, mostrate in Figura 8.3 (c).

Al fine di monitorare l'effetto che il trattamento ultrasonico ha avuto sulla dimensione del CB, sono state condotte misure "Dynamic Light Scattering (DLS) tests.

In figura 8.4 vengono riportate le funzioni di distribuzione dei diametri idrodinamici medi per tutte le nanocariche analizzate, ovvero per i CB non trattati e per i CB sottoposti a sonicazione per intervalli di tempi differenti.

A differenza dei nanotubi di carbonio, si registrano effetti consistenti soltanto per tempi di sonicazione più lunghi, infatti, soltanto le nanocariche sottoposte a tempi di sonicazione pari a 90 e 120 min presentano una riduzione significativo dei diametri

idrodinamici. In figura 8.5 viene riportato il diametro medio idrodinamico in funzione del tempo di trattamento ultrasonico.

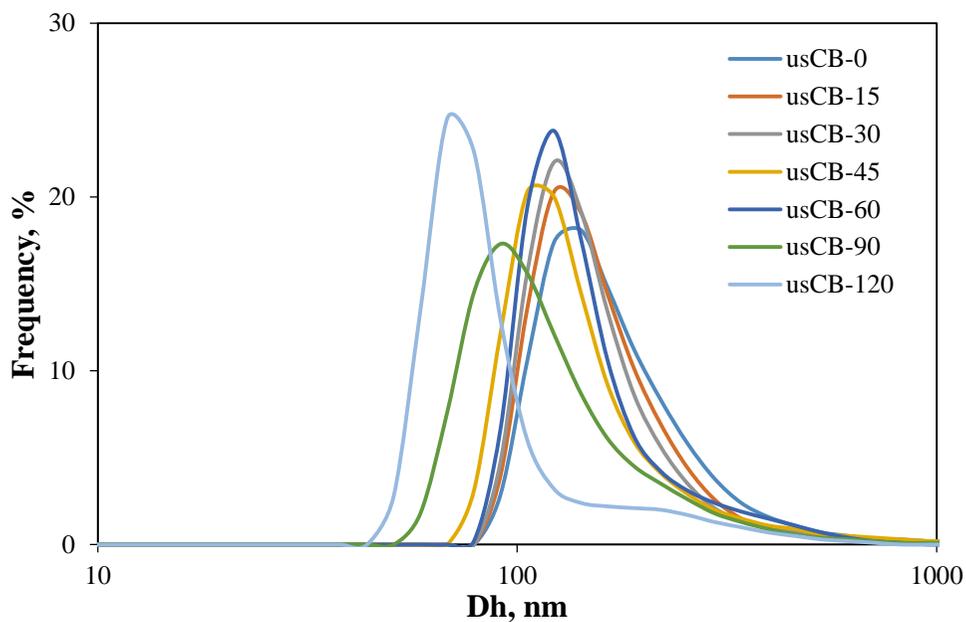


Fig. 8.4 Distribuzione del diametro idrodinamico medio per tutti i campioni analizzati

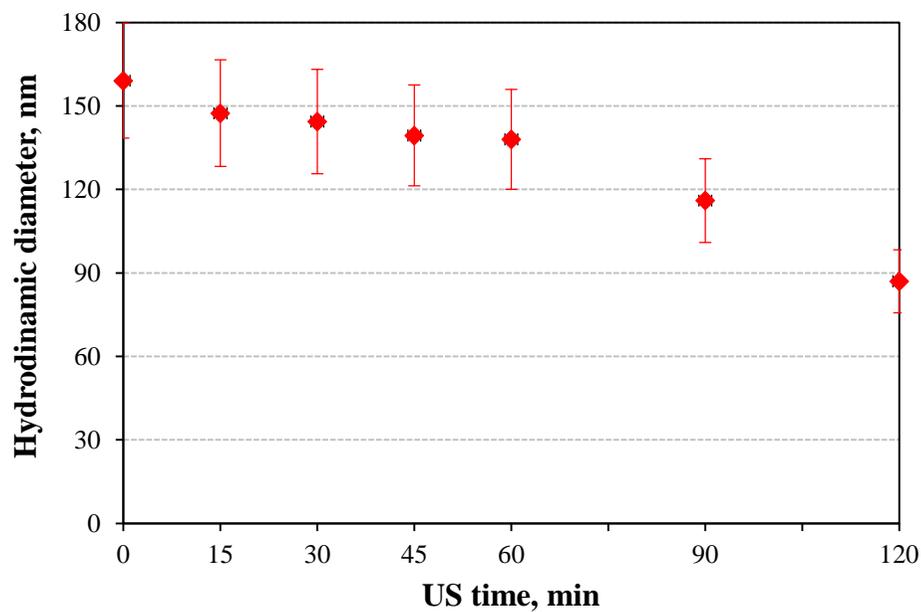


Fig. 8.5 Andamento del diametro idrodinamico in funzione del tempo di sonicazione

Prima del trattamento ultrasonico, i CB mostrano una distribuzione dei diametri idrodinamici compresi nell'intervallo tra 130 e 180 nm, centrati a circa 160 nm. Dopo 15 minuti di trattamento si registra una lieve diminuzione del diametro, e tale andamento continua fino a 60 min, oltrepassati i quali si registra una diminuzione più pronunciata del diametro idrodinamico che finisce quasi col dimezzarsi per il tempo di sonicazione pari a 120 minuti.

Inoltre, in sede di laboratorio, si è assistito ad un fenomeno particolare, in cui formulando una soluzione costituita da 10 gr di acqua distillata e 0,001 gr di CB, si verifica la separazione della soluzione in due differenti frazioni: un precipitato, ed una frazione galleggiante (vedi inserto fig. 8.6). In particolare, in figura 8.6 viene mostrato come il rapporto frazione precipitata/galleggiante cresce col crescere del tempo di sonicazione fino ad un tempo di trattamento pari a 60 min, oltrepassato il quale tale rapporto rimane pressoché costante. Si è dunque indagato sulla differente capacità di intrappolare radicali liberi mediante DPPH test per le diverse frazioni, ma non è stata registrata alcuna variazione significativa di tale capacità che risulta essere pari al 22% per quanto riguarda la sospensione e 23% per il precipitato (Fig.8.6). Sulla base dei risultati ottenuti si è dunque supposto che il trattamento ultrasonico disgreghi i CB, ottenendo delle nanoparticelle aventi dimensioni inferiori rispetto ai campioni non trattati, in accordo con l'andamento del diametro idrodinamico. Inoltre, considerando anche la bassa densità apparente dei CB (c.ca 0.16 g/cm^3) è plausibile che le nanoparticelle così disgregate, in realtà si riaggreghino dando vita a delle particelle più pesanti che precipitano al fondo della soluzione; tale effetto, infatti, è più pronunciato nei campioni sonicati per tempi più lunghi.

