

Università degli Studi di Palermo

**Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica,
Meccanica**

**NANOCOMPOSITI A BASE POLIMERICA AD
ELEVATE PRESTAZIONI:
FUNZIONALIZZAZIONE E
IMMOBILIZZAZIONE DI NANOSTRUTTURE**

PhD Thesis of **Rossella Arrigo**

SSD Ing-Ind/22

Supervisors

Prof. Nadka Tzankova Dintcheva

Prof. Francesco Paolo La Mantia

Head of PhD Board

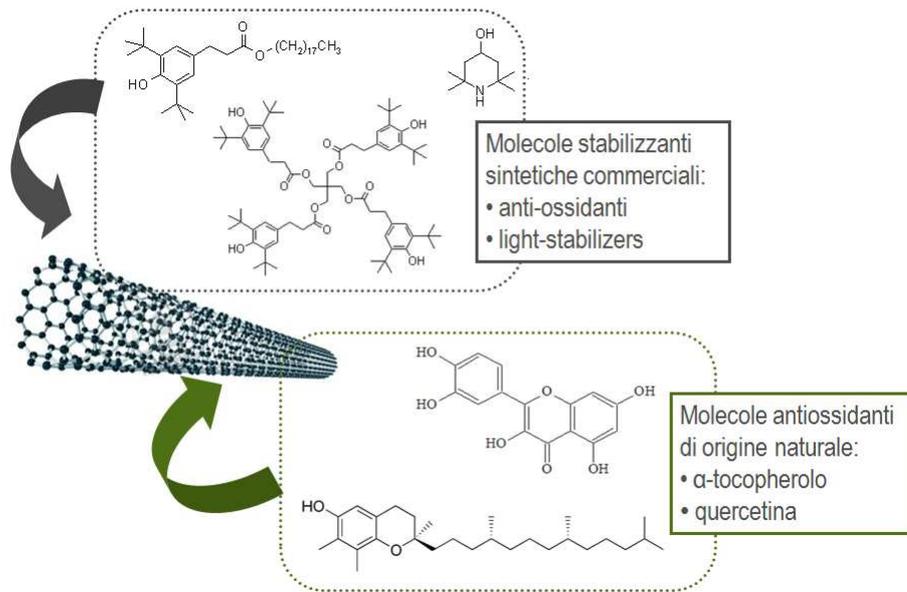
Prof. Alessandro Galia

XXIV Ciclo – 2011-2013

Introduzione e Scopo della Tesi

La formulazione di nanocompositi a matrice polimerica ha goduto nell'ultimo decennio di molto interesse sia dal mondo accademico sia da quello industriale in quanto la dispersione di nanoparticelle all'interno di materiali polimerici permette l'ottenimento di materiali con caratteristiche nettamente superiori rispetto a quelle delle matrici pure. Tali materiali presentano però degli svantaggi fra cui una più bassa stabilità a lungo termine ed una ridotta durabilità rispetto alle matrici polimeriche non additivate. Per ovviare a ciò generalmente vengono aggiunti, assieme alle nanocariche, diversi additivi quali antiossidanti, light stabilizers e vari stabilizzanti termici. In particolare, gli antiossidanti contenenti molecole di fenoli ingombrati risultano essere i più promettenti per la stabilizzazione della maggior parte delle matrici polimeriche. Tali stabilizzanti presentano però due notevoli svantaggi: una notevole tendenza alla volatilizzazione, in particolare alle tipiche temperature di lavorazione dei materiali polimerici, ed una bassa resistenza alla migrazione. Per ovviare a tali inconvenienti si è pensato di immobilizzare le molecole di stabilizzanti direttamente sulla superficie di nanotubi di carbonio a parete multipla. La combinazione complessiva di molecole di anti-ossidanti e nanotubi di carbonio offre, quindi, un percorso interessante che permette di coniugare la multifunzionalità di nanoparticelle ibride con l'ottenimento di nanocompositi polimerici termicamente stabili e ad elevata durabilità aventi un alto potenziale per applicazioni ad elevate prestazioni. Lo scopo di questa tesi di dottorato è, quindi, quello di presentare un approccio innovativo e multidisciplinare che porti alla formulazione di una nuova classe di nanocompositi a base polimerica con controllata durabilità, basso impatto ambientale e con notevoli e immediati benefici per l'industria, la società e l'ambiente. Nello specifico il lavoro di ricerca oggetto di tale tesi riguarda la formulazione di nanocompositi a base polimerica contenenti nanoparticelle ibride funzionalizzate con gruppi anti-ossidanti, sia di origine sintetica sia naturale. Tale obiettivo principale verrà raggiunto attraverso la combinazione di un processo di sintesi chimica delle nanoparticelle ibride reattive e di diverse tecnologie di lavorazione adatte alla matrice polimerica impiegata.

Dapprima l'attenzione è stata posta sulla modifica superficiale di nanotubi di carbonio già funzionalizzati, in modo da riuscire ad innestare su di essi delle molecole di stabilizzanti commercialmente disponibili. In seguito ci si è, invece, concentrati sulla immobilizzazione fisica di molecole di origine naturale recanti funzionalità antiossidanti, quali α -tocopherolo e quercetina, sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio.



Indice

Parte prima: Stato dell'arte

1. Nanocompositi a base di nanotubi di carbonio

1.1 Nanotubi di carbonio

1.1.1 Struttura dei nanotubi di carbonio

1.1.2 Difetti dei nanotubi di carbonio

1.1.3 Proprietà antiossidanti dei nanotubi di carbonio

1.1.4 Metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio

1.1.5 Metodi di purificazione e funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio

1.1.5.1 Funzionalizzazione covalente

1.1.5.2 Funzionalizzazione non covalente

1.1.6 Proprietà dei nanotubi di carbonio

1.2 Nanocompositi polimero-nanotubi di carbonio

1.2.1 Tecniche di preparazione

1.2.2 Proprietà dei nanocompositi polimero-nanotubi di carbonio

References

2. Degradazione e stabilizzazione dei materiali polimerici

2.1 Cause di degradazione dei materiali polimerici

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

2.3 Stabilizzazione dei materiali polimerici

2.4 Stabilizzanti di origine naturale

2.4.1 α -Tocopherolo

2.4.2 Quercetina

References

Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti

3. Nanocompositi a base di stabilizzanti sintetici: studio termo-ossidativo

3.1 UHMWPE/Irg1076-f-CNTs

3.1.1 Parte sperimentale

3.1.2 Risultati e Discussione

3.1.3 Conclusioni

3.2 UHMWPE/Irg1010-f-CNTs

3.2.1 Parte sperimentale

3.2.2 Risultati e Discussione

3.2.3 Conclusioni

4. Nanocompositi a base di stabilizzanti sintetici: studio foto-ossidativo

4.1 UHMWPE/Piper-f-CNTs

4.1.1 Parte sperimentale

4.1.2 Risultati e Discussione

4.1.3 Conclusioni

5. Nanocompositi a base di stabilizzanti naturali

5.1 UHMWPE/VE-f-CNTs

5.1.1 Parte sperimentale

5.1.2 Risultati e Discussione

5.1.3 Conclusioni

5.2 UHMWPE/Querc-f-CNTs

5.2.1 Parte sperimentale

5.2.2 Risultati e Discussione

5.2.3 Conclusioni

Parte prima: Stato dell'arte

1 Nanocompositi a base di nanotubi di carbonio

1.1 Nanotubi di carbonio

La storia dei nanotubi di carbonio comincia nel 1985 con la scoperta della terza forma allotropica del carbonio da parte di H. W. Kroto, della University of Sussex e R. E. Smalley della Rice University [1]. Alla nuova classe di molecole fu attribuito il nome di fullereni mentre il nome di Buckyball o Buckminster fullerene rimase ad indicare la più famosa delle geometrie dei fullereni, il C_{60} , costituito da 60 atomi di carbonio disposti a formare 20 facce esagonali e 12 pentagonali. La scoperta dei nanotubi di carbonio si deve invece a Sumio Iijima dei NEC Labs di Tsukuba in Giappone il quale, nel 1991, osservando al TEM il prodotto di una scarica ad arco mirata alla produzione di fullereni, notò la presenza di “microtubuli di carbonio grafítico” che divennero in seguito noti come nanotubi di carbonio a parete multipla o MWNT (Multi Wall carbon NanoTubes), poiché costituiti da più pareti cilindriche concentriche [2]. Due anni più tardi i nanotubi di carbonio a parete singola o SWNT (Single Wall carbon NanoTubes), furono scoperti in contemporanea dal gruppo di Iijima e da quello di Donald Bethune dell'IBM Almaden Research Center in California. Fin dalla loro scoperta i nanotubi di carbonio hanno attratto l'interesse della comunità scientifica internazionale e dell'industria a causa delle loro eccezionali proprietà elettriche, meccaniche e termiche. Queste proprietà hanno ispirato interesse per quanto riguarda l'uso dei nanotubi di carbonio come riempitivi in sistemi compositi polimerici per ottenere materiali strutturali ultraleggeri con accresciute caratteristiche elettriche, termiche ed ottiche. Tuttavia la realizzazione di nanocompositi a matrice polimerica che sfruttassero al meglio le straordinarie proprietà dei nanotubi di carbonio ha presentato fin dai primi tentativi dei problemi di non facile soluzione. Infatti, a causa della loro elevata area superficiale, si instaurano fra i nanotubi delle elevate forze di Van der Waals che fanno sì che i nanotubi tendano a formare degli agglomerati una volta che essi sono stati introdotti all'interno della matrice polimerica [3-6]. Gli agglomerati formati non solo evitano

la formazione della rete di percolazione che permetterebbe di ottenere dei compositi dotati di conducibilità elettrica, ma provocano anche un deterioramento delle proprietà meccaniche della matrice. Dunque, la dispersione dei nanotubi all'interno della matrice gioca un ruolo fondamentale nell'ottenimento di un composito avente buone proprietà meccaniche ed elettriche.

1.1.1 Struttura dei Nanotubi di Carbonio

La maniera più semplice per visualizzare la struttura dei nanotubi di carbonio è quella di pensare a piani di grafite arrotolati su loro stessi a formare una serie di cilindri coassiali perfettamente chiusi e senza giunzioni.

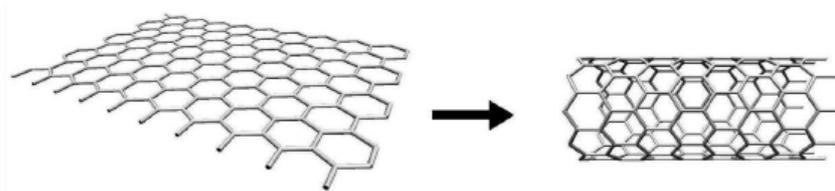


Fig.1 arrotolando un foglio di grafene si ottiene un nanotubo a parete singola (SWNT).

Il legame all'interno dei CNT è essenzialmente di tipo sp^2 , anche se, a causa della curvatura circolare, ha luogo un effetto di confinamento quantistico, con reibridazione degli orbitali σ - π e ottenimento di tre legami σ leggermente fuori dal piano; per compensazione gli orbitali π si troveranno maggiormente delocalizzati all'esterno del tubo. Il meccanismo descritto dona ai CNT maggiore resistenza meccanica, conducibilità elettrica e termica, reattività chimica e biologica, rispetto alla grafite, oltre a far sì che difetti topologici, come ettagoni e pentagoni, siano incorporati nel network esagonale, per formare CNT chiusi, piegati, di forma toroidale o ad elica; tutto ciò avviene mentre gli elettroni vengono localizzati nei pentagoni ed ettagoni, a causa della redistribuzione degli elettroni sugli orbitali π . Per convenzione un CNT che consista del solo network esagonale viene detto privo di difetti, mentre esso viene considerato difettivo se contiene anche difetti topologici, come ettagoni e pentagoni, o altri difetti di tipo chimico e strutturale.

In base al numero di cilindri presenti nella struttura è possibile distinguere tra nanotubi a parete singola (SWNTs) e a parete multipla (MWNTs).

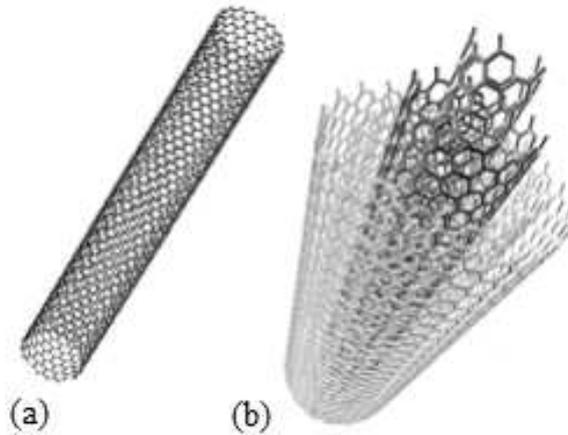


Fig.2 a) nanotubo a parete singola; (b) nanotubo a parete multipla

Un nanotubo a parete singola (SWNT) può essere descritto come un foglio di grafene arrotolato su se stesso e chiuso alle estremità da due emisferi di fullerene. Un nanotubo è generalmente caratterizzato dal diametro, dall'angolo chirale θ ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$) e dal vettore chirale C_h (Fig. 3).

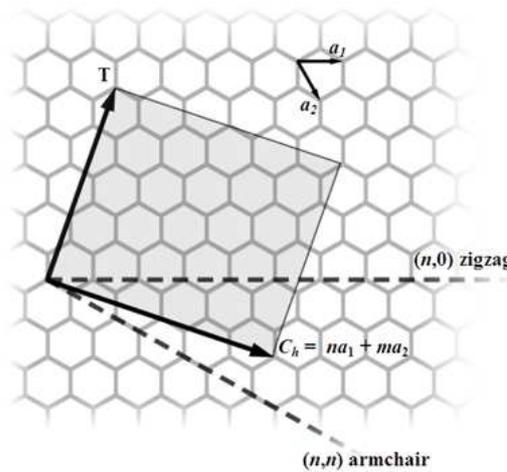


Fig.3 definizione del vettore e dell'angolo chirale di un nano tubo

L'angolo chirale θ è l'angolo compreso tra il vettore chirale C_h e la cosiddetta direzione di "zigzag" (n,0). A seconda dei valori che assumono n, m e θ si possono distinguere tre tipologie di nanotubo a parete singola (figura 4):

- $\theta = 0^\circ$ e $n = 0$ nanotubo "zigzag"
- $\theta = 30^\circ$ e $n = m$ nanotubo "poltrona"
- $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ e $n \neq m$ con $n, m \neq 0$ nanotubo "chirale"

Generalmente i SWNT si trovano riuniti in fasci (bundles), all'interno dei quali essi sono tenuti assieme da deboli legami di Van der Waals.

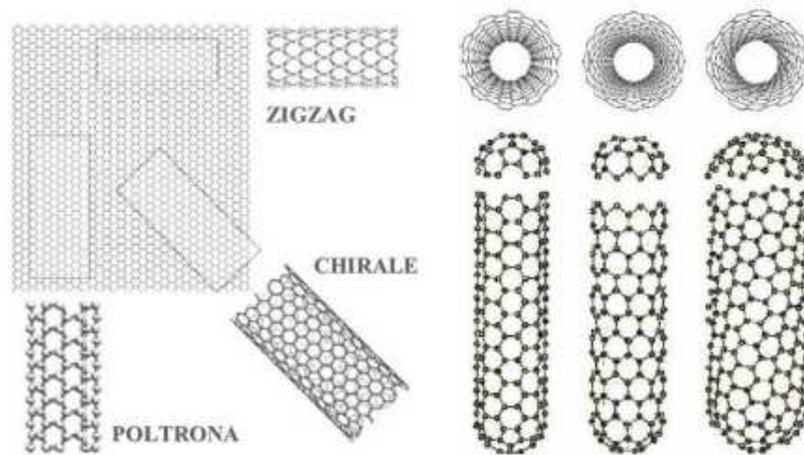


Fig.4 Differenti geometrie dei nanotubi ottenute variando i due indici chirali (n,m).

I nanotubi a pareti multiple (MWNT) sono costituiti da più fogli di grafene annidati uno dentro l'altro, a formare un insieme di cilindri coassiali (Fig. 5). Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (interazioni lip-lip) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi. Il diametro dei nanotubi a parete multipla è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino alle centinaia di nanometri.

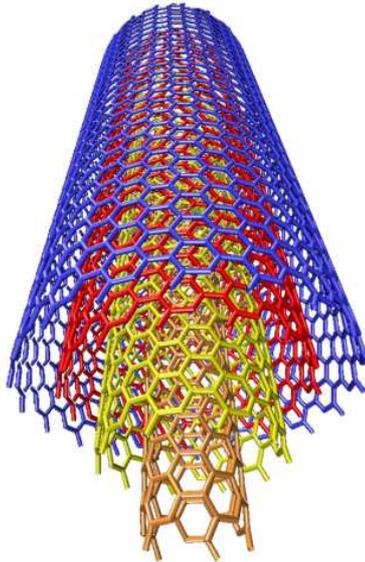


Fig.5 nanotubo di carbonio a parete multipla.

1.1.2 Difetti dei Nanotubi di Carbonio

I nanotubi di carbonio presentano principalmente tre tipi di difetti [7]:

- Difetti da legami insaturi: sono dovuti a mancati legami degli atomi di C con gli atomi circostanti e comportano la presenza di vacanze ed atomi in posizione interstiziale;

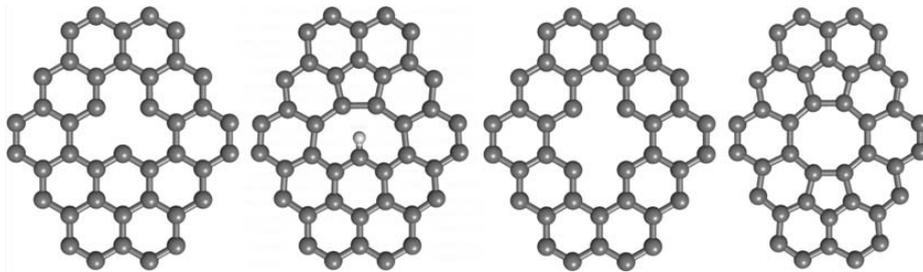


Fig.6 Difetti da legami insaturi.

- Difetti topologici: consistono soprattutto di pentagoni ed esagoni presenti nella struttura a celle esagonali propria del reticolo perfetto e possono

portare a deformazioni e variazioni di chiralità del nanotubo. In questa categoria rientrano anche i cosiddetti difetti di Stone-Wales, consistenti nella presenza di due coppie di pentagoni ed eptagoni generate da una rotazione di 90° di uno dei legami del reticolo esagonale, i quali provocano piccole variazioni locali del diametro, senza variare la chiralità;

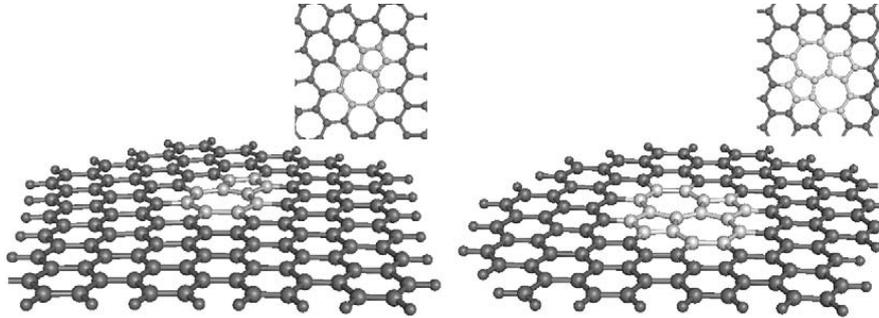


Fig.6 Difetti topologici.

- Difetti di reibridizzazione: provengono dalla presenza di una linea ibridizzata sp^3 , all'interno di un reticolo con ibridizzazione sp^2 .

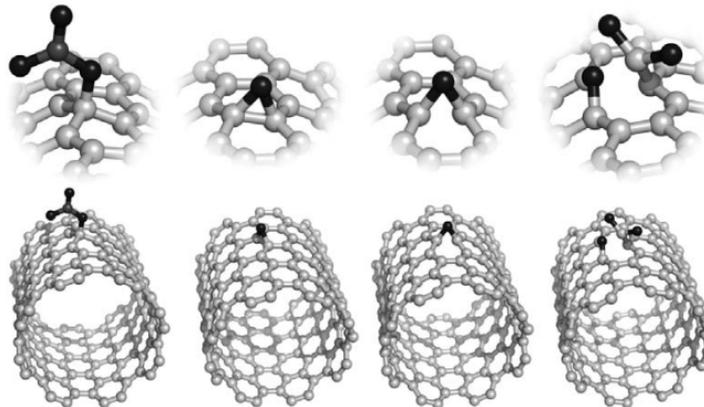


Fig.7 Difetti di reibridizzazione

I difetti nei CNT possono essere introdotti in diversi modi: ad esempio attraverso il bombardamento di ioni ad alta energia o mediante trattamenti termici ad elevate temperature; 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: ad esempio la rigidità diminuisce all'aumentare dei difetti topologici, mentre aumenta con il grado di funzionalizzazione. La generazione e crescita dei difetti possono essere osservate durante la deformazione e la frattura dei CNT. All'interno dei diversi tipi di difetti, quelli di Stone-Wales giocano un ruolo fondamentale, permettendo la riorganizzazione degli atomi su larga scala, nei network a struttura esagonale grafitea. Una volta formati, gli eptagoni e pentagoni da cui tali difetti sono costituiti, possono muoversi lungo la struttura dando vita a centri di dislocazione, sia in zone a curvatura Gaussiana positiva che negativa, 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. Nonostante la loro importanza e ai numerosi lavori teorici di cui sono stati e sono tuttora oggetto, l'identificazione sperimentale dei difetti di Stone-Wales ha fornito soltanto prove indirette. I difetti possono comparire durante la crescita e purificazione dei CNT, o in seguito, ad esempio durante la lavorazione del composito. Essi possono inoltre essere introdotti deliberatamente, mediante trattamento chimico o irraggiamento, raggiungendo la funzionalizzazione desiderata, col fine di aumentare ad esempio l'adesione tra CNT e matrice all'interno di un composito a matrice polimerica, incrementandone le caratteristiche meccaniche.

1.1.3 Proprietà antiossidanti dei nanotubi di carbonio

Alcuni studi presenti in letteratura mostrano che in nanocompositi a base polimerica, i nanotubi di carbonio sono in grado di esplicare proprietà antiossidanti, ritardando l'ossidazione e la degradazione delle matrici in cui essi si trovano dispersi [8-9]. Sicuramente, l'effetto antiossidante esplicito dai CNTs risulta essere debole se comparato con quello tipico degli antiossidanti a base fenolica, ma è di certo comparabile all'effetto dell'aggiunta di carbon black, il quale, tra l'altro, necessita di

essere presente in concentrazioni relativamente elevate per poter esplicare un'azione antiossidante apprezzabile. Studi EPR effettuati su nanotubi di carbonio mostrano che essi contengono stati localizzati *acceptor-like*, dovuti a difetti strutturali presenti sulle loro superfici. Il fatto che i CNTs posseggano tali proprietà elettroniche *acceptor-like* fa sì che tali nanoparticelle possano fungere da trappole per i macroradicali formati durante il processo degradativo della matrice polimerica. L'attività antiossidante dei nanotubi di carbonio è stata, inoltre, messa in relazione al numero delle pareti ed all'eventuale funzionalizzazione superficiale dei CNTs stessi [10]. In nanocompositi a base di polietilene ad alta densità contenenti nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNTs), a parete multipla (MWCNTs) ed a parete multipla funzionalizzati con gruppi ossidrilici (OH-MWCNTs) si è visto, tramite misure della temperatura e del tempo di induzione all'ossidazione, che l'attività antiossidante delle tre tipologie di nanoparticelle segue l'ordine: OH-MWCNTs > MWCNTs > SWCNTs. Lo stesso ordine seguono sia l'attività di radical scavenging sia la concentrazione di difetti strutturali delle nanoparticelle utilizzate calcolata attraverso analisi Raman; ciò permette quindi di mettere in diretta correlazione 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 si è detto in precedenza. La differente concentrazione di difetti presente nelle tre tipologie di CNTs può essere spiegata considerando che i difetti vengono formati durante le fasi di sintesi e accrescimento dei nanotubi. I MWCNTs, con e senza gruppi funzionali, contengono una maggiore concentrazione di difetti a causa della presenza di strati grafenici multipli e di difetti intra-parete. Inoltre, i MWCNTs funzionalizzati con gruppi ossidrilici contengono ulteriori difetti ed irregolarità strutturali formati durante la procedura di funzionalizzazione. Questo porta a supporre che al crescere del numero delle pareti e della quantità di gruppi funzionali instaurati sulla superficie dei CNTs, aumenta la concentrazione di difetti e ciò porta ad una amplificazione delle proprietà anti-ossidanti e di radical-scavenging dei nanotubi di carbonio stessi.

L'abilità dei CNTs di poter agire da trappole di radicali liberi è stata inoltre modellata utilizzando la Teoria del funzionale di densità [11-14]. Anche in questo

caso l'attività di radical-scavenging è stata messa in correlazione con il numero delle pareti dei CNTs, con la loro chiralità, con il loro diametro e con la presenza di diversi gruppi funzionali legati covalentemente sulla loro superficie esterna.

1.1.4 Metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio

Scarica ad arco. E' stato il primo metodo utilizzato per la produzione dei CNT nel 1991. Nella scarica ad arco, gli atomi di carbonio vengono fatti evaporare per mezzo di un plasma, che ha origine dalle elevate correnti che vengono fatte passare tra i due elettrodi di grafite, utilizzando come gas generalmente He o Ar. Con questa tecnica è possibile produrre CNT di elevate qualità e purezza, sia del tipo SWNT che MWNT. I MWNT possono essere ottenuti controllando le condizioni di crescita, come la pressione del gas inerte e la corrente tra gli elettrodi. Per la prima volta nel 1992, Ebbesen ed Aiayan ottennero MWNT di elevata qualità e purezza, in quantità dell'ordine dei grammi, dando grande risalto a questa tecnica di sintesi [15]. In genere i MWNT prodotti con la scarica ad arco presentano lunghezze dell'ordine della decina di μm e diametri tra i 5 e i 40 nm e si trovano legati insieme a formare bundles (fasci), grazie a forti interazioni di van der Waals: la loro forma rettilinea deriva dall'elevata cristallinità. Sulle pareti dei MWNT ottenuti con tale tecnica si trovano difetti topologici quali pentagoni ed eptagoni. I prodotti secondari sono costituiti principalmente da particelle grafite multistrato di forma poliedrica, che sono tuttavia eliminabili mediante semplice ossidazione termica (in ambiente di ossigeno), a causa della quale si ha però anche la scomparsa delle pareti esterne dei CNT. Al termine della sintesi i MWNT si trovano concentrati, sotto forma di deposito, sulla superficie dell'elettrodo di grafite, costituente il catodo. Per la crescita dei SWNT è invece necessario un catalizzatore, costituito generalmente da un metallo di transizione, come Ni, Co o Y. Il primo successo nella produzione di SWNT, mediante scarica ad arco, in quantità apprezzabili, fu riportato da Bethune et al. nel 1993 [16], utilizzando un anodo di C, contenente una piccola percentuale di Co. A differenza dei MWNT, i SWNT vengono raccolti dalle pareti interne della camera di sintesi.

Ablazione laser. E' una tecnica molto simile alla scarica ad arco, utilizzando anch'essa un bersaglio costituito da un elettrodo di grafite. Fu utilizzata per la prima volta nel 1996 dal gruppo guidato da R. Smalley [17]. Con tale tecnica si dimostrò che i CNT possono essere prodotti all'interno di un tubo orizzontale di quarzo, all'interno del quale viene fatto fluire un gas inerte a pressione controllata. In tali condizioni, mentre il tubo è riscaldato a 1200°C per mezzo di una fornace, un impulso laser colpisce un bersaglio costituito da una miscela di grafite e metalli di transizione, provocandone la sublimazione. Il gas inerte, oltre a stabilizzare la temperatura di vaporizzazione, veicola il materiale prodotto durante il processo di sintesi su di un collettore raffreddato, situato al di fuori della zona riscaldata dalla fornace. Anche con questo metodo di sintesi si ha la presenza di prodotti secondari carboniosi nel deposito ottenuto sul collettore, nonostante le percentuali di CNT ottenuti siano pari al 60-70%. Uno degli svantaggi di tale tecnica è comunque la bassa quantità di nanotubi ottenibili [18].

Deposizione chimica da fase vapore. Questa tecnica, comunemente nota con l'acronimo di CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) ha soppiantato negli ultimi anni i metodi di sintesi precedentemente utilizzati, grazie alla possibilità di produrre grandi quantità di nanotubi, nonché a quella di orientarli e ottenerli secondo geometrie predefinite. Il metodo di sintesi si basa sulla decomposizione termica di idrocarburi, in presenza di catalizzatori metallici. La CVD è una tecnica più versatile delle precedenti, grazie ad una serie di vantaggi, come ad esempio la possibilità di far crescere i CNT su un substrato che può essere, all'occorrenza, sagomato secondo geometrie specifiche che si riflettono sulla direzione di crescita. I parametri principali di questo tipo di sintesi sono la natura e le dimensioni del catalizzatore, il tipo di substrato e la sua interazione con le specie metalliche, nonché parametri fisici quali la pressione e temperatura di processo e le specie utilizzate come sorgente di carbonio (idrocarburi, alcoli, derivati organici complessi). L'apparato per la CVD può inoltre essere facilmente modificato per operare in modalità PECVD (Plasma Enhanced CVD) o mediante l'utilizzo di microonde come MWCVD (Micro Wave CVD). La presenza del catalizzatore, utilizzato per decomporre le molecole ricche di carbonio (generalmente derivanti da idrocarburi),

consente un notevole abbassamento della temperatura di processo rispetto alle tecniche precedentemente citate, con valori ben al disotto dei 1000°C, mentre la pressione può variare dai pochi Torr alla pressione atmosferica. I catalizzatori metallici utilizzati sono generalmente in forma solida, come Fe, Ni, Co, Pt, Pd, e in fase vapore, come ad esempio il ferrocene. Tra i substrati vengono invece utilizzati Silicio, silicio poroso, Allumina, Quarzo, Silice e in taluni casi anche zeoliti. In genere i MWNT vengono prodotti utilizzando come fonte di carbonio acetilene, etilene o metano, mentre per la sintesi dei SWNT ci si affida, oltre che ai suddetti, anche al benzene. Lo schema generale della sintesi con CVD, comprende il flusso di un idrocarburo gassoso all'interno di un tubo di quarzo, in cui è presente il catalizzatore, posizionato sul substrato, che viene riscaldato a temperature tra i 600 e i 1200 °C, provocando la decomposizione dell'idrocarburo. Come si è già detto, uno dei principali vantaggi di questo metodo è l'elevata quantità di CNT producibili, come ad esempio quelle riportate dai gruppi guidati da E. Costeau [19] e R. Smalley [20] per la produzione rispettivamente di MWNT (100g/die) e SWNT (10g/die).