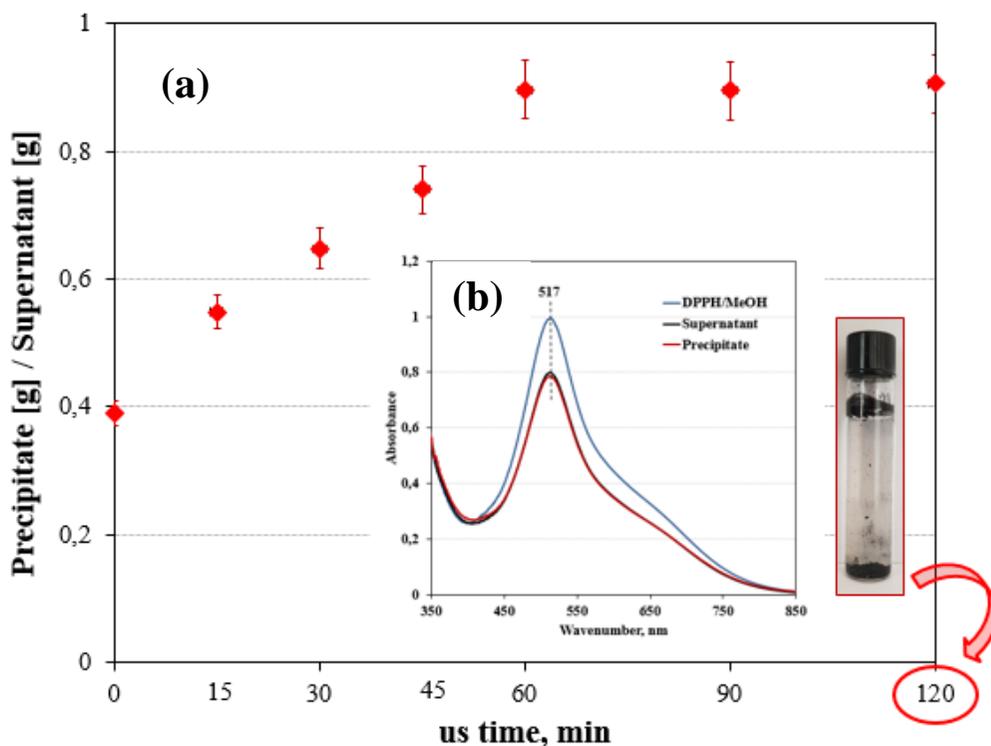


Fig. 8.6 (a) Rapporto Precipitato/galleggiante in funzione del tempo di sonicazione, (b) DPPH test sulle due frazioni

In Figura 8.7 vengono riportate le curve di viscosità complessa in funzione della frequenza, per la matrice pura e i nanocompositi formulati; anche in questo caso sono state condotte sia prove reologiche “frequency sweep”, che prove di rilassamento lineare degli sforzi (*linear stress relaxation*) al fine di valutare l’influenza che il trattamento ultrasonico ha avuto sul comportamento reologica dei nanocompositi carichi con CB.

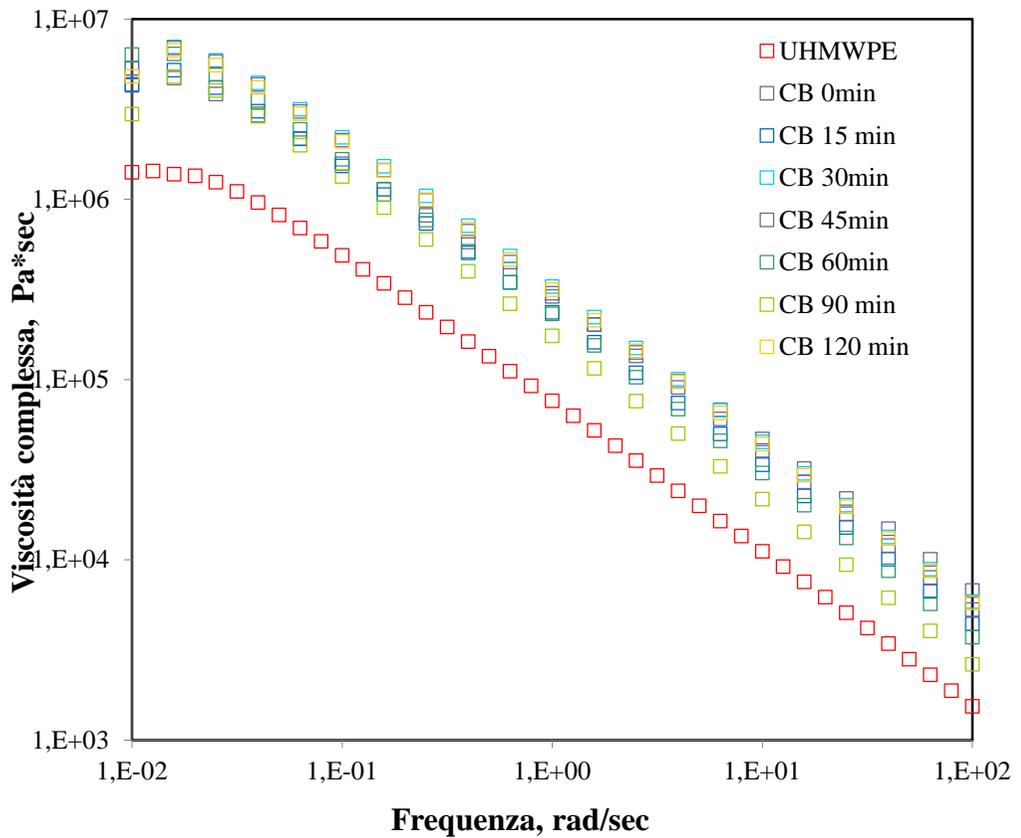


Fig.8.7. Curve di viscosità complessa per la matrice pura e i nanocompositi con CB a diversi tempi di sonicazione

Coerentemente con l'aggiunta di un *filler* i nanocompositi caricati con *carbon black* mostrano un comportamento reologico differente rispetto a quello della matrice pura; l'aggiunta dei CB comporta l'aumento della viscosità rispetto a quelli della matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze investigato. Inoltre, anche in questo caso risulta evidente come il comportamento reologico è influenzato dal trattamento di ultrasonificazione alla quale sono state sottoposte le nanocariche.