1.1.5 Metodi di purificazione e funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio

Purificazione. In genere il materiale di sintesi contiene una miscela di SWNT, MWNT, carbonio amorfo e particelle metalliche di catalizzatore; il rapporto tra i costituenti varia da processo a processo e dipende dalle condizioni di crescita. I metodi di purificazione sono stati sviluppati al fine di rimuovere i componenti indesiderati, ottenendo la più alta produttività di CNT, senza danneggiarli. I metodi di purificazione comprendono l'ossidazione controllata, i trattamenti chimici, la filtrazione e altre procedure tutte con i propri vantaggi e svantaggi. Il primissimo metodo utilizzato consisteva nel bruciare il deposito "grezzo" in presenza di aria, sfruttando il fatto che i residui grafitici e amorfi sono meno resistenti dei CNT all'ossidazione. Nonostante questo metodo producesse un residuo di CNT relativamente pure, esso comportava un danneggiamento delle pareti e delle punte dei CNT, con una perdita di materiale fino al 99% [21]. Con l'utilizzo di agenti superficiali (surfactanti) e successiva filtrazione è possibile conservare una

percentuale di tubi molto maggiore. Un metodo di separazione in fase liquida di CNT e nanoparticelle è stato eseguito filtrando una dispersione colloidale stabile, costituita dal materiale carbonioso in una soluzione di acqua e agente superficiale, consentendo l'estrazione dei CNT dalla sospensione, mentre le nanoparticelle rimangono nel filtrato. Un più elevato grado di purificazione è stato raggiunto con il controllo dimensionale attraverso la flocculazione controllata della dispersione: con questo processo sono state ottenute produttività del 90%, dopo la fase di separazione finale, senza alcun danneggiamento alle pareti e punte dei CNT [22].

Funzionalizzazione. La funzionalizzazione viene utilizzata sui CNT con finalità diverse, tra le quali possiamo menzionare il miglioramento dell'adesione con la matrice nei compositi, l'utilizzo come sensori chimici e biologici e l'assorbimento di elementi specifici come l'idrogeno.

Le tipologie di funzionalizzazione si distinguono in base al tipo di legame formato tra gruppo funzionale e il nanotubo:

- *Funzionalizzazione covalente:* trattamenti che producono legami covalenti comportano la rottura di legami sulla superficie dei CNT, distruggendo il legame delocalizzato π e rompendo il legame σ , in modo da permettere l'incorporazione di altre specie chimiche sulla superficie. L'introduzione di difetti sulla superficie dei CNT può alterarne significativamente le proprietà ottiche, elettriche e meccaniche, comportando la diminuzione delle "prestazioni" dei compositi in cui siano utilizzati come filler. Il vantaggio di questo tipo di modificazione risiede nella possibilità di migliorare l'adesione tra il nanotubo e la matrice, nel materiale composito, in modo da incrementare il trasferimento degli sforzi da quest'ultima ai CNT, ottenendo in definitiva un miglioramento delle proprietà meccaniche.

- *Funzionalizzazione non-covalente:* nonostante i metodi che implicano questo tipo di modificazione superficiale non comportino la distruzione della struttura sp^2 del grafene, preservando quindi le proprietà dei CNT, lo svantaggio in questo caso consiste nelle deboli interazioni tra le molecole funzionali e i CNT che si ripercuotono sul trasferimento di sforzi suddetto, tra i CNT e l'eventuale matrice.

1.1.5.1 Funzionalizzazione covalente

Tra le funzionalizzazioni covalenti distinguiamo fra funzionalizzazione covalente delle pareti e funzionalizzazione covalente dei difetti strutturali.

Funzionalizzazione covalente delle pareti. La struttura tubolare e aromatica dei CNTs permette l'impiego di molteplici approcci sintetici, al fine di ottenere solubilizzazione in solvente organico e inserimento di gruppi funzionali ulteriormente modificabili. In particolare, negli ultimi anni, sono stati impiegati approcci basati sulle reazioni proprie dei sistemi aromatici, quali addizioni di elettrofili e di specie radicaliche, cicloaddizioni dipolari, reazioni di diazotazione. Inoltre, è possibile modificare i difetti strutturali, presenti o indotti sulle superfici dei CNTs, per ottenere modificazioni covalenti.

Alogenazione: tra le diverse reazioni di alogenazione, la strategia che ha ottenuto i risultati più interessanti è sicuramente la fluorurazione [23-25]. La reazione di fluorurazione è stata condotta su CNTs sintetizzati mediante differenti tecniche di produzione. I migliori risultati in termini di fluorurazione si ottengono a temperature comprese tra 150 e 400°C, poiché a temperature maggiori il reticolo grafatico comincia a decomporsi. I CNTs fluorurati si sono dimostrati composti versatili, dal momento che possono essere impiegati in reazioni di sostituzione nucleofila. Un'ulteriore applicazione della fluorurazione dei CNTs prevede la loro purificazione dalle specie carboniose presenti nei campioni commerciali: a seguito di sospensione in isopropanolo dei CNTs fluorurati, in presenza di idrazina, è stato possibile ottenere campioni di CNTs privi di gruppi funzionali ma dall'aumentata purezza.

Cicloaddizione: La cicloaddizione di carbeni a CNT è stata descritta per la prima volta da Haddon [26]. Il carbene viene generato in-situ utilizzando una miscela di cloroformio e idrossido di sodio oppure fenil-(bromodichlorometil)-mercurio. L'aggiunta del diclorocarbene induce alcuni cambiamenti negli spettri XPS e al lontano infrarosso; l'analisi elementare evidenzia la presenza di cloro nei campioni mentre a livelli di funzionalizzazione pari al 16% (peso/peso) di CCl₂, il 90% dell'intensità al lontano IR viene rimossa. Una semplice metodica per ottenere derivati solubili di CNTs è stata messa a punto dal gruppo di ricerca di Prato: ilidi

azometiniche, generate in-situ attraverso decomposizione termica dei corrispondenti α -aminoacidi, sono state attaccate alle superfici grafite dei CNTs attraverso cicloadizione 1,3-dipolare, formando su di esse anelli pirrolidinici opportunamente sostituiti [27-28]. Questo approccio sintetico ha permesso di ottenere una larga varietà di derivati funzionalizzati di CNTs. In particolare, i CNTs modificati con specie contenenti gruppi amminici sono stati utilizzati per l'immobilizzazione covalente di molecole con interesse biologico come aminoacidi, peptidi, acidi nucleici, oppure per la formazione di complessi basati su interazioni ioniche fornendo derivati impiegabili in campi della chimica farmaceutica quali produzione di vaccini e terapia genica. La funzionalizzazione di CNTs con ilidi azometiniche presenta un ulteriore vantaggio, infatti la derivatizzazione rende i CNTs solubili in solvente organico e consente la separazione dalle impurezze carboniose e metalliche non reattive nei confronti delle ilidi ma presenti nei CNTs commerciali.

Reazioni di addizione radicalica: in letteratura [29] sono stati riportati molteplici esempi di reazioni di addizione radicalica alle superfici aromatiche dei CNTs. Ad esempio, l'addizione di radicali alchilici perfluorinati, partendo da $C_8F_{17}I$ a seguito della scissione omolitica di C-I mediata da irradiazione, ha permesso di ottenere i derivati riportati in figura:

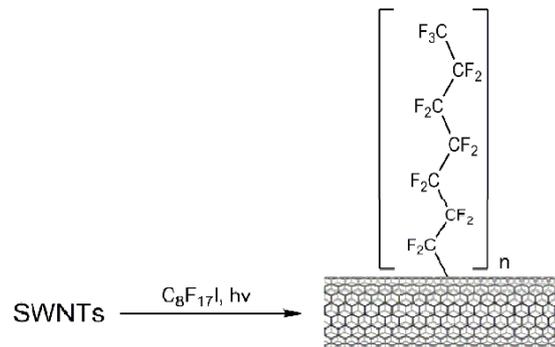


Fig.8 Esempio di addizione di radicali alchilici perfluorinati.

Una procedura piuttosto comune per la funzionalizzazione radicalica dei CNTs consiste nell'utilizzo di sali di diazonio i quali possono reagire in condizioni riducenti (reazione elettrochimica) [30]. La reazione può avvenire anche in assenza di solvente [31] e ha permesso di ottenere derivati solubili di CNTs ulteriormente modificabili, come quelli riportati in figura:

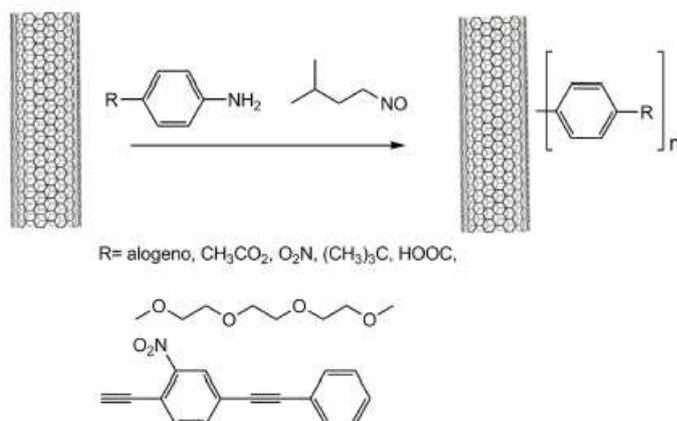


Fig.8 Esempio di addizione radicalica tramite l'utilizzo di sali di diazonio.

È stato dimostrato che questo tipo di reazioni avvengono maggiormente sui nanotubi più reattivi, quelli metallici; in questo modo è stato possibile effettuare separazione dei CNTs della loro conducibilità elettrica.

Funzionalizzazione covalente dei difetti strutturali.

Formazione di amidi o esteri: Tutti i metodi di produzione dei CNTs generano impurezze, principalmente carbone amorfo e nanoparticelle di catalizzatore. Tra le tecniche impiegate per la purificazione del materiale grezzo vi è l'ossidazione con acidi minerali forti [32] che genera gruppi funzionali ossigenati in corrispondenza dei difetti strutturali dei CNTs. Diversi gruppi hanno studiato la natura chimica di queste funzionalità ossigenate attraverso spettroscopia IR, analisi termogravimetrica ed altre tecniche e si è dimostrato che l'ossidazione con acidi minerali genera gruppi carbossilici, i quali sono stati derivatizzati come ammidi di tioalchilammine [33]. Il materiale risultante, contenente gruppi tiolici, è stato adsorbito su superfici di oro e

visualizzato mediante microscopia a scansione di forza atomica (AFM). La derivatizzazione di CNT ossidati (ox-CNTs) come esteri o ammidi è diventato un metodo comune solubili per solubilizzare i CNT in solvente organico ed in acqua. Le principali modalità di attivazione dei gruppi carbossilici degli ox-CNTs prevedono l'utilizzo di cloruro di tionile o di carbodiimmidi. Ad esempio, il gruppo di Haddon ha descritto i primi derivati di ox-CNTs solubili in solvente organico ottenuti attivando prima i gruppi carbossilici con cloruro di tionile quindi facendo reagire gli intermedi con alchil ammine alifatiche a catena lunga [34]. Seguendo la stessa modalità di attivazione, Sun ha descritto la funzionalizzazione di ox-CNTs con dendrimeri lipofili ed idrofili [35-36]. I materiali risultanti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR e microscopia elettronica. L'avvenuta formazione di esteri tra gli ox-CNT e i dendrimeri è stata verificata sottoponendo i coniugati a idrolisi acida e/o basica: al termine dell'idrolisi sono stati recuperati ox-CNTs con le medesime caratteristiche di insolubilità del materiale di partenza. Negli ultimi anni la coniugazione dei CNTs con biomolecole, per formare composti dotati di nuove proprietà, ha rappresentato una nuova e promettente area di ricerca. La combinazione delle proprietà di conduzione proprie dei CNTs assieme alla capacità di determinare riconoscimento molecolare proprio dei biomateriali può, ad esempio, dare origine a nuovi sistemi bio-elettronici, come i biosensori. Coniugati tra ox-CNTs attivati con diimmidi e proteine sono stati descritti da Sun: le proteine utilizzate sono l'albumina serica bovina e la ferritina, le quali hanno permesso di ottenere derivati solubili in soluzioni acquose. In altri casi, gli ox-CNTs sono stati funzionalizzati con poli-L-lisina, un polimero che favorisce l'adesione cellulare e che può essere ulteriormente modificato. I derivati ottenuti in questo modo sono stati funzionalizzati con la perossidasi, permettendo di ottenere un materiale in grado di rilevare basse concentrazioni di perossido di idrogeno.

Formazione di amidi/esteri con polimeri bio-compatibili: Tra i molteplici polimeri che sono stati impiegati per solubilizzare gli ox-CNTs in soluzioni acquose, i derivati del polietilenglicole (PEG) rappresentano i composti maggiormente utilizzati. In particolare sono stati impiegati PEG con peso molecolare pari a 600

g·mol⁻¹, con sintesi capaci di produrre coniugati sulla scala del grammo di prodotto [37].

1.1.5.2 Funzionalizzazione non covalente

Funzionalizzazione non covalente esoedrica: è noto che i CNTs formano aggregati fortemente intrecciati tra di loro, per questo motivo disperdere in modo omogeneo nanotubi isolati in soluzione risulta difficoltoso. Un approccio comunemente usato per rompere gli aggregati e preparare CNTs individuali, consiste nell'arrotolamento non-covalente sulle pareti dei CNTs ad opera di composti poliaromatici [38], tensioattivi [39], polimeri [40] e biomolecole [41-42]. La funzionalizzazione non covalente è molto interessante poichè permette di legare specie chimiche ai CNTs senza compromettere le proprietà elettroniche delle pareti degli stessi. Per i CNTs, le interazioni non-covalenti sono dovute alle forze di Van der Waals e alle interazioni π - π . Sfruttando queste interazioni è stato possibile posizionare in modo controllato i CNTs su vari tipi di superfici e nanoparticelle. Ad esempio, grazie all'impiego di superfici di ossidi metallici, modificate con gruppi pirenici, è stato ottenuto l'assemblaggio ordinato di un monostrato di SWNTs, permettendo di sfruttare le proprietà di conduzione dei CNTs per applicazioni elettroniche. La formazione di materiali compositi ottenuti a seguito di funzionalizzazione non-covalente di CNTs con polimeri rappresenta uno dei maggiori settori di studio legati alla modifica e alle applicazioni dei CNTs. La formazione di compositi derivanti dall'interazione di CNTs e biomolecole rappresenta una delle principali tematiche di ricerca nei campi della solubilizzazione dei CNTs e della loro integrazione in biosensori. Per questo motivo polipeptidi, acidi nucleici e saccaridi sono stati estensivamente impiegati per solubilizzare e/o introdurre molecole dotate di capacità di ricognizione molecolare sui CNTs. Molti gruppi di ricerca si sono interessati alle interazioni supramolecolari tra CNTs e DNA: queste specie possono formare degli ibridi stabili e disperdibili in soluzioni acquose [43]. Un risultato molto interessante è rappresentato dall'arrotolamento di filamenti di DNA con sequenze alternate di guanina e timina sui CNTs; sfruttando

questa peculiarità è stato possibile separare i nanotubi metallici da quelli semiconduttori, e, tramite una separazione cromatografica mediante scambio ionico, differenti CNTs sulla base al loro diametro. Ulteriori informazioni sulla composizione dei CNTs in ciascuna frazione eluita sono state confermate attraverso spettroscopie raman e di fluorescenza. Al fine di solubilizzare i CNTs in soluzioni acquose molti gruppi di ricerca hanno esplorato la possibilità di funzionalizzare le superfici grafite con polisaccaridi. Regev e collaboratori hanno dimostrato che i CNTs possono essere dispersi in soluzioni acquose di gomma arabica grazie al fisioadsorbimento aspecifico tra le due specie. In queste condizioni si è verificata un'efficiente esfoliazione degli aggregati di CNTs, come dimostrato dalle caratterizzazioni microscopiche [44]. Il gruppo di Star ha invece studiato la complessazione dei CNTs con la cellulosa, ed in particolare con il suo componente lineare, l' α -amilosio [45]. Quest'ultimo può formare complessi di inclusione con varie sostanze e adottare una conformazione ad elica in soluzioni acquose. È stato riportato che per ottenere solubilizzazione in acqua dei CNTs è necessario indurre la formazione dell'elica dell' α -amilosio, a seguito della sua complessazione con iodio, prima di aggiungere i CNTs. Altri esempi significativi in questo contesto riguardano l'impiego delle ciclodestrine per la complessazione dei CNTs; miscelando queste componenti a riflusso in acqua è stato possibile verificare l'avvenuta complessazione mediante caratterizzazioni UV-vis, raman e DSC. Un'approccio differente per funzionalizzare i CNTs con biomolecole riguarda l'uso di linker bifunzionali basati su unità pireniche: il linker viene dapprima adsorbito sulle pareti grafite sfruttando le interazioni idrofobiche e di Van der Waals, per poi essere funzionalizzato covalentemente tramite attacco nucleofilo di gruppi aminici della biomolecola [46]. Tramite questo approccio il gruppo di Dekker ha immobilizzato la glucosio ossidasi sui CNTs, in modo da studiarne la conducibilità elettrica. Gli autori osservarono che la presenza dell'enzima determinava un'abbassamento della stessa.

Funzionalizzazione non covalente endoedrica: Tra i molteplici studi effettuati sui CNTs, il riempimento delle loro cavità interne è sicuramente uno dei più affascinanti e promettenti aspetti nella ricerca delle loro applicazioni. In particolare,

la possibilità di utilizzare le cavità interne dei nanotubi per produrre nanocablaggi, per immagazzinare liquidi, per incapsulare molecole ed eventualmente farle reagire in un nano-reattore, riveste un notevole interesse per la comunità scientifica. L'idea di poter inserire delle molecole all'interno dei CNTs nasce dall'osservazione che durante il processo sintetico fullereni (C₆₀) rimangono "intrappolati" nella cavità interna dei SWNTs. Queste strutture SWNTs-fullereni, chiamate "peapods" e inizialmente identificate come prodotti secondari della sintesi dei CNTs, possono essere sintetizzate mediante apertura delle estremità fullereniche ossidando i CNTs con acidi minerali [47]. La letteratura riporta anche l'inserimento di alcuni elementi puri all'interno dei CNTs. L'esempio più originale riguarda quello che è considerato il "più piccolo termometro mai realizzato dall'uomo": il gruppo di Bando e collaboratori ha osservato che l'altezza di una colonna di gallio liquido, inserito all'interno dei CNTs, varia linearmente ed in modo riproducibile con la temperatura nel range 50-500 °C [48]. Per quanto riguarda le biomolecole, i MWNTs, aperti alle estremità, possiedono cavità interne il cui diametro (2-10 nm) permette di ospitare biomolecole dalle opportune dimensioni come, ad esempio, l'enzima β -lattamasi, il quale mantiene la sua attività catalitica anche dopo l'inserimento all'interno dei CNTs [49]. Infine anche il DNA può entrare nelle cavità dei CNTs ed il suo trasporto all'interno delle cavità è stato direttamente visualizzato attraverso microscopia a fluorescenza [50].

1.1.5.3 Funzionalizzazione di CNTs con molecole recanti funzionalità antiossidante

In letteratura sono presenti alcuni lavori sull'immobilizzazione di molecole di stabilizzanti commerciali sulla superficie di nanoparticelle di SiO₂ [51-53]; ciò viene effettuato secondo due diversi schemi di reazione. Nel primo caso [51] le nanoparticelle di silice vengono dapprima funzionalizzate con un agente amminosilano che è in grado di reagire con una molecola di stabilizzante reattiva; nel secondo caso [52], direttamente attraverso una reazione di transesterificazione, si riesce ad innestare uno stabilizzante a base di fenolo ingombrato sulla superficie delle nanoparticelle. Inoltre, molecole di antiossidante a base di fenoli impediti [54-

55] e di light-stabilizer a base di ammine stericamente impedito [56] sono state ancorate covalentemente sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio, sfruttando diverse funzionalità reattive precedentemente innestate sulla superficie delle nanoparticelle. In tutti i casi, i nanocompositi ottenuti dall'inserimento delle nanoparticelle così funzionalizzate in varie matrici polimeriche, hanno mostrato una ottima resistenza termo- o foto-ossidativa, oltre ad una dispersione più omogenea e uniforme dei nanotubi di carbonio rispetto ai nanocompositi contenenti le omologhe nanoparticelle non funzionalizzate.

1.1.6 Proprietà dei nanotubi di carbonio

Proprietà elettriche: Una delle proprietà più interessanti dei CNT è sicuramente quella di poter assumere un comportamento da metalli o semiconduttori a seconda della loro chiralità: più precisamente i nanotubi metallici presentano solitamente una struttura di tipo "armchair" e costituiscono circa un terzo dei nanotubi sintetizzati, essendo i rimanenti due terzi costituiti da CNT semiconduttori. Nello stato metallico la conducibilità elettrica dei nanotubi risulta molto alta: è stato calcolato che i CNT possono arrivare a trasportare correnti dell'ordine dei 10^9 A/cm², mentre il rame fonde a 10^6 A/cm² a causa dell'elevato surriscaldamento per effetto Joule [57]. Una delle ragioni di questa elevatissima conducibilità è che ci sono pochi difetti per dar luogo a scattering elettronico, la qual cosa risulta in una resistenza molto bassa. Altra differenza rispetto al rame è la capacità dei CNT di trasportare correnti, anche elevate, senza surriscaldarsi, grazie ad un fenomeno chiamato "conduzione balistica". Nel 1998, Frank et al. eseguirono misure sulla conducibilità elettrica dei nanotubi facendo uso, attraverso un SPM (Scanning Probe Microscope) una superficie di Hg per i contatti. I risultati mostrarono che i CNT agiscono da conduttori balistici con un comportamento di tipo quantistico. La conducibilità dei MWNT presentava incrementi di $1G_0$ allorché tubi diversi venivano toccati dal mercurio. Il valore trovato per G_0 è pari a $1/12,9$ k Ω^{-1} , dove $G_0 = 2e^2/h$. Si scoprì anche che il coefficiente del "quanto" di conduttanza poteva assumere sia valori interi che non interi, come $0,5 G_0$ [58]. Il gap di banda per un SWNT semiconduttore

con diametro di circa 1 nm può variare tra 0,7 e 0,9 eV. Per un nanotubo metallico di tipo non armchair, con diametro minore di 1,5 nm, la reibridazione σ - π può portare alla comparsa di un piccolo gap dell'ordine dei 0,002 eV [59]. Quando si analizzano fasci di SWNT o un MWNT, bisogna tenere conto degli effetti di accoppiamento tra i diversi tubi, i quali possono portare alla comparsa di un piccolo gap per i CNT metallici o ad una sua riduzione (~ 40%) per tubi semiconduttori in un fascio di SWNT. Giacché gli effetti di accoppiamento diminuiscono all'aumentare del diametro del tubo, per i MWNT questi effetti sono rilevabili solo nei tubi di diametro inferiore. Tutti i tubi semiconduttori nei MWNT tendono ad essere semi-metallici come la grafite, grazie alla riduzione del gap energetico per i tubi di diametro maggiore, mentre i piccoli gap, a volte riportati negli esperimenti, sono attribuiti alla presenza di difetti o ad una barriera nei contatti elettrici. Le buone proprietà elettriche e la forma allungata fanno dei nanotubi degli emettitori di elettroni quasi ideali. È noto che è possibile estrarre elettroni da un conduttore sottoponendolo ad una differenza di potenziale sufficientemente elevata mediante un fenomeno detto emissione per effetto di campo. Il processo di emissione viene favorito dalla forma del materiale: in particolare oggetti appuntiti o rugosi emettono più facilmente a causa dell'intensificazione locale del campo elettrico di estrazione nelle vicinanze della punta. I nanotubi, data la loro geometria filiforme a fortemente appuntita, emettono elettroni ad un potenziale inferiore rispetto ai materiali conduttori convenzionali ed inoltre, i forti legami tra gli atomi di carbonio, rendono possibile il processo di emissione per tempi lunghi mantenendo, nello stesso tempo, l'integrità strutturale del sistema. Le applicazioni di materiali emettitori per effetto di campo sono vastissime e spaziano dalla realizzazione di schermi piatti a quella di componenti elettronici, interruttori, lampade a fluorescenza, microscopi elettronici, ecc [60-61].

Proprietà chimiche ed elettrochimiche: I nanotubi di carbonio a parete singola presentano un'elevata inerzia chimica, resistono agli agenti ossidanti ed agli acidi e, a causa della loro forma tubolare, mostrano delle forti proprietà di capillarità [62] che, insieme all'elevato rapporto superficie/peso, li rende materiali ideali per lo adsorbimento di liquidi e di gas. Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi sono

state studiate soprattutto nel caso dell' adsorbimento dell' idrogeno, in vista di un suo possibile uso nelle celle a combustibile, dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per poter immagazzinare una sufficiente quantità di gas. Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: infatti numerose dichiarazioni riguardo gli elevati livelli di stoccaggio del gas si sono rivelate inesatte e gli studi circa la capacità di stoccaggio superiore al 20-30% del peso del carbonio adsorbente, a temperatura ambiente, non hanno trovato conferma [63]. I nanotubi trovano anche applicazioni come elettrodi di supercondensatori (o capacitori elettrochimici) [64], ossia accumulatori in grado di immagazzinare grandi quantità di energia e caratterizzati da processi di carica e scarica molto veloci. Tali proprietà sono dovute all'elevata porosità e, quindi, all' elevata superficie efficace con cui sono caratterizzati gli elettrodi di tali dispositivi. I nanotubi si mostrano candidati ideali per questo tipo di applicazione considerata la loro elevata area superficiale, stimata in $\sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$. Dato che la conducibilità dei nanotubi dipende fortemente dalla loro struttura, da un eventuale drogaggio e dalle condizioni ambientali, è stato possibile utilizzare i nanotubi anche come sensori chimici. Sono stati infatti realizzati sensori a base di nanotubi in grado di rispondere all' assorbimento di alcune specie gassose in termini di variazioni di conduttività elettrica. I vantaggi in campo applicativo, derivanti dall' utilizzo dei nanotubi, risiedono nella possibilità di ottenere sistemi selettivi, reversibili e in grado di operare a temperatura ambiente con tempi di risposta molto rapidi. Studi effettuati su sensori costituiti da singoli nanotubi semiconduttori, hanno mostrato come questi dispositivi rispondano in maniera estremamente selettiva e rapida all'assorbimento di specie quali NO_2 e NH_3 [65]. La resistenza elettrica di un singolo nanotubo cambia di un fattore pari a tre ordini di grandezza se esposto ad atmosfera di NO_2 o NH_3 con un tempo di risposta, definito come l' intervallo di tempo nel quale la resistenza varia di un ordine di grandezza, che va dai 2 ai 10 secondi per il biossido d'azoto e di circa un minuto per l' ammoniaca. Sebbene i meccanismi di interazione tra le specie gassose e il nanotubo necessitano di ulteriori approfondimenti, questo

dispositivo potrebbe rappresentare un passo avanti notevole in campo applicativo: basti pensare che i convenzionali sensori a 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 [66]. Il limite attuale di questi sensori risiede però nella enorme difficoltà di costruire un dispositivo a singolo nanotubo. Recentemente, sono stati realizzati sistemi che utilizzano aggregati di nanotubi che mostrano come la risposta del sensore sia strettamente dipendente da differenti fattori come la sintesi e l'organizzazione del deposito di nanotubi, il loro grado di purezza, la temperatura del substrato che li supporta e l'eventuale polarizzazione del dispositivo [61-63]. Sono stati infine assemblati sensori e biosensori a base di SWCNT adoperati con successo per la determinazione elettrochimica di numerose specie chimiche di interesse biologico ed ambientale come: serotonina, NADH, catecolo, glucosio, serotonina, epinefrina, acido ascorbico, acido urico [67-68]. Tali sensori presentano un'attività elettrochimica ed una sensibilità generalmente superiore rispetto ai tradizionali elettrodi di grafite, inoltre sono miniaturizzabili e chimicamente inerti.

Proprietà termiche: Il valore della conducibilità termica a temperatura ambiente per un nanotubo a parete singola, stimato tramite calcoli di dinamica molecolare, risulta essere di $6600 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [69], quindi superiore a quello caratteristico del diamante isotopicamente puro ($3320 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), materiale dalla eccezionale conducibilità termica, con un valore cinque volte superiore a quello del rame. Ciò significa che, almeno a livello teorico, i SWCNT possono essere definiti come il migliore conduttore di calore esistente in natura. Diversamente dai metalli, per i quali l'energia termica è trasmessa principalmente dagli elettroni, nei nanotubi la componente fononica è dominante nella conduzione del calore e, di conseguenza, la conduttività termica risulta proporzionale al prodotto del calore specifico per la velocità del suono e per il cammino libero medio fononico. Considerato che i SWCNT posseggono un lungo cammino libero medio fononico (dovuto alla assenza di difetti su scala atomica), una elevata velocità di trasmissione del suono ($\sim 104 \text{ m/s}$) ed un elevato calore specifico (uguale o maggiore a quello del diamante), non stupiscono gli alti valori di conduttività calcolati. Sono state effettuate misure sperimentali con diverse metodologie ed i risultati danno, come indicazione

generale, che il valore della conducibilità termica decresce quando i nanotubi sono aggregati in fasci, forse a causa della diminuzione del libero cammino medio fononico [55-56]. I nanotubi potrebbero, comunque, essere integrati con successo in dispositivi microelettronici, dove si andrebbero a sfruttare le proprietà anisotrope di conduzione e di dispersione rapida del calore dei tubi per aumentare il tempo di esercizio degli apparati.