Il confronto dei moduli elastici $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ di tutti i nanocompositi con quello della matrice pura è mostrato in figura 8.8 e 8.9

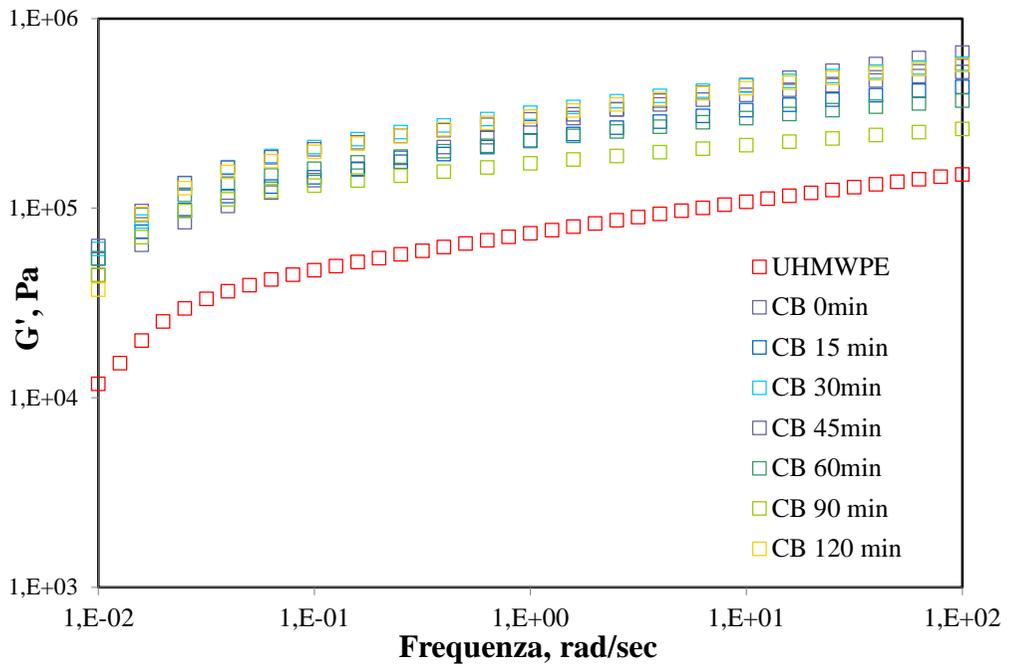


Fig. 8.8 Modulo G' in funzione della frequenza dei nanocompositi contenenti CB

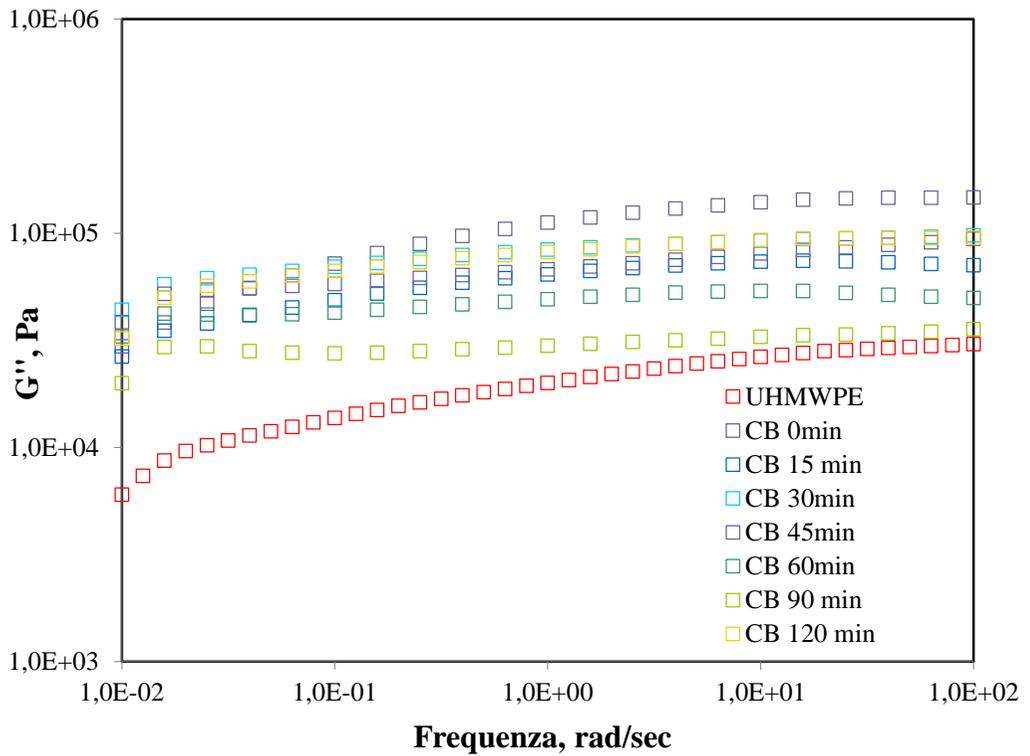


Fig. 8.9 Modulo G'' in funzione della frequenza dei nanocompositi contenenti CB

Coerentemente con l'aggiunta di un *filler* in matrice polimerica, i valori del modulo elastico G' dei nanocompositi sono più elevati, in tutto l'intervallo di frequenza investigato, rispetto a quelli relativi alla matrice pura. Tuttavia, anche con i CB, si riscontrano delle alterazioni nel comportamento a basse frequenze come mostrato nel calcolo delle pendenze in funzione della frequenza raffigurate in tabella 8.1.

<i>CAMPIONE</i>	<i>PENDENZA G'</i>	<i>PENDENZA G''</i>
UHMWPE	2,03	0,99
UHMWPE/CB 0min	0,69	0,55
UHMWPE/CB 15min	0,70	0,59
UHMWPE/CB 30min	0,72	0,60
UHMWPE/CB 45min	0,88	0,66
UHMWPE/CB 60min	0,92	0,7
UHMWPE/CB 90min	0,99	0,85
UHMWPE/CB 120min	1,99	0,95

Tab.8.1. Pendenze delle curve $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dei campioni analizzati

In tabella sono state riportate le pendenze delle curve nel campo delle basse frequenze; tutti i nanocompositi presentano un comportamento non-terminale che va via via diminuendo all'aumentare della durata del trattamento ultra-sonico a cui sono stati sottoposti i CB.

Questo comportamento tipicamente non-terminale dei nanocompositi è dovuto principalmente all'aggiunta dei CB, i quali impediscono alle catene polimeriche di rilassare velocemente e ciò comporta che il modulo di rilassamento tende ad un valore di equilibrio piuttosto che a zero.