Proprietà meccaniche: I nanotubi di carbonio devono le loro eccellenti proprietà meccaniche alla presenza di soli legami σ , ossia i legami più forti esistenti in natura. I risultati di calcoli teorici e misure sperimentali convergono nel confermare che i CNT sono rigidi almeno quanto il diamante, presentando i più alti moduli elastici e resistenze a trazione conosciuti. La maggior parte dei calcoli teorici sono eseguiti su CNT privi di difetti, dando risultati coerenti. I risultati sperimentali mostrano invece elevate discrepanze, soprattutto per i MWNT, a causa del fatto che questi contengono differenti percentuali di difetti, derivanti da diversi meccanismi di crescita. In generale i diversi tipi di CNT perfetti, ossia privi di difetti, risultano più resistenti della grafite, grazie soprattutto al fatto che la componente assiale del legame σ risulta assai accresciuta quando un foglio di grafite è arrotolato su se stesso a formare una struttura cilindrica. Il modulo elastico non dipende dalla chiralità del tubo, mentre dipende dal suo diametro, presentando il valore più elevato, pari a 1 TPa, per un diametro tra 1 e 2 nm. All'aumentare del diametro del tubo, oltre questi valori, si va verso i valori riscontrati nella grafite, mentre diametri inferiori sono affetti da instabilità meccanica. Quando differenti diametri coesistono in un MWNT (che possiamo vedere come formato da tanti SWNT concentrici), il modulo di Young assumerà il valore competente al SWNT più rigido più un contributo dovuto alle interazioni di accoppiamento tra i vari tubi coassiali (lip-lip interactions di tipo van der Waals). Il modulo di Young per un MWNT risulterà quindi più elevato che per un SWNT, (tipicamente 1,1 e 1,3 TPa) come determinato sia teoricamente che sperimentalmente. D'altra parte quando molti SWNT si trovano riuniti in bundles, le deboli forze di van der Waals inducono delle forti tensioni di taglio tra i nanotubi impacchettati, portando ad una diminuzione del modulo elastico. E' stato dimostrato sperimentalmente che il modulo di Young decresce da 1 TPa a 100 GPa, quando il

di diametro di un fascio di SWNT aumenta da 3 a 20 nm. Un'altra proprietà assai interessante è la capacità dei nanotubi di sopportare elevati livelli di deformazione plastica senza fratturarsi. Questa caratteristica, combinata con la loro bassa densità (da 1.33 a 1.40 g/cm³), sembra destinata a costituire il vero punto di vantaggio rispetto alle fibre di carbonio oggi disponibili. I nanotubi possono subire deformazioni assiali fino al 16% senza frattura mentre studi di simulazioni hanno previsto la possibilità di sopportare deformazioni reversibili come piegamento, compressione e torsione assiale fino al 30-40% prima della frattura [63-64]. Lo inserimento di nanotubi in un materiale polimerico, potrebbe quindi portare ad un aumento della resistenza del sistema. Il raggiungimento di tale risultato dipenderebbe comunque da diversi fattori come, per esempio, la possibilità di disperdere uniformemente i nanotubi nella matrice e generare una buona adesione nanotubo-matrice in modo da trasmettere in maniera efficace lo sforzo ed evitare lo scorrimento di fasci di SWCNT.

1.2 Nanocompositi polimero-nanotubi di carbonio

Le proprietà dei nanocompositi polimero- nanotubi di carbonio dipendono, oltre che dalle proprietà della matrice polimerica, da numerosi fattori quali: processo sintetico usato per la produzione dei nanotubi; processi di purificazione che hanno eventualmente subito; quantità e tipo di impurezze presenti nei nanotubi; diametro, lunghezza e fattore di forma (L/D) dei nanotubi; orientazione dei nanotubi all'interno della matrice polimerica.

1.1.1 Tecniche di preparazione

I metodi tradizionali di preparazione di nanocompositi polimero-nanotubi di carbonio sono:

- Polimerizzazione in situ;
- Miscelazione allo stato fuso
- Miscelazione in soluzione.

Negli ultimi anni sono poi state sviluppate delle nuove tecnologie attraverso le quali si è stato possibile ottenere una migliore dispersione dei nanotubi all'interno della matrice polimerica e, quindi, un composito con proprietà migliori. Tra queste tecniche le più utilizzate sono:

- Polverizzazione allo stato solido;
- Tecnologia "latex".

Polimerizzazione in situ: si ha un primo stadio in cui i nanotubi di carbonio vengono dispersi in una soluzione contenente il monomero, seguito dallo stadio di polimerizzazione vera e propria. Se i nanotubi vengono inizialmente funzionalizzati si nota un miglioramento della dispersione iniziale dei nanotubi nel liquido (monomero, solvente) e, conseguentemente, nel composito. Inoltre questa metodologia di preparazione rende possibile la formazione di un grande numero di legami covalenti fra la matrice e i nanotubi. È una tecnologia molto conveniente che permette la preparazione di compositi con elevati contenuti di nanotubi; viene particolarmente utilizzata per la preparazione di polimeri insolubili o termicamente instabili che non possono essere processati per miscelazione allo stato fuso o in soluzione.

Miscelazione allo stato fuso: rappresenta la tecnologia che ha maggiore affinità con le tecniche di preparazione industriali e prevede l'utilizzo di elevate temperature e di elevati sforzi di taglio per disperdere i nanotubi all'interno della matrice polimerica. In generale questo metodo comporta la fusione del polimero, l'introduzione dei nanotubi all'interno del liquido viscoso e la loro miscelazione all'interno di un estrusore o di un miscelatore. In confronto alle altre tecniche di preparazione è quella che mostra la minore efficienza nella dispersione dei nanotubi in quanto questi ultimi tendono a formare agglomerati soprattutto se non sono stati preventivamente funzionalizzati. Inoltre è limitata alla preparazione di compositi con bassi contenuti di nanotubi a causa dell'elevata viscosità dei compositi ad elevate percentuali di CNT. È importante controllare attentamente le condizioni di processo in quanto la matrice polimerica potrebbe mostrare degradazione sotto l'azione di elevati gradienti di taglio.

Miscelazione in soluzione: è il metodo più usato per preparare compositi polimero-nanotubi di carbonio e consiste nel miscelare i nanotubi e il polimero in un solvente adeguato e nell'evaporazione di tale solvente per ottenere un film composito. Uno dei benefici maggiori di questa tecnica è che l'agitazione dei nanotubi in un solvente ne facilita la disaggregazione e la dispersione. La procedura seguita può essere così schematizzata:

- dispersione dei nanotubi nel solvente tramite un'energetica agitazione;
- miscelazione della soluzione così ottenuta con il polimero;
- evaporazione del solvente e ottenimento del film composito.

In generale, l'agitazione è ottenuta tramite miscelazione magnetica o, più comunemente, tramite sonicazione. È da rimarcare che la sonicazione ad elevata energia per tempi sufficientemente lunghi provoca una riduzione della lunghezza dei nanotubi, da cui deriva una diminuzione del loro rapporto L/D che è nociva per le proprietà finali del composito. La scelta del solvente è effettuata in base alla solubilità del polimero. Il problema è che i nanotubi non si disperdono bene nella maggior parte dei solventi; per evitare ciò si utilizzano degli additivi che aiutano a disperdere i nanotubi prima che questi vengano miscelati con il polimero. L'additivo più comunemente utilizzato è il sodio dodecilsulfonato (SDS). Tramite questa tecnica si ottengono delle ottime dispersioni senza che vengano intaccate le proprietà finali del composito ottenuto.

Polverizzazione allo stato solido: il polimero viene dapprima polverizzato allo stato solido e poi miscelato con i nanotubi di carbonio in un mulino a sfere o in un polverizzatore bibite. Questo metodo può essere utilizzato da solo o può essere seguito da miscelazione allo stato fuso. Nei compositi preparati tramite questa tecnica sono state riscontrate una buona dispersione dei nanotubi e una buona adesione interfacciale, dovute, possibilmente, all'instaurarsi di legami chimici fra la matrice polimerica e le pareti dei nanotubi.

Tecnologia "latex": i nanotubi vengono dispersi in una soluzione acquosa, vengono sottoposti a sonicazione e poi vengono miscelati con un lattice della matrice polimerica con la quale si desidera preparare il composito. La sospensione colloidale così ottenuta viene quindi posta in azoto liquido ed il solvente viene fatto

evaporare. I compositi così ottenuti mostrano una dispersione uniforme dei nanotubi, anche in matrici altamente viscosi. Questa tecnica può essere applicata solo ai polimeri che possono essere sintetizzati per polimerizzazione in emulsione.

1.1.2 Proprietà dei nanocompositi polimero-nanotubi di carbonio

Proprietà meccaniche: la loro struttura fibrosa, la loro bassa densità, il loro elevato rapporto di forma, le loro straordinarie proprietà meccaniche fanno dei nanotubi delle cariche particolarmente attrattive per il loro utilizzo come rinforzo in materiali compositi. In generale, il modulo tensile e la resistenza a rottura dei compositi aumentano all'aumentare del contenuto di nanotubi, della dispersione e dell'allineamento di questi all'interno della matrice polimerica. Comunque, il risultato a bassi contenuti di nanotubi rimane molto lontano dalle predizioni teoriche effettuate con la regola delle miscele o con il modello di Halpin-Tsai [65-66]. Ad esempio, Haggenueller et al. [67] hanno trovato che il modulo elastico di fibre di polietilene viene aumentato da 0,65 a 1,25 GPa con l'aggiunta del 5% di nanotubi a parete multipla. Il modello di Halpin-Tsai predice un modulo di circa 16GPa a questa percentuale di nanotubi, assumendo il modulo dei SWNT pari a 1000 GPa. La differenza fra le predizioni teoriche e i risultati sperimentali dipende da una dispersione imperfetta dei nanotubi all'interno della matrice e dallo scarso trasferimento degli sforzi che da questa deriva. Infatti anche una modesta agglomerazione dei nanotubi altera la distribuzione dei diametri e delle lunghezze dei filler e l'effetto globale è una diminuzione del loro fattore di forma; in più l'agglomerazione fra i nanotubi formati riduce il modulo teorico relativo ad un nanotubo isolato.

Proprietà elettriche: il potenziale dei nanotubi come riempitivo conduttivo in compositi polimerici multifunzionali è stato realizzato con successo. Si sono riscontrati aumenti di diversi ordini di grandezza nella conducibilità elettrica con piccole aggiunte (<5% in peso) di nanotubi in matrici polimeriche, mantenendo intatte altre caratteristiche del polimero quali la trasparenza ottica, le proprietà meccaniche e le basse viscosità allo stato fuso. Compositi contenenti cariche conduttive disperse all'interno di una matrice isolante diventano elettricamente

conduttivi quando il contenuto di riempitivo supera un valore critico, noto come soglia di percolazione. La soglia di percolazione è caratterizzata da un salto brusco della conducibilità elettrica di diversi ordini di grandezza che è attribuito alla formazione di una rete tridimensionale conduttiva di nanotubi all'interno della matrice. I nanocompositi polimero-nanotubi mostrano dei valori molto bassi della soglia di percolazione a causa dell'elevato valore del loro fattore di forma e della dimensione nanometrica dei nanotubi. Comunque il valore della soglia di percolazione è molto influenzato dalla dispersione e dall'allineamento dei nanotubi. I nanotubi ben dispersi all'interno della matrice generalmente hanno un fattore di forma più elevato, per cui la soglia di percolazione diminuisce all'aumentare della dispersione. L'allineamento dei nanotubi all'interno della matrice ha un profondo effetto sulla conducibilità elettrica e sul valore della soglia di percolazione. Quando i nanotubi sono altamente allineati nel composito, avremo solo qualche contatto fra i diversi tubi, che risulta in una diminuzione della conducibilità elettrica ed in un valore più elevato della soglia di percolazione confrontato con il valore trovato per compositi con nanotubi non orientati.

Proprietà reologiche: le proprietà viscoelastiche dei nanocompositi polimeri-nanotubi di carbonio hanno sia un'importanza pratica, correlata alle condizioni di lavorabilità dei compositi, sia un'importanza scientifica, in quanto consentono di testare la loro risposta dinamica. Il tipico andamento del modulo G' in funzione della frequenza per un composito con una buona dispersione di nanotubi prevede, ad alta frequenza, una risposta indipendente dalla concentrazione di nanotubi, mentre a bassa frequenza si nota una variazione del comportamento reologico da liquidlike ($G' \propto \omega^{-2}$) a solidlike (G' indipendente da ω) all'aumentare del contenuto di nanotubi. Interpolando con una legge di potenza i dati relativi a G' in funzione del contenuto di nanotubi, si trova la soglia di percolazione reologica corrispondente all'inizio del comportamento solidlike. La soglia di percolazione reologica, così come quella elettrica, dipende dalla dispersione dei nanotubi, dal loro fattore di forma e dall'allineamento.

REFERENCES

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 162 (1985) 318;
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 56 (1991), 354;
- [3] R.R. Nayak et al, *European Polymer Journal*, 43 (2007), 4916-4923;
- [4] K. Putz, R. Krishnamoorti et al, *Polymer*, 48 (2007), 3540-3545;
- [5] D. Rivin, Y. Suzin, *Journal of Polymer Science: Part B*, 44 (2006), 1821-1834;
- [6] T.S. Lin, L.Y. Cheng, *Materials Science and Physics*, 94 (2005), 438-443;
- [7] P. G. Collins, *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances*. A.V. Narlikar, & Y.Y. Fu, Eds. (Oxford Univ. Press, Oxford, 2009);
- [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] M.J. Martinez-Morlanes, P. Castell, P.J. Alonso, M.T. Martinez, J.A. Puertolas, *Carbon*, 50 (2012) 2442-2452;
- [10] X. Shi, B. Jiang, J. Wang, Y. Yang, *Carbon*, 50 (2012) 1005-1013;
- [11] A. Galano, *Journal of Physics Chemistry part C*, 112 (2008) 8922-8927;
- [12] A. Martinez, M. Francisco-Marquez, A. Galano, *Journal of Physics Chemistry part C*, 114 (2010) 14734-14739;
- [13] A. Galano, *Journal of Physics Chemistry part C*, 113 (2009) 18487-18491;
- [14] M. Francisco-Marquez, A. Galano, A. Martinez, *Journal of Physics Chemistry part C*, 114 (2010) 6363-6370;
- [15] K. Putz et al, *Polymer*, 48 (2007), 3540-3545;
- [16] S.D. Park et al, *Current Applied Physics*, 7 (2007) 543-554 ;
- [17] J. Foster et al, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (2005), 162- 167;
- [18] A.K. Kota et al, *Nanotechnology*, 18 (2007) 221-225;
- [19] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* 358 (1992) 220-229;
- [20] A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, *Nanostructured form of Carbon: an overview*, Kluwer Academic, Erice, Italy (2000);
- [21] N. Yao, V. Lordi, S. X. C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, *J. Mater. Res.* 13(1998) 2432-2437;
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 80 (2001) 1-9;
- [23] Gu, Z.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L., *Nano Letters*, 2 (2009) 1009-1017;
- [24] Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., *Chemical Physics Letters* 296 (1998) 188-195;
- [25] N. F. Yudanov; A. V. Okotrub; Y. V. Shubin; L. I. Yudanov; Bulusheva, L. G., *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1472-1483;

- [26] Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 14893-14899;
- [27] Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, (5), 760;
- [28] Tagmatarchis, N.; Prato, M., *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14, (4), 437;
- [29] Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F., *Angewandte Chemie-International Edition* 2001, 40, (21), 4002.
- [28] Williams, K. A.; Veenhuizen, P. T. M.; de la Torre, B. G.; Eritja, R.; Dekke, C., *Nature* 2002, 420, 761.
- [30] Dyke, C. A.; Tour, J. M., *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, (5), 1156.
- [31] Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, G. P.; Rodriguez-Marcias, F.; Shon, Y. S.; Lee, R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., *Science* 1998, 280, 1253.
- [32] Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y. S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C., *Science* 1998, 282, (5386), 95.
- [33] Li, B.; Shi, Z.; Lian, Y.; Gu, Z., *Chemistry Letters* 2001, 30, (7), 598.
- [34] Matsuura, K.; Hayashi, K.; Kimizuka, N., *Chemistry Letters* 2003, 32, (3), 212.
- [35] Sun, Y. P.; Huang, W.; Lin, Y.; Fu, K.; Kitaygorodskiy, A.; Riddle, L. A.; Yu, Y. J.; Carroll, D. L., *Chemistry of Materials* 2001, 13, (9), 2864.
- [36] Fu, K. F.; Li, H. P.; Zhou, B.; Kitaygorodskiy, A.; Allard, L. F.; Sun, Y. P., *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, (14), 4669.
- [37] Zhao, B.; Hu, H.; Haddon, R. C., *Advanced Functional Materials* 2004, 14, (1), 71.
- [38] Dalton, A. B.; Razal, J. M.; Baughman, R. H.; Draper, R. K.; Musselman, I. H.; Dieckmann, G. R.; Ortiz-Acevedo, A.; Zorbas, V.; Brunner, E.; Sampson, W. M.; Collins, S.; Yoshida, M. M.; Jose-Yacaman, M., *Advanced Functional Materials* 2004, 14, (12), 1147.
- [39] Dieckmann, G. R.; Razal, J.; Giordano, G. M.; Musselman, I. H.; Baughman, R. H.; Dalton, A. B.; Muñoz, E.; Johnson, P. A.; Draper, R. K.; Chen, J., *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, (7), 1770.
- [40] Kam, N. W. S.; Liu, Z.; Dai, H., *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, (36), 12492.
- [41] Li, S.; He, P.; Dong, J.; Guo, Z.; Dai, L., *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, (1), 14.
- [42] Shim, M.; Kam, N. W. S.; Chen, R. J.; Li, Y.; Dai, H., *Nano Letters* 2002, 2, (4), 285.
- [43] Zhu, J.; Yudasaka, M.; Zhang, M.; Kasuya, D.; Iijima, S., *Nano Letters* 2003, 3, (9), 1239.