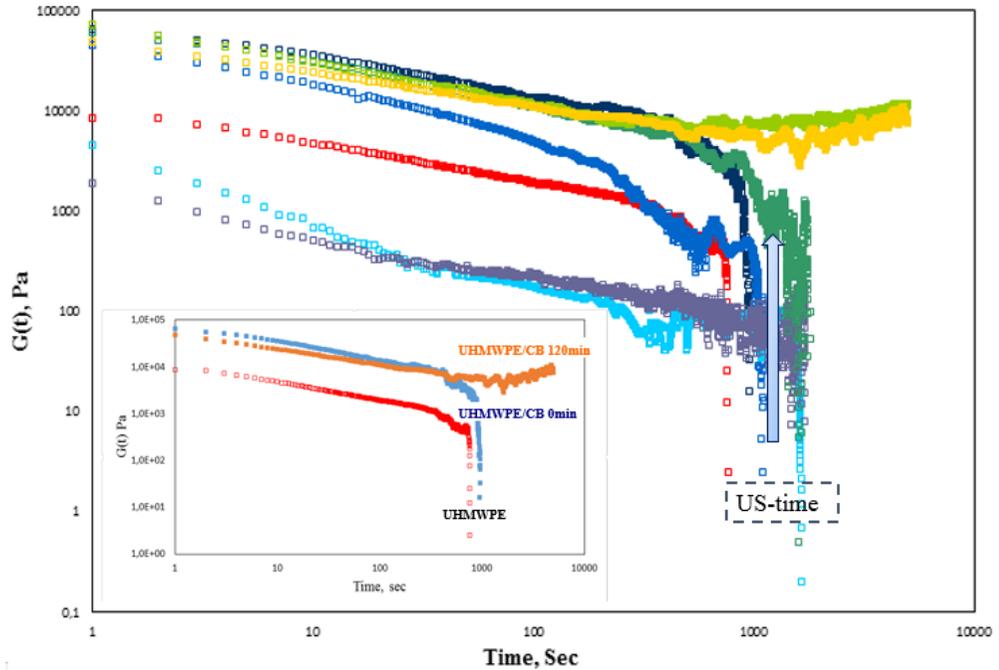


Fig.8.10. Curve di rilassamento per la matrice pura e i nanocompositi con CB sottoposti a diversi tempi di sonicazione

In figura 8.10, vengono mostrate le curve di rilassamento per i nanocompositi contenenti CB sottoposti a diversi tempi di sonicazione e per la matrice pura. In rosso la curva rappresentativa della matrice pura, il modulo di rilassamento decresce rapidamente fino ad annullarsi dopo circa 1000 secondi. L'aggiunta dei CB modifica significativamente il comportamento della matrice pura, impedendone o, più in generale, rallentandone il rilassamento; tale comportamento è chiaramente influenzato dal tempo di sonicazione. Osservando attentamente la figura in alto, il comportamento è totalmente opposto rispetto a quello ottenuto per i CNTs, che siano "SONICATI 1" o "SONICATI 2"; il campione contenente i CB sottoposti a sonicazione per tempi più lunghi, tende ad un valore di modulo $G(t)$ costante, diverso da zero, per tutto l'intervallo di tempo investigato. Probabilmente il motivo di questo comportamento è dovuto alla differente rapporto di forma che si ha tra

CNTs e CB. I nanotubi di carbonio, infatti, sono caratterizzati da un rapporto lunghezza / diametro nettamente superiore rispetto ai carbon black, la cui struttura sferulitica, è stata precedentemente descritta.

Le differenze riscontrate fra i diversi nanocompositi sicuramente sono influenzate dal trattamento ultrasonico che ha danneggiato la struttura delle nanoparticelle; certamente in questo caso, essendo la struttura già amorfa in partenza, non è facile prevedere l'effetto che tale trattamento ha avuto sulle nanoparticelle sonicate, ma i dati ottenuti confermano che una modifica c'è stata e, probabilmente coincide con un aumento del grado di disordine che è proprio del *carbon black*. Questi risultati confermano l'ipotesi secondo il quale i CB trattati per tempi maggiori, sono contraddistinti da una struttura maggiormente disordinata e amorfa, riescono dunque a disperdersi meglio all'interno di una matrice polimerica riuscendo a formare di una rete semi-3D che impedisce alle macromolecole di rilassare completamente gli sforzi.

Comportamento completamente differente si ha per i nanocompositi contenenti i CB trattati per tempi inferiori che, invece, sono caratterizzati da un modulo di rilassamento che riporta valori tendenti a zero seppur per tempi maggiori rispetto alla matrice pura; comportamento tipicamente terminale.

Al fine di valutare l'efficacia che il trattamento ultra-sonico ha sulla stabilità termo-ossidativa della matrice polimerica, i campioni sono stati sottoposti a trattamento termico all'interno di una stufa ventilata alla temperatura costante di 100°C; ad intervalli di tempo regolari e, per l'esattezza ogni 24 h, sono stati collezionati gli spettri FT-IR così da valutare l'evoluzione dei prodotti di degradazione riportati in figura 8.11. Nello specifico è stato determinato il *Carbonil Index* di tutti i nanocompositi formulati calcolato come il rapporto tra l'area sottesa al picco al 1718 cm^{-1} tipico dei prodotti di ossidazione dell'UHMWPE, quali acidi carbossilici, ed un picco caratteristico di riferimento (figura 8.12).

Indipendentemente dal tempo di trattamento ultrasonico, l'aggiunta delle nanoparticelle, ha incrementato notevolmente la resistenza del nanocomposito, ritardando l'insorgenza dei fenomeni degradativi, e dunque incrementandone la durabilità. Si ha anche una variazione delle pendenze delle curve; in particolar

modo, mentre la termo-ossidazione della matrice pura inizia già dalle prime ore, portando rapidamente all'infragilimento del materiale, tanto che oltrepassate le 120 ore non è stato più possibile collezionare altri spettri, per gli altri nanocompositi si ha non solo un ritardo nell'inizio dei fenomeni degradativi, ma la termo-ossidazione procede con cinetiche ridotte. A tal proposito, in Fig. 8.13 viene riportato il tempo di induzione in funzione del tempo di sonicazione; confrontando i dati ottenuti per la matrice pura e per i nanocompositi analizzati, infatti, si ha un tempo di induzione pari a circa 25 ore per la matrice pura, 270 ore per i campioni non sonicati e, vengono superate le 600 ore per i campioni sottoposti a sonicazione per il tempo maggiore.