- [44] Bandyopadhyaya, R.; Nativ-Roth, E.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R., *Nano Letters* 2002, 2, (1), 25.
- [45] Star, A.; Steuerman, D. W.; Heath, J. R.; Stoddart, J. F., *Angewandte Chemie-International Edition* 2002, 41, (14), 2508.
- [46] Besteman, K.; Lee, J.-O.; Wiertz, F. G. M.; Heering, H. A.; Dekker, C., *Nano Letters* 2003, 3, (6), 727.
- [47] Burteaux, B.; Claye, A.; Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E.; Fischer, J. E., *Chemical Physics Letters* 1999, 310, (1-2), 21.
- [48] Smith, B. W.; Luzzi, D. E., *Chemical Physics Letters* 2000, 321, (1-2), 169.
- [49] Kataura, H.; Maniwa, Y.; Abe, M.; Fujiwara, A.; Kodama, T.; Kikuchi, K.; Imahori, H.; Masaki, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2002, 74, (3), 349.
- [50] Khlobystovandrei N. , D. A. B., G. Andrew D. Briggs., *Accounts in Chemical Research* 2005, 38, 901.
- [51] X.Gao, G.Hu, Z.Qian, Y.Ding, S.Zhang, D.Wang *Polymer* 2007; 48; 7309-7315
- [52] J. Chen, M.S. Yang, S.M. Zhang *Composites: Part A* 2011
- [53] X.Gao, G.Hu, Z.Qian, Y.Ding, S.Zhang, D.Wang *Polym Degrad Stab* 2008; 93; 1467-1471
- [54] R.M. Lucente-Schultz, V.C. Moore, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131; 3934–3941
- [55] X. Shi, J. Wang, B. Jiang, Y. Yang *Polymer* 2013; 54; 1167-1176
- [56] S.P. Lonkar, O.S. Kushwaha, A. Leuteritz et al. *RCS Adv.* 2012; 2; 12255-12262
- [57] Charles P. Pool Jr, Frank J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley Interscience (2003).
- [58] Stefan Frank et al., *Science*, 280, 1744 (1998).
- [59] M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes, Science and Applications*, CRC Press (2005).
- [60] H.J. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471
- [61] I. Boscolo, S. Cialdi, A. Fiori, S. Orlanducci, V. Sessa, M.L. Terranova, A. Ciorba, M. Rossi, *J. Vac. Science Techn. B*, 25 (2007) 1523
- [62] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer., *Science*, 297 (2002) 787
- [63] T. Tombler, C. Zhou, L. Alexeyev, J. Kong, H. Dai, W. Liu, C. Jayanthi, M. Tang, S.Y. Wu, *Nature* 405 (2000) 769
- [64] A. Reale, P. Regoliosi, L. Tocca, P. Lugli, S. Orlanducci, M.L. Terranova, G. Bruni, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1812;
- [65] Rodney Andrews, David Jacques, Mickael Minot, Terry Rantell, *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, 395–403

- [66]] R. Hagenmueller et al. , Chemical Physics Letters, 330 (2000) 219-225
- [67] Chang-UK Lee,1 Mark D. Dadmun, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, DOI 10.1002/polb

2. Degradazione e stabilizzazione dei materiali polimerici

La degradazione dei materiali polimerici comprende tutti quei fenomeni cui sono sottoposti i polimeri che ne causano la variazione della struttura a causa dell'applicazione di sforzi esterni. Sotto l'azione di sforzi meccanici, temperatura, ossigeno, radiazione ultra-violetta ecc. le catene polimeriche vengono sollecitate e frazionate in catene sempre più corte; inoltre, può essere modificata la natura chimica stessa delle macromolecole dato che possono formarsi gruppi chimici diversi da quelli presenti nel polimero di partenza. Tutte queste variazioni del polimero, implicano notevoli variazioni di tutte le proprietà ed, in generale, un loro peggioramento. Quest'ultimo è principalmente causato dalle variazioni del peso molecolare, ma anche le altre modifiche strutturali contribuiscono al deterioramento della maggioranza delle caratteristiche iniziali del polimero. I primi fenomeni degradativi si notano già durante le operazioni di trasformazione e proseguono durante tutta la vita utile del manufatto; risulta, dunque, fondamentale la conoscenza delle relazioni fra velocità di degradazione e condizioni esterne, in modo da evitare danneggiamenti del polimero durante la lavorazione e il successivo utilizzo.

Direttamente discendente dai problemi riguardanti la degradazione dei materiali polimerici è la loro stabilizzazione, cioè la possibilità di proteggere il materiale da tutte quegli agenti che possono causarne la degradazione e di prolungare la durabilità del materiale stesso. Negli ultimi anni, il concetto di stabilizzazione ha subito notevoli variazioni a causa delle crescenti richieste di prolungate prestazioni, di sicurezza e durabilità da parte dei consumatori. La necessità di poter garantire proprietà invariate durante la vita utile dei manufatti ha spinto verso la formulazione di sistemi stabilizzanti in grado di aumentare efficientemente la durabilità dei polimeri. Lo scopo principale della stabilizzazione è, quindi, quello di evitare il deterioramento delle proprietà fisico-chimiche del materiale polimerico, sia durante la lavorazione, sia durante la vita utile del manufatto. L'approccio corretto negli studi della stabilizzazione dei polimeri passa attraverso l'individuazione dei meccanismi generali e specifici delle reazioni di degradazione. Soltanto la conoscenza dei meccanismi di degradazione e della natura chimica delle specie prodotte durante i fenomeni degradativi può portare alla formulazione di sistemi

stabilizzanti che siano in grado di aumentare efficientemente la durabilità dei polimeri.

2.1 Cause di degradazione dei materiali polimerici

Affinchè una polimerizzazione abbia luogo, si fornisce energia ai monomeri che, attraverso varie reazioni chimiche, si legano fra loro dando luogo ad una catena macromolecolare che va via via accrescendosi. Poiché queste reazioni chimiche sono reversibili, fornendo energia al polimero è possibile frammentare le catene già formate, diminuendone la lunghezza e degradando in questo modo il materiale. L'energia può essere fornita sia come temperatura, come sforzo meccanico o come energia ultravioletta. Dato che la tipologia di processo degradativo e i meccanismi coinvolti variano con il tipo di polimero, ed in qualche caso anche con il tipo di energia che provoca la degradazione e con l'ambiente in cui essa avviene, non è possibile dare uno schema generale di degradazione dei materiali polimerici. In generale si può dire che, affinché avvenga la fase iniziale è necessario che l'energia applicata ai materiali sia maggiore dell'energia di legame o se sono presenti nel sistema delle impurezze che provocano la rottura delle macromolecole. Si formano così dei macroradicali che tendono a reagire velocemente in modo da formare un legame chimico stabile. La terminazione può avvenire per ricombinazione e disproporzionamento. I radicali si propagano e la carica libera viene trasferita ad altre macromolecole. Nell'ultima reazione prevista dal meccanismo si possono formare catene ramificate o reticolate. Il risultato finale è quindi la modifica del peso molecolare del polimero di partenza, oltre che la possibile formazione di ramificazioni. Lo schema degradativo sopra descritto si modifica se, nell'ambiente di degradazione, è presente ossigeno. In presenza di quest'ultimo i radicali reagiscono preferenzialmente con esso formando delle specie chimiche diverse da quelle di partenza. Le reazioni con l'ossigeno provocano quindi l'ossidazione delle catene macromolecolari e questo meccanismo è particolarmente pericoloso in quanto non solo le macromolecole si frammentano e si formano nuovi composti chimici con l'ossigeno, ma perché durante le reazioni di propagazione si formano nuovi radicali

che tornano in ciclo provocando nuove reazioni di ossidazione. La fase di propagazione, dunque, induce in questo caso la nascita di nuovi radicali anche in assenza di reazioni di iniziazione. Il processo degradativo dei materiali polimerici in presenza di ossigeno viene chiamato processo di auto-ossidazione; è un processo in grado di auto-alimentarsi che, una volta iniziato, continua fino alla completa degradazione del materiale e quindi fino alla perdita delle proprietà macroscopiche dei manufatti.

Dipendentemente dalla causa esterna possiamo considerare le seguenti tipologie di fenomeni degradativi:

- Degradazione meccanica: causata dagli sforzi meccanici;
- Degradazione termica e termo-ossidazione: causata dal calore e dall'ossigeno
- Foto-degradazione e foto-ossidazione: causata dalla radiazione ultravioletta e dall'ossigeno.

Degradazione meccanica: durante le lavorazioni allo stato fuso i polimeri sono soggetti ad elevati sforzi meccanici che possono essere considerati come una forma di energia che, agendo sul polimero, può provocare fenomeni degradativi. La degradazione meccanica agisce producendo dei macro-radicali che seguono gli schemi generali di reazione sopra riportati, dando risultati finali analoghi, con differente comportamento a seconda della presenza o meno di ambiente ossidante. Dato che è lo sforzo meccanico a causare la rottura dei legami, l'entità dei processi degradativi dipende dal livello di sforzi presente nel sistema. Poiché lo sforzo è il prodotto della viscosità del polimero per il gradiente di velocità, l'entità dei fenomeni degradativi dipende, certamente, dalla viscosità del polimero. Quest'ultima va decrescendo con la temperatura, per cui, nel caso di degradazione meccanica, i processi degradativi vanno diminuendo all'aumentare della temperatura. La viscosità è funzione anche del peso molecolare, per cui i fenomeni di degradazione meccanica diventano sempre più importanti al crescere del peso molecolare del polimero. L'effetto tipico dei fenomeni di degradazione meccanica è una drastica diminuzione del peso molecolare; quest'ultimo diminuisce rapidamente

all'inizio del processo e poi decade lentamente raggiungendo un peso molecolare limite che non cambia più nel tempo.

Degradazione termica e termo-ossidazione: durante la lavorazione i polimeri sono sottoposti a temperature elevate e dunque all'azione dell'energia termica che è sicuramente una delle cause più frequenti e più pericolose di degradazione dei materiali polimerici. In presenza di ossigeno, inoltre, l'azione della temperatura è fortemente aggravata dalle reazioni di ossidazione che avvengono fra i radicali prodotti dalla scissione per via termica delle catene macromolecolari e l'ossigeno stesso.

Foto-degradazione e foto-ossidazione: la degradazione per effetto della radiazione ultravioletta è possibile in quanto la componente UV presente nella radiazione solare compresa fra 290 e 400 nm è sufficiente a provocare la rottura dei legami presenti nelle macromolecole. Molti polimeri in realtà, comprese le poliolefine, non assorbono radiazioni UV nel campo spettrale di tale energia, per cui dovrebbero essere immuni a questa tipologia di degradazione. Tali polimeri sono tuttavia soggetti a fenomeni foto-degradativi in quanto contengono residui catalitici o gruppi funzionali formati durante le fasi di lavorazione che, essendo in grado di interagire con la radiazione ultravioletta, fungono da iniziatori del processo di degradazione. I gruppi più attivi per l'iniziazione della foto-degradazione, o gruppi cromofori, risultano essere i gruppi carbonili e perossidici. Nel caso delle poliolefine, sono stati proposti due diversi meccanismi di foto-degradazione (Norrish I e II) che evidenziano la formazione di radicali liberi e di insaturazioni. Considerando la presenza di gruppi ossigenati, ad esempio carbonili, le due reazioni possono scriversi come riportato in figura 9. Il primo processo porta alla formazione di due radicali liberi che, in assenza di ossigeno, potrebbero ricombinarsi senza dare luogo a diminuzione del peso molecolare. Il secondo processo provoca invece la frammentazione della catena polimerica con conseguente degradazione della stessa.

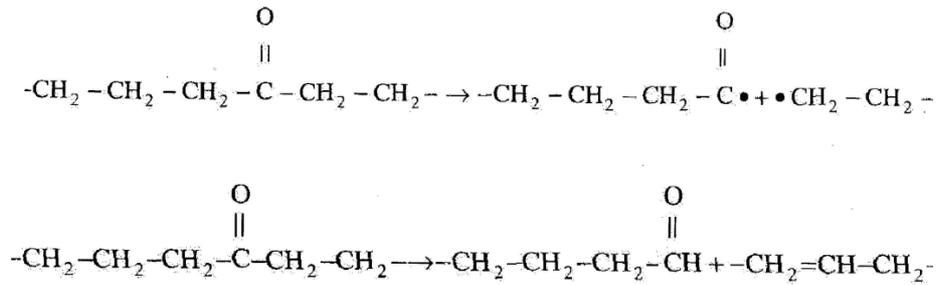


Figura 9: meccanismi di foto-degradazione nelle poliolefine

Se si opera in presenza di ossigeno la reazione Norrish I attiva un processo di ossidazione a catena del polimero con formazione di gruppi chetonici che attivano altre reazioni di decomposizione. Affinchè la foto-degradazione proceda, occorre quindi che si formino dei gruppi ossigenati capaci di assorbire le radiazioni ultraviolette e decomporsi secondo le reazioni riportate.

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

L'UHMWPE è un polietilene con massa molecolare media superiore a $2 \cdot 10^6$ uma. Sebbene sia un polimero con struttura sostanzialmente lineare, presenta una densità relativamente bassa ($0,935 \text{ g/cm}^3$) e una cristallinità inferiore rispetto a quella degli altri tipi di polietilene (45-65%). Queste caratteristiche strutturali rendono duttile e tenace il materiale, ma anche più soggetto a creep e ad assorbimento di liquidi. Le caratteristiche peculiari dell'UHMWPE sono un'elevata resistenza all'abrasione, una ottima resistenza all'urto, un basso coefficiente di attrito superficiale e una resistenza elevata alle radiazioni. Inoltre, l'elevata stabilità chimica e l'ottima biocompatibilità, rendono il polietilene ad ultra alto peso molecolare un ottimo bio-materiale da utilizzare in ambito ortopedico, soprattutto per componenti di protesi articolari (coppa acetabolare in protesi d'anca, inserto tibiale in protesi di ginocchio). Il maggiore problema legato all'utilizzo dell'UHMWPE è l'usura. Studi istologici di tessuti periprotetici, infatti, mostrano la presenza di particelle di polietilene di dimensioni variabili, rilasciate da fenomeni di

usura della coppa acetabolare o dell'inserto tibiale in UHMWPE [1]. Per ovviare a tale problema si provvede a far reticolare il UHMWPE sottoponendolo a radiazioni ad alta energia; tali radiazioni causano, però, l'insorgenza di radicali liberi che potrebbero dare inizio ad una cascata di reazioni di degradazione [1-2]. Si ritiene che le reazioni di ossidazione nel polietilene seguano un meccanismo simile a quello di ossidazione dei lipidi in vivo. Nell'UHMWPE irraggiato, infatti, sono predominanti i radicali liberi derivanti dalla rottura dei legami OH. L'ossigeno, se presente, reagisce con i radicali liberi primari e forma radicali liberi perossidici. Questi radicali perossidici, in assenza di un antiossidante estraggono un atomo di idrogeno da altre catene polimeriche, creando nuovi radicali liberi che possono a loro volta reagire ancora con l'ossigeno [3].

Per indagare gli effetti della termo-ossidazione, Costa et al. [4] hanno formulato film sottili, con uno spessore di 40 μ m, che sono stati inseriti in un forno ventilato alla temperatura di 100°C. La figura 10 mostra gli spettri FT-IR, collezionati in funzione del tempo di termo-ossidazione. Si nota un andamento della formazione di specie carbonili che cambia dopo circa 200 ore; dall'analisi degli spettri collezionati si evince la formazione nelle prime 200 ore di esteri (1741 cm^{-1} e 1169 cm^{-1}) e acidi carbossilici (1713 cm^{-1}), mentre in seguito sono riscontrabili anche chetoni (1718 cm^{-1}), lattoni (1786 cm^{-1}), ulteriori esteri, idrogeno legato OH (3450 cm^{-1}) e gruppi terminali metili e transvinilenici (1378 cm^{-1} e 965 cm^{-1} rispettivamente). Dall'analisi delle curve di crescita dei gruppi carbonili in funzione del tempo di termo-ossidazione (Figura 11) è possibile ipotizzare che il processo di termossidazione si componga di due parti: una iniziale decomposizione dei perossidi alchili primari provenienti dalla degradazione degli esteri ed una successiva termo-ossidazione dell' UHMWPE a causa delle specie che mostrano un periodo d'induzione.

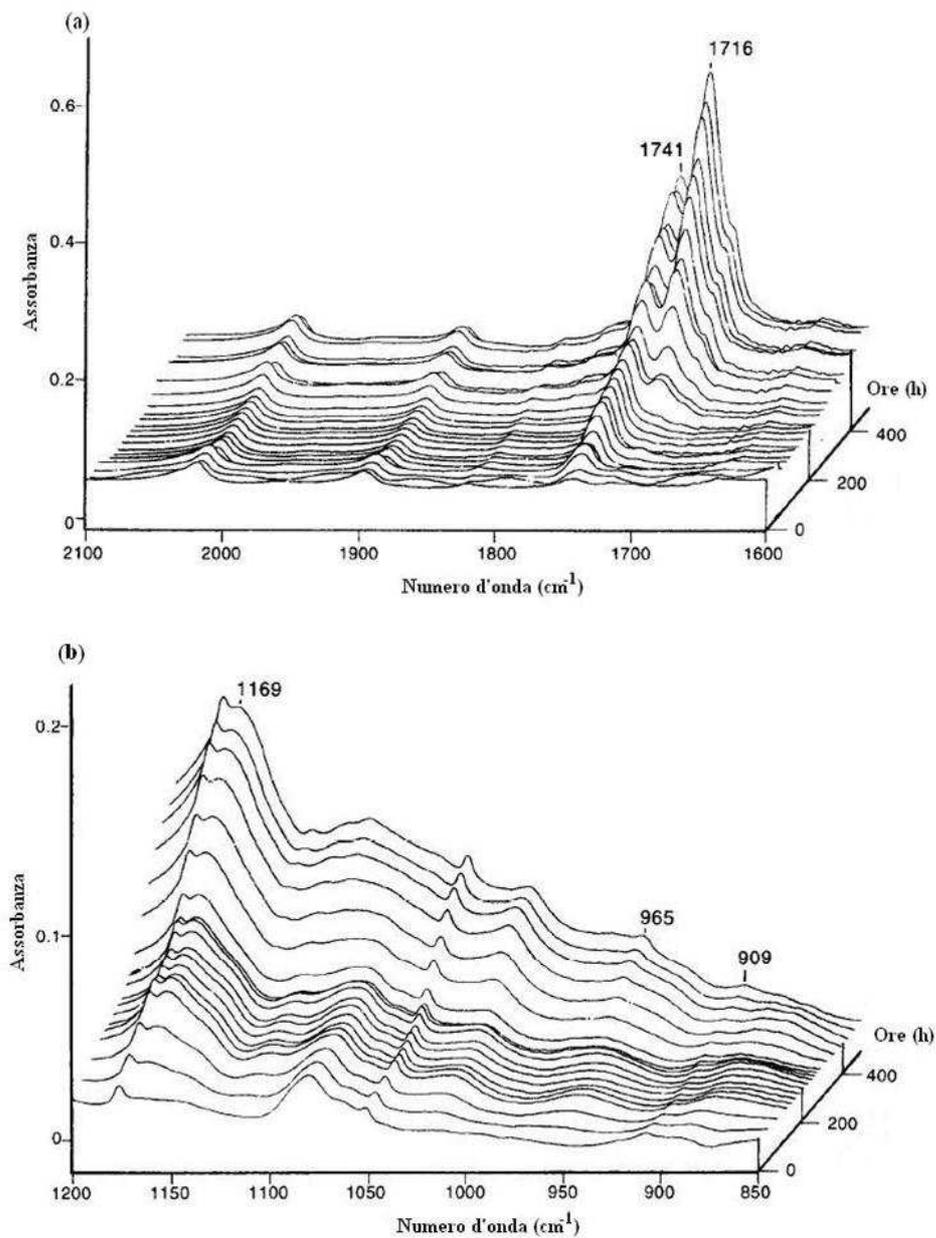


Figura 10: spettri FT-IR, collezionati in funzione del tempo di termo-ossidazione per UHMWPE

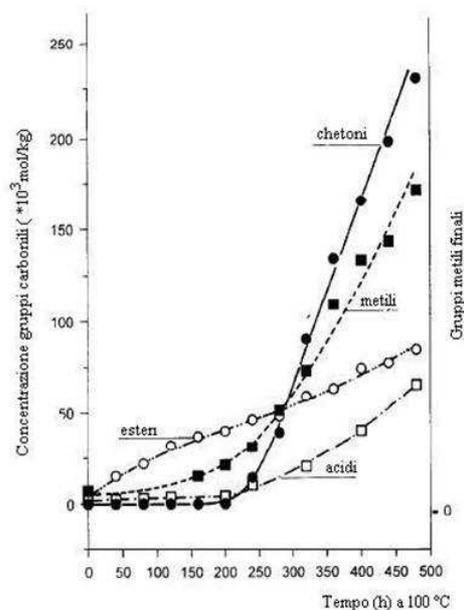


Figura 11: curve di crescita dei gruppi carbonili in funzione del tempo di termossidazione

La decomposizione dei perossidi non include la formazione di radicali liberi, poiché se così fosse, ogni gruppo perossidico dovrebbe dare due radicali che evolvono poi in un idroperossido secondario e in un chetone, rendendo parallela la formazione di esteri e chetoni: ciò va contro ai dati sperimentali, essendo evidente la predominanza dei chetoni sugli esteri. Se durante i processi ossidativi il campione si trova in un ambiente chiuso, inoltre, è possibile trovare tracce di prodotti volatili quali H_2 , H_2O , CO e CO_2 . Un meccanismo per la termossidazione dell' UHMWPE che tenga conto di tutti questi fattori è sintetizzato in Figura 12.

La presenza di idrogeno molecolare, e dei gruppi esteri, è la conseguenza della decomposizione di perossidi alchili primari (1). Per la spiegazione delle reazioni successive è necessaria la presenza di radicali alchili iniziali la cui origine non è ancora del tutto chiara (probabilmente dovuta all'irradiazione). Questi radicali prendono un idrogeno dalle catene del polimero, formando radicali alchili secondari (I), i quali formano radicali perossidici (II) tramite ossigeno (3) e quindi

idroperossidi (III, 4). L'idroperossido può decomporsi in chetone e acqua (6), o in radicali alcossi e idrossile (5) che formano rispettivamente un alcol secondario e acqua tramite sottrazione d'idrogeno da una catena vicina (7). In alternativa, un radicale alcossi può formare un'aldeide, tramite β -scissione, e un nuovo radicale primario (8); tuttavia gruppi di aldeidi non sono stati mai trovati nei prodotti di degradazione del PE solido, probabilmente a causa dell'idrogeno dell'aldeide, facilmente attratto dal radicale primario, formando così un radicale acile e un gruppo metile finale (9). Il radicale acile può reagire con ossigeno e formare peracidi (14). CO, rinvenuto tra i prodotti volatili, può essere perso dal radicale acile, formando un radicale alchile (10) che, assieme ad ossigeno molecolare e sottrazione d'idrogeno dalla catena polimerica, porta ad un idroperossido primario e successivamente ad acidi carbossilici perdendo idrogeno molecolare (11),(12),(13). Non è comunque da escludere che il radicale primario formato dalla β -scissione (8) possa reagire con l'ossigeno per dare un radicale perossidico e quindi percorrere gli step (11),(12) e (13). Altri esteri possono essere eventualmente formati dall'idroperossido primario formato.

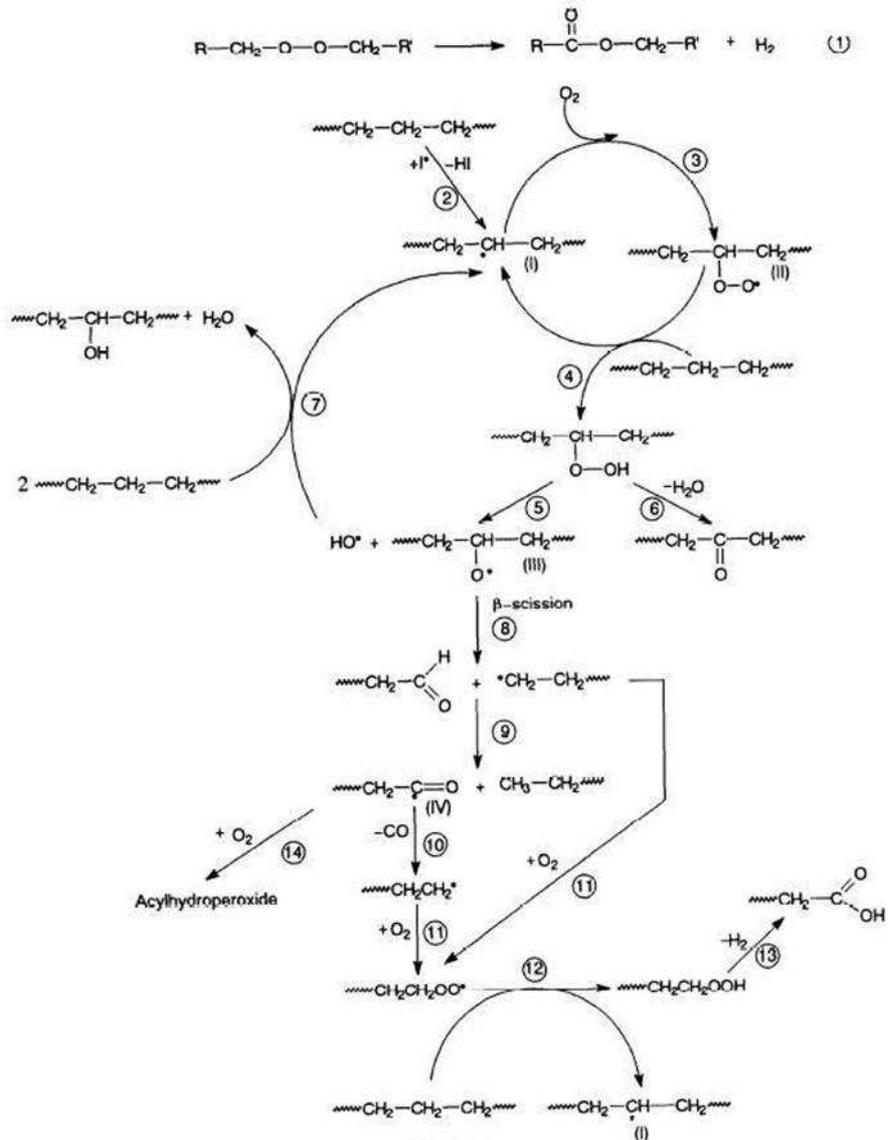


Figura 12: meccanismo per la termossidazione dell' UHMWPE

Per indagare gli effetti della fotossidazione, i campioni di UHMWPE, sempre ad opera di Costa et al. [4] sono stati irradiati a 60°C in unità SEPAP 12-24. La

figura 13 riporta gli spettri FT- IR collezionati in funzione del tempo di foto-ossidazione.