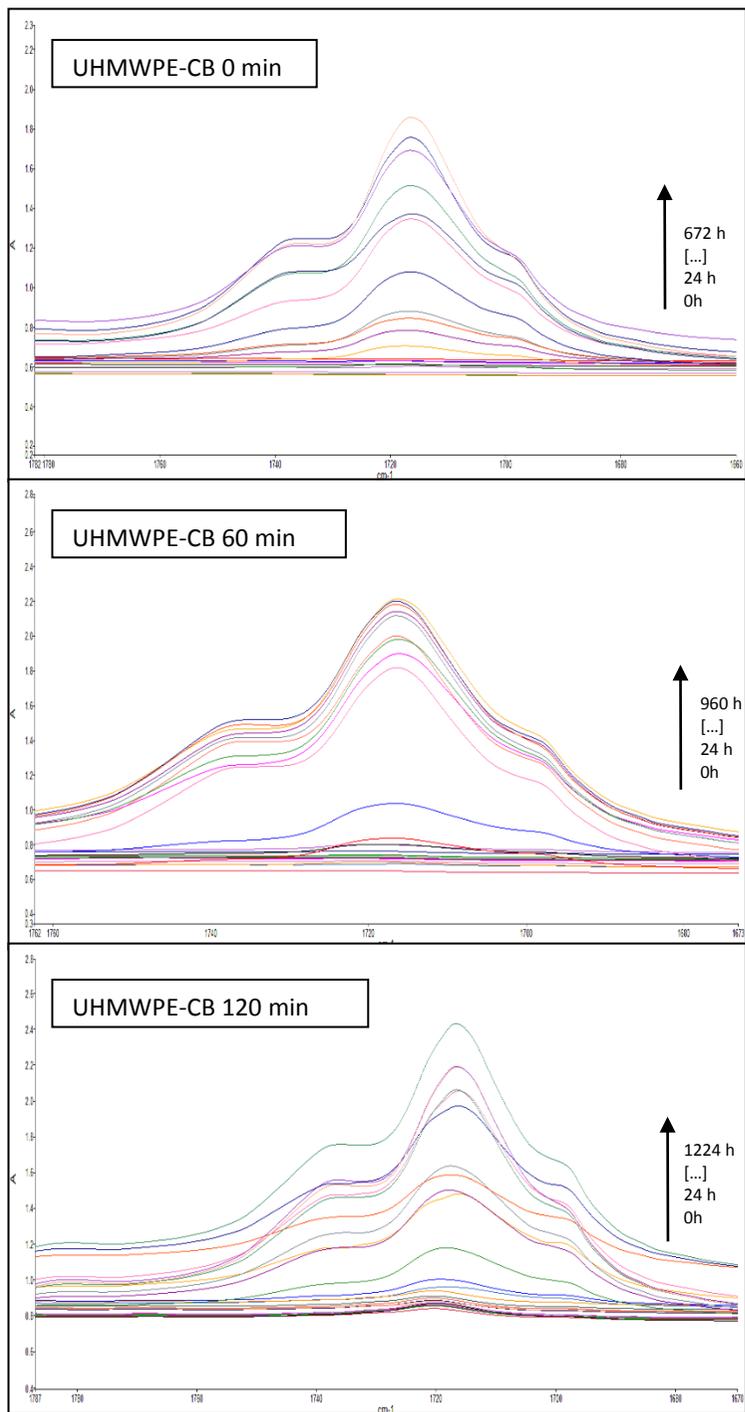


Fig. 8.11 Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per i compositi formulati

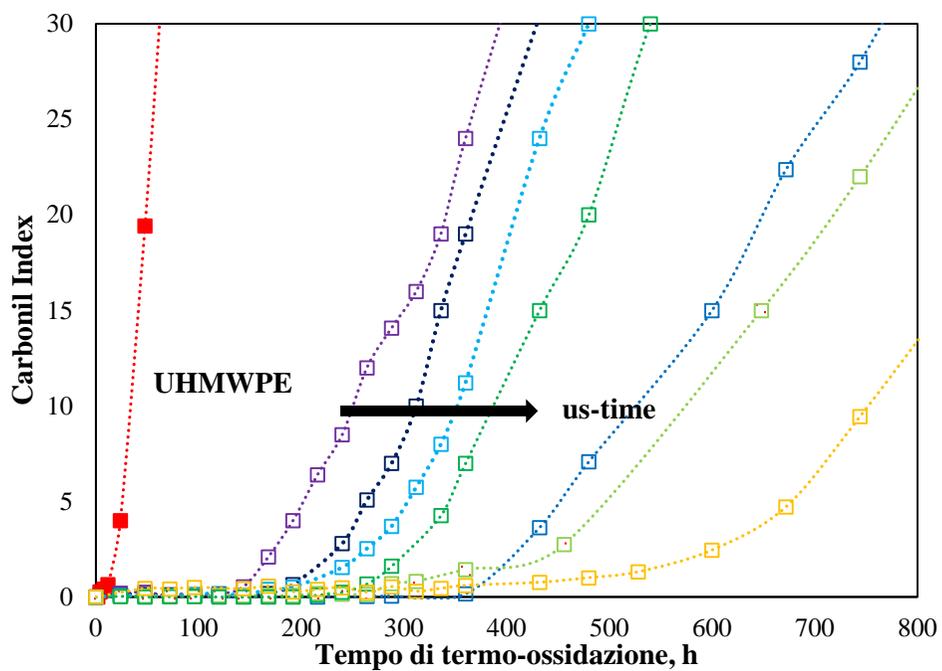


Fig.8.12 andamento Carbonil Index in funzione del tempo di termo-ossidazione per i diversi campioni trattati

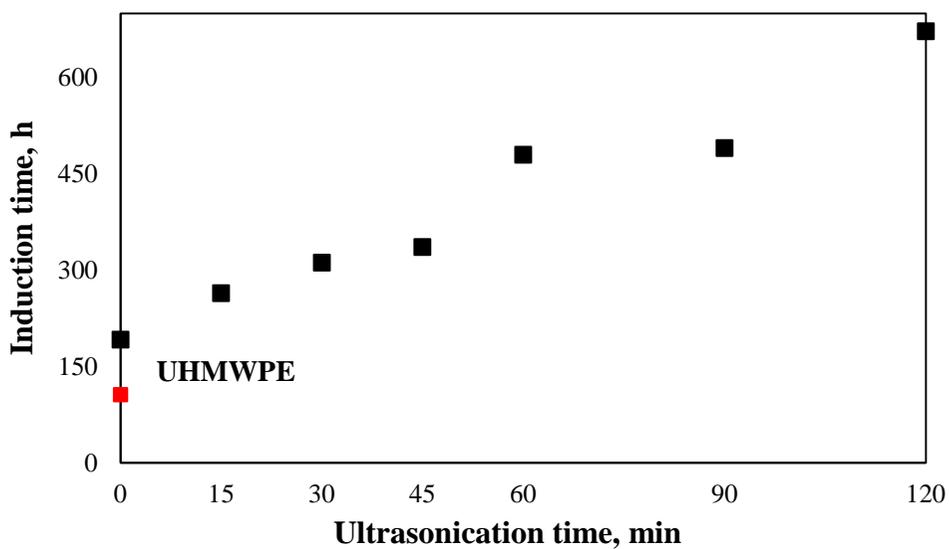


Fig. 8.13 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno termo-ossidativo

Per cui il trattamento preliminare alla quale è stata sottoposta la nanocarica ha certamente influenzato le proprietà antiossidanti del *filler* stesso, e così come ci si aspettava, anche per il *carbon black* le proprietà antiossidanti crescono al crescere del tempo di sonicazione.

I campioni, sotto forma di film sottili sono stati posti nel Q-UV panel alla temperatura di 55°C, sotto irraggiamento continuo, al fine di valutarne la resistenza alla foto-ossidazione.

Nello specifico, lo studio del comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e di tutti i compositi formulati è stato effettuato mediante un'attenta analisi ed elaborazione degli spettri FT-IR (figura 8.14), infatti, tali spettri, sono stati collezionati ad intervalli regolari durante tutto il trattamento di invecchiamento accelerato. L'avanzamento della degradazione foto-ossidativa di tutti i compositi formulati è stato monitorato seguendo l'andamento del picco a 1718 cm^{-1} tipico dei prodotti di ossidazione dell'UHMWPE, quali acidi carbossilici. Dal rapporto fra l'area sottesa a questo picco e quella sottesa ad un picco caratteristico di riferimento è stato determinato il *Carbonil Index*, il cui andamento in funzione del tempo di foto-ossidazione è riportato in figura 8.15.

Anche in questo caso, l'aggiunta del filler ha migliorato la resistenza alla foto-ossidazione. La presenza dei CB, infatti, rallenta la formazione di specie ossidate, poiché riescono a ritardare la propagazione della cascata ossidativa, essendo molto reattivi nei confronti dei macroradicali formati in fase degradativa; tale reattività è fortemente influenzata dal trattamento ultrasonico. In particolar modo, sebbene i valori del tempo di induzione (figura 8.16) siano inferiori rispetto a quelli registrati per i CNTs, anche in questo caso si ha un notevole ritardo dei fenomeni degradativi, tale comportamento risulta più accentuato per i campioni sottoposti a trattamenti più lunghi, infatti per il campione UHMWPE-CB 120 min si raggiunge un tempo di induzione maggiore di 600 ore.

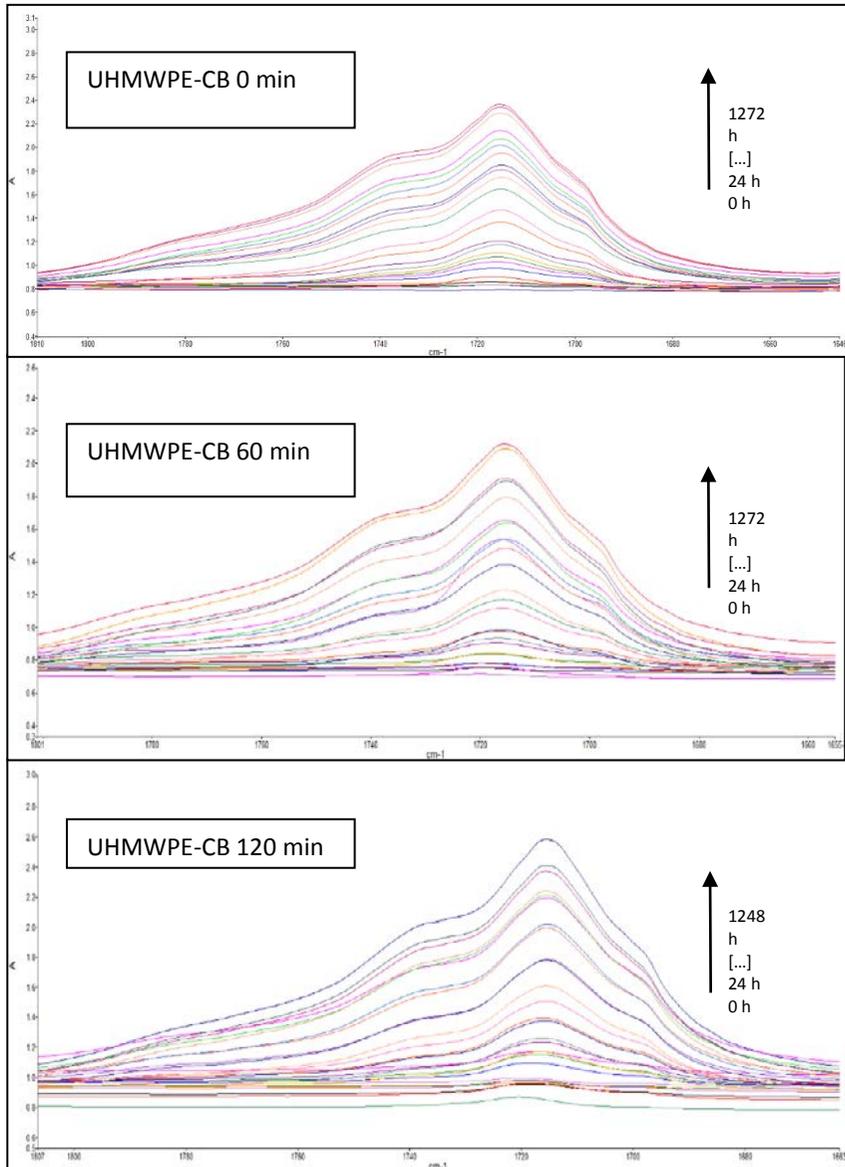


Fig. 8.14 Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento foto-ossidativo per i compositi formulati

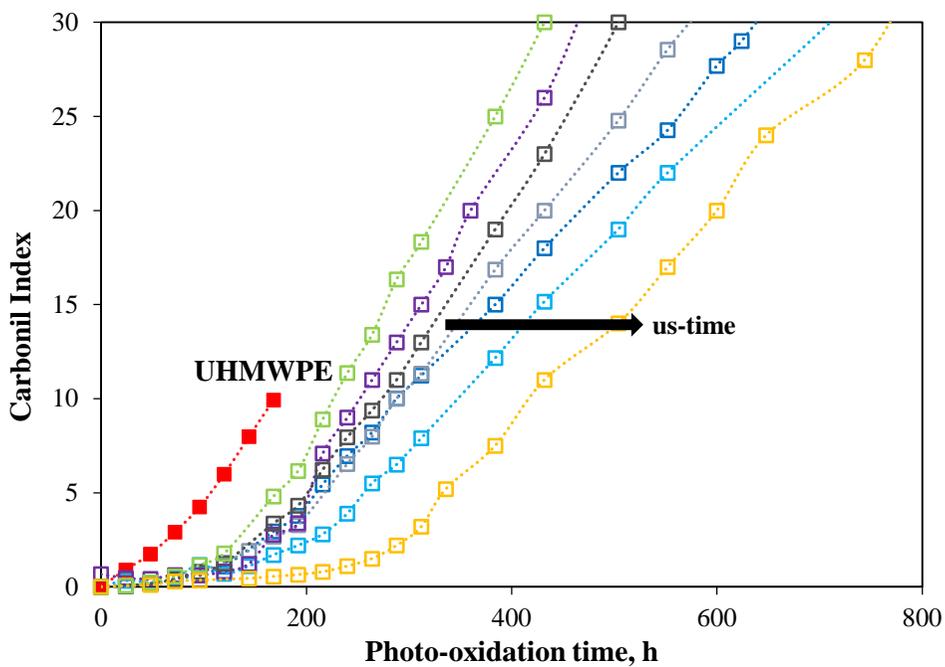


Fig. 8.15 andamento Carbonil Index in funzione del tempo di foto-ossidazione per i diversi campioni trattati