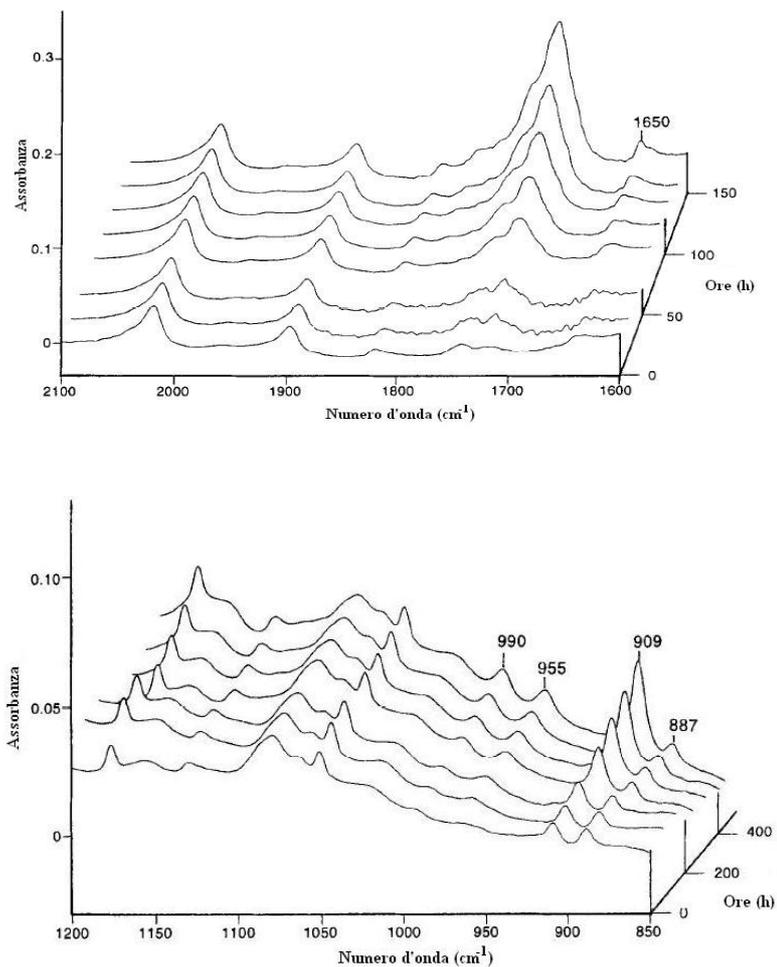


Figura 13: spettri FT- IR collezionati in funzione del tempo di foto-ossidazione

L'andamento della formazione delle specie carbonili è comparabile con quello della termossidazione. È sempre presente la formazione di esteri (1740 cm⁻¹), ma compaiono anche specie insature che non sono state riscontrate nelle

termossidazione, quali vinili (909 e 989 cm^{-1}) e vinilenici (965 cm^{-1}). Il segnale a 1169 cm^{-1} è dovuto allo stretching del legame C-O degli esteri. Dall'analisi infrarossa differenziale (figura 14) si evince che nelle prime 30 ore di irradiazione si formano principalmente esteri (1740 e 1169 cm^{-1}) e una piccola quantità di acidi, mentre dopo 70 ore si formano più chetoni e acidi (1717 cm^{-1}). Proseguendo fino a 110 ore, la produzione di questi ultimi diventa preponderante su quella degli esteri, e si riscontrano anche assorbimenti crescenti a 1409 cm^{-1} , dovuti ai CH_2 dei chetoni, a 1378 cm^{-1} , dovuto ai gruppi terminali CH_3 delle catene, e a 909 , 989 , e 965 cm^{-1} , dovuti a vinili e vinilidenici. Il meccanismo di reazione ipotizzato è molto simile a quello della termossidazione. Una prima differenza risiede nella causa della decomposizione dei perossidi alchili iniziali (1), che è la radiazione UV anziché il calore. Anche in questo caso la reazione (1) non coinvolge la formazione di radicali liberi.

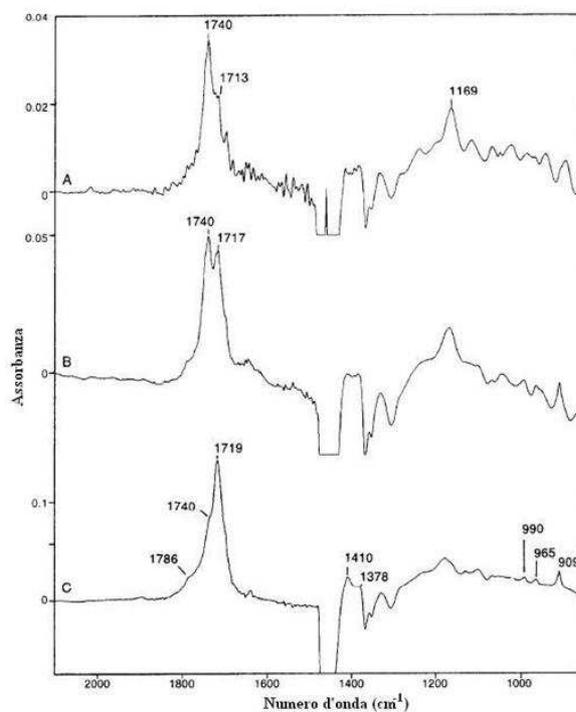


Figura 14: analisi infrarossa differenziale

Degradazione e stabilizzazione dei materiali polimerici

Le reazioni da 2 a 7 sono identiche a quelle della termossidazione. Anche in questo caso il radicale III può essere soggetto a β -scissione, ma la maggiore formazione di vinili e acidi mostra che le reazioni più favorite sono (16) e (17). I chetoni che nei processi di termossidazione si accumulavano entro le catene polimeriche, seguono adesso due reazioni distinte: tramite la Norrish 1 (16) si formano un radicale acile ed un radicale alchile primario (e gli step successivi sono analoghi allo schema 1); tramite la Norrish 2 (17), invece, si formano un chetone metile e un radicale vinile.

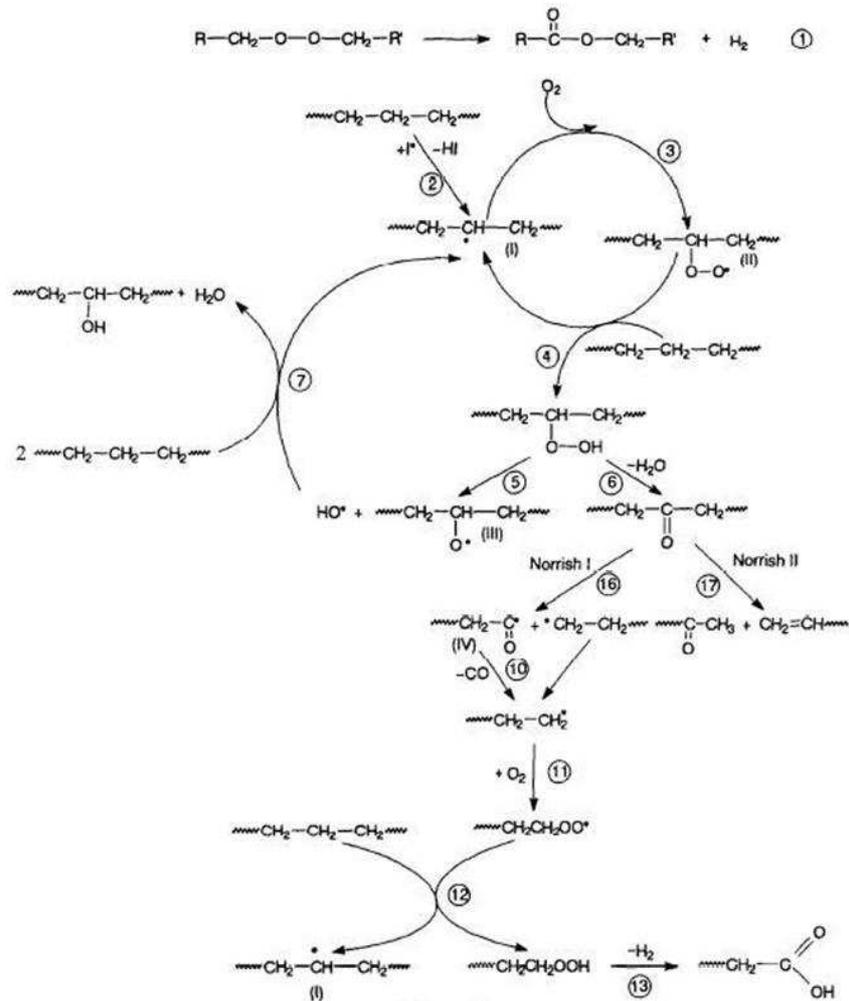


Figura 15: meccanismo per la foto-ossidazione dell' UHMWPE

2.3 Stabilizzazione dei materiali polimerici

La stabilizzazione dei materiali polimerici è l'operazione con cui uno o più additivi possono interagire nei meccanismi dei processi degradativi evitando che le macromolecole continuino a subire variazioni strutturali e rallentando, quindi, le reazioni di degradazione. Naturalmente, lo scopo ultimo di tutti gli interventi di stabilizzazione, è quello di evitare il deterioramento chimico-fisico del materiale polimerico durante la fase di lavorazione e di aumentare la durabilità e la vita utile del manufatto finale. I vari additivi utilizzati come agenti stabilizzanti devono possedere una serie di requisiti. In particolare:

- Devono essere in grado di espletare efficacemente il loro effetto protettivo;
- Devono essere facilmente incorporabili all'intero della matrice polimerica;
- Devono sopravvivere alla fase di lavorazione del polimero;
- Devono mantenere l'effetto per tutta la vita utile del manufatto;
- Devono rimanere all'interno della matrice polimerica e non devono andare perduti per motivi fisici (quali evaporazione e/o di lavaggio).

Un aspetto cruciale che può compromettere il successo degli additivi stabilizzanti è la loro compatibilità con la matrice polimerica in cui si trovano inseriti.

In linea generale, le due grandi categorie di additivi stabilizzanti per i materiali polimerici, stabilizzanti termici e stabilizzanti alla luce, agiscono interrompendo i classici meccanismi di auto-ossidazione dei polimeri, riuscendo ad inibire ed a rallentare i processi degradativi.

Stabilizzazione termica: la stabilizzazione termica e termo-ossidativa dei polimeri si effettua utilizzando molecole anti-ossidanti che sono in grado di intrappolare i radicali liberi e di trasformarli in prodotti stabili. Gli anti-ossidanti vengono suddivisi in:

- Anti-ossidanti primari: intervengono nel primo ciclo della degradazione ossidativa reagendo con i radicali impedendo la propagazione della degradazione. I composti facenti parte di questa classe sono le ammine

storicamente impedito, i fenoli stericamente impediti e i cattura tori di idrogeno.

- Anti-ossidanti secondari: reagiscono con gli idroperossidi ed evitano le reazioni a catena dovute alle successive reazioni di queste specie che portano alla formazione di nuovi radicali. Gli anti-ossidanti secondari sono composti del fosforo e dello zolfo che intervengono sugli idroperossidi, impedendo il secondo ciclo degradativo.

Stabilizzazione foto-ossidativa: per la protezione e la stabilizzazione dei materiali polimerici vengono individuate tre grandi categorie di stabilizzanti alla luce (anti UV):

- UV-absorbers (assorbitori di radiazione UV): sono delle molecole capaci di assorbire le radiazioni nell'intervallo 300-400 nm. Sono dei composti organici in grado di assorbire l'energia e dissiparla, solitamente come energia termica, senza innescare nuove foto-reazioni. In generale, l'energia UV assorbita porta le molecole dello stabilizzante in uno stato eccitato e queste, tramite rapidi processi intramolecolari, ritornano al loro stato iniziale dopo aver liberato energia termica. I benzofenoni, benzotriazoli e triazine sono i composti più utilizzati di questa classe di stabilizzanti.
- Quenchers (disattivatori di gruppi cromofori): sono sostanze in grado di disattivare i gruppi cromofori che si formano per termo-ossidazione e sono attivatori della fotolisi degli idroperossidi. I quenchers sono in grado di disattivare i cromofori nel loro stato eccitato attraverso un trasferimento di energia che viene poi eliminata sotto forma di energia termica.
- Radical scavengers (disattiva tori/cattura tori di radicali) e donatori di idrogeno: sono molecole in grado di disattivare i radicali, nella maggior parte dei casi tramite la donazione di un atomo di idrogeno. Le ammine stericamente impedito (HALS – Hindered Amine Light Stabilizers) sono sostanze particolarmente efficaci nella protezione foto-ossidativa dei materiali polimerici. Il complesso meccanismo della loro azione stabilizzante non è ancora del tutto chiaro; in modo semplificato la loro funzione può

essere spiegata ammettendo che una molecola di ammina risulta essere in grado di bloccare due radicali, di cui uno ossidato, e torna in ciclo continuando a spegnere radicali senza perdere la sua attività.

2.3.1 Stabilizzanti di origine naturale

Negli ultimi anni, a causa della crescente preoccupazione per le problematiche connesse con la salvaguardia dell'ambiente, l'attenzione del mondo accademico e dell'industria si è sempre più focalizzata sull'utilizzo di sostanze di origine naturale che possano gradualmente sostituire i composti di origine sintetica, il cui utilizzo può essere discutibile dal punto di vista ambientale. L'uso di additivi stabilizzanti di origine sintetica per la protezione e la stabilizzazione dei materiali polimerici costituisce una via senza dubbio efficace per l'ottenimento di manufatti aventi maggiore durabilità, ma le molecole utilizzate possono costituire un pericolo per la salute umana e per l'ambiente, nel momento in cui esse, per azione di vari agenti fisici, vengono rilasciate dal sistema polimerico in cui si trovano nell'ambiente esterno. L'utilizzo di sostanze stabilizzanti di origine naturale può costituire una valida soluzione ai problemi sopra considerati. In natura, le molecole anti-ossidanti svolgono un ruolo chiave nella protezione dei vegetali, degli animali e degli esseri umani dai radicali liberi presenti nei sistemi biologici viventi. Vitamine quali la vitamina C e la vitamina E, flavonoidi, quali la quercetina o il resveratrolo, e il β -carotene sono sostanze di origine naturale, non tossiche, aventi funzionalità anti-ossidanti in grado di allungare i tempi di vita delle specie viventi e che possono essere efficacemente impiegate nella protezione dei materiali polimerici contro i meccanismi degradativi termo- e/o foto-ossidativi.

2.3.1.1 α -Tocopherolo

La molecola di α -tocopherolo è quella componente della Vitamina E che presenta la più elevata attività antiossidante, in quanto è in grado di reagire con i radicali liberi presenti nelle membrane cellulari e proteggere gli acidi grassi polinsaturi dalla degradazione ossidativa [5-7].

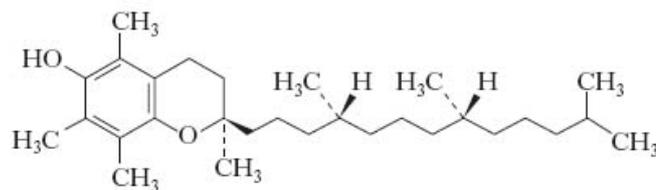


Figura 16: α -tocopherolo

L'attività antiossidante dell' α -tocopherolo 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, che può combinarsi con un altro radicale libero perossidico.

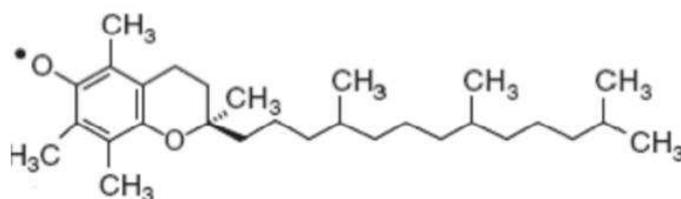


Figura 17: radicale α -tocopherossilico

L' α -tocopherolo può quindi impedire che due radicali liberi perossidici attacchino altre catene di acidi grassi e producano altri radicali liberi; in questo modo la cascata ossidativa viene bloccata. In letteratura sono presenti molti lavori sull'utilizzo di questa molecola di origine naturale come antiossidante e stabilizzante per matrici polimeriche in generale [8-10], ed, in modo particolare, per matrici poliolefiniche [11-13].

α -tocopherolo è un anti-ossidante alimentare approvato dall'Unione Europea (E346), e le sue caratteristiche di migrazione da matrici poliolefiniche sono simili a quelle dell'anti-ossidante commerciale di origine sintetica Irganox 1076, il quale è approvato dalla Food and Drugs Administration (FDA) per essere utilizzato come additivo in packaging alimentare. Oltre ad essere un efficiente anti-ossidante per i sistemi poliolefinici, con attività stabilizzanti per questi sistemi anche maggiori di

quelle riscontrate nel caso di molecole sintetiche commerciali del tipo Irganox 1010 [14], l' α -tocopherolo è in grado di proteggere polietilene e polipropilene durante le fasi di estrusione ad elevata temperatura. L'elevata efficienza di questa molecola nella protezione di matrici poliolefiniche può essere spiegata considerando diversi aspetti