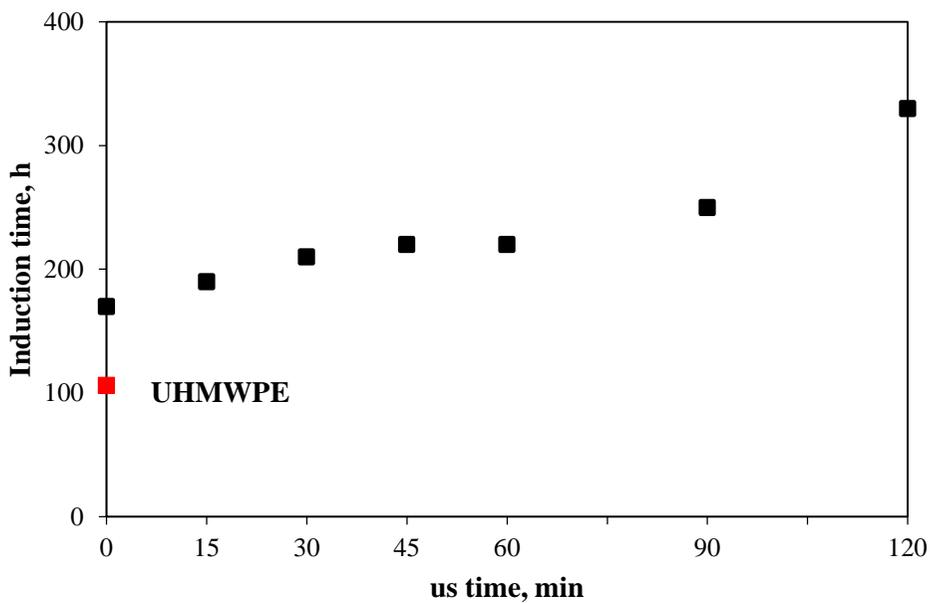


Fig. 8.16 Tempo di induzione per l'UHMWPE puro e per i campioni a diversi tempi di sonicazione per il fenomeno foto-ossidativo

References

- [1] D'Anna, F.; Vitale, P.; Marullo, S.; Noto, R. *Langmuir* **2012**, *28*, 10849.
- [2] Shieh YT, Wang WW. Radical scavenging efficiencies of modified and microwave-treated multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 2014; 79: 354 - 62.
- [3] Zhang X, Liu M, Zhang X, Deng F, Zhou C, Hui J et al. Interaction of tannic acid with carbon nanotubes: enhancement of dispersibility and biocompatibility. *Toxicol Res* 2015; 4: 160 - 8
- [4] Fenoglio I, Tomatis M, Lison D, Muller J, Fonseca A, Nagy JB et al. Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity? *Free Radical Bio Med* 2006; 40: 1227 - 33.
- [5] Martinez A, Galano A. Free Radical Scavenging Activity of Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes with Different Structures through Electron Transfer Reactions. *J Phys Chem C* 2010;114:8184–8191.
- [6] Galano, A. Carbon nanotubes as free-radical scavengers. *J Phys Chem C* 2008;112:8922-7
- [7] Ying Y, Saini RK, Liang F, Sadana AK, Billups WE. Functionalization of Carbon Nanotubes by Free Radicals. *Organic Lett* 2003;5:1471-1473.
- [8] N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, R. Teresi, B. Megna, C. Gambarotti, S. Marullo, F. D'Anna Tunable radical scavenging activity of carbon nanotubes through sonication *Carbon*, 107 (2016), 240-247 DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.070
- [9] Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Parisi, F. Hydrophobically Modified Halloysite Nanotubes as Reverse Micelles for Water-in-Oil Emulsion. *Langmuir* 2015, 31, 7472-7478, 10.1021/acs.langmuir.5b01181
- [10] Hesse, W. Diffusion Coefficients in Colloidal and Polymeric Solutions. In *Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions*; Degiorgio, V., Corti, M., Giglio, M., Eds.; Plenum Press: New York, USA, 1980; p 31, 978-1-4615-9187-0.
- [11] Matsuoka, K.; Yonekawa, A.; Ishii, M.; Honda, C.; Endo, K.; Moroi, Y.; Abe, Y.; Tamura, T. Micellar size, shape and counterion binding of N-(1,1Dihydroperfluoroalkyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride in aqueous solutions. *Colloid Polym Sci* 2006, 285, 323-330, 10.1007/s00396-006-1574-8.
- [12] Rossella Arrigo, R.Teresi, Cristian Gambarotti , Filippo Parisi , Giuseppe Lazzara, Nadka Tzankova Dintcheva; Sonication-induced modification of Carbon Nanotubes: effect on the rheological and thermo-3 oxidative behaviour of polymer-based 4 nanocomposites *Materials (Basel)*. 2018 Mar 5;11(3). pii: E383. doi: 10.3390/ma11030383.
- [13] Uddin, N.M.; Capaldi, F.M.; Farouk, B. Molecular dynamics simulations of carbon nanotube dispersions in water: Effects of nanotube length, diameter, chirality and surfactant structures. *Comput Mat Sci* 2012, 53, 133-144, 10.1016/j.commatsci.2011.07.041
- [14] Menzer, K.; Krause, B.; Boldt, R.; Kretzschmar, B.; Weidisch, R.; Pötschke, P. Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites. *Compos Sci Technol* 2011, 71, 1936-1943, 10.1016/j.compscitech.2011.09.009
- [15] Rizzo, C.; D'Anna, F.; Noto, R.; Zhang, M.; Weiss, R. G. *Chemistry – A European Journal* 2016, 22, 11269

Conclusioni

Al fine di incrementare l'attività antiossidante delle nanoparticelle carboniose, sono stati formulati nanocompositi a base di UHMWPE/CNTs-CB in cui, le nanocariche sono state sottoposte a trattamento ultrasonico per intervalli di tempi differenti. Lo scopo è stato quello di indagare gli effetti che la modifica superficiale indotta sulle nanocariche ha sulla stabilità termo- e foto-ossidativa e, dunque, sulla durabilità.

In particolar modo, le nanoparticelle carboniose, quali nanotubi di carbonio e carbon black, sono in grado di esplicare notevoli proprietà antiossidanti, ritardando la degradazione delle matrici polimeriche in cui essi si trovano dispersi, portando all'ottenimento di nanocompositi con una maggiore resistenza termo- e foto-ossidativa ed una più elevata durabilità rispetto a quelle mostrate dalle matrici pure. Nello specifico, tale azione antiossidante viene esplicata mediante un meccanismo di “*radical scavenger*”, in cui le nanoparticelle agiscono da vere e proprie trappole di radicali riuscendo a spegnere i radicali formati in seno al polimero a seguito dei fenomeni degradativi e, bloccando, in questo modo, la propagazione della cascata ossidativa. Tali proprietà anti-ossidanti vengono indotte dalla presenza di difetti superficiali che, fungendo da stati delocalizzati “*acceptor like*”, sono i responsabili dell'attività di “*radical scavenging*” mostrata dai CNTs.

A tal fine i CNTs sono stati sottoposti a due trattamenti ultrasonici differenti, allo scopo di controllare la concentrazione di difetti strutturali presenti sulla superficie delle nanoparticelle carboniose, per ottenere *nanofillers* con attività “*radical scavenger*” controllata.

Il comportamento della nanocarica sonicata con la prima tecnica, ovvero i “SONICATI 1”, in presenza di radicali liberi, è stata investigata attraverso test DPPH e spettroscopia ESR; i risultati ottenuti mostrano come l'efficienza “*radical scavenger*” dei CNTs, dipenda fortemente dal contenuto di difetti superficiali indotti dal trattamento al quale è stata sottoposta la nanocarica. In particolar modo, si è

messo in evidenza come tale efficienza cresca al crescere del tempo di sonicazione, a dimostrazione che ad aumentare sia anche la concentrazione di difetti superficiali. Il trattamento di sonicazione, inoltre, influenza fortemente il comportamento reologico dei nanocompositi contenenti i CNTs, poiché la riduzione dell'*aspect ratio* delle nanoparticelle contrasta la formazione di una rete di percolazione all'interno della matrice polimerica; di conseguenza, il comportamento reologico dei nanocompositi contenenti i nanotubi di carbonio sonicati per tempi lunghi, è prossimo a quello della matrice pura. Infatti, mediante *Dynamic light scattering*, è stata valutata la riduzione del diametro idrodinamico dei nanotubi di carbonio sottoposti a sonicazione; già dopo 15 minuti di trattamento si ha una netta diminuzione del diametro che diviene circa la metà rispetto a quello iniziale, continuando a diminuire progressivamente con il tempo di sonicazione. La riduzione dell'*aspect ratio* nei CNTs sonicati, influenza notevolmente anche la resistenza termo- e foto- ossidativa dei nanocompositi a matrice polimerica, mostrando che è possibile modulare efficacemente le proprietà *radical scavenger* dei CNTs, controllando opportunamente la formazione dei difetti superficiali, per mezzo del trattamento ad ultrasuoni; infatti, sottoponendo i CNTs a diversi tempi di sonicazione e disperdendoli in matrice polimerica, sono stati ottenuti dei nanocompositi in cui la resistenza alla termo- e foto- ossidazione ha un andamento crescente con i tempi di sonicazione. Controllando opportunamente il tempo di sonicazione è possibile, quindi, progettare la durabilità del nanocomposito.

Al fine di valutare l'effetto che la dispersione del filler ultrasonico ha su una matrice "soft", si è scelto di investigare il comportamento reologico di uno ionogel caricato con CNTs sonicato per tempi differenti; tra le nanoparticelle trattate, in questo lavoro di dottorato, sono stati scelti solo i "SONICATI 1" come filler rappresentativi.

L'analisi reologica, infatti, è un'indagine che consente di determinare la "forza" di questa nuova classe di nanocompositi. I risultati ottenuti hanno dimostrato come l'aggiunta della nanocarica, indipendentemente dal tempo di sonicazione, apporti un incremento delle proprietà meccaniche, consentendo di ottenere un nanocomposito sicuramente più resistente rispetto al gel puro. Inoltre, il trattamento ultrasonico

consente una migliore dispersione della nanocarica all'interno di una matrice soft, apportando un incremento di circa due ordini di grandezza della viscosità complessa rispetto al gel puro.

Il comportamento della nanocarica "SONICATI 2" in presenza di radicali liberi, è stata investigata mediante test DPPH; i risultati ottenuti confermano quanto ci si aspettava, ovvero, anche per questo sistema analizzato, l'efficienza "*radical scavenger*" dei CNTs, dipende fortemente dal contenuto di difetti superficiali indotti dal trattamento al quale è stata sottoposta la nanocarica. In particolar modo tale efficienza cresce al crescere del tempo di sonicazione, a dimostrazione che ad aumentare è ancora una volta la concentrazione di difetti superficiali.

Lo studio del comportamento reologico dei nanocompositi formulati con CNTs sonicati per tempi differenti ha rivelato come quest'ultimo è fortemente influenzato dal trattamento di sonicazione così come per il sistema precedentemente discusso. Più nel dettaglio, l'aggiunta dei CNTs comporta un aumento dei valori di viscosità complessa rispetto a quelli della matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze studiato. Il diverso trattamento sonico, dunque, influenza il comportamento reologico dei nanocompositi formulati, anche se non in modo particolarmente significativo.

L'aggiunta dei nanotubi di carbonio, ancora una volta ritarda il propagarsi dei fenomeni termo- e foto- ossidativi, portando all'ottenimento di nanocompositi contraddistinti da una maggiore durabilità finale. Infatti, i risultati ottenuti mostrano come i CNTs, indipendentemente dal tempo di sonicazione proteggono la matrice dai fenomeni degradativi, esplicando un'azione antiossidante amplificata dal trattamento ultrasonico che, anche in questo caso, contribuisce all'incremento del comportamento *radical scavenger* già intrinseco nella nanocarica.

Gli ottimi risultati ottenuti con i nanotubi di carbonio hanno fatto sì che l'attenzione si spostasse su un altro *filler* nanometrico, ovvero sul carbon black; il CB, infatti, è una valida alternativa, in quanto è un materiale economico, facilmente reperibile, costituito da particelle con una microstruttura quasi-grafitica.

Per questa nanocarica, contrariamente alle aspettative, l'analisi Raman non ha rilevato alcuna variazione significativa.

Al fine di valutare il comportamento della nanocarica in presenza di radicali liberi, anche in questo caso sono stati effettuati test DPPH per tempi di reazione differenti; i risultati ottenuti confermano, in realtà, che una modifica c'è stata, l'efficienza “*radical scavenger*” dei CB anche in questo caso, dipende fortemente dal contenuto di difetti superficiali indotti dal trattamento al quale è stata sottoposta la nanocarica. In particolar modo tale efficienza cresce al crescere del tempo di sonicazione, a dimostrazione che ad aumentare è ancora una volta la concentrazione di difetti superficiali. Il trattamento di sonicazione, influenza fortemente il comportamento reologico dei nanocompositi formulati, l'aggiunta dei CB comporta l'aumento della viscosità rispetto a quelli della matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze investigato, inoltre, per quanto riguarda le curve di rilassamento, si osserva come il nanocomposito contenente i CB sottoposti a sonicazione per tempi più lunghi, tende ad un valore di modulo $G(t)$ costante, diverso da zero.

L'aggiunta del carbon black ultrasonificato ritarda il propagarsi dei fenomeni termo- e foto- ossidativi portando, anche in questo caso, all'ottenimento di nanocompositi contraddistinti da una modulabile durabilità finale. Le nanoparticelle di carbon black, esplicano una forte azione antiossidante che, ancora una volta, contribuisce all'incremento della durabilità dei nanocompositi a matrice poliolefinica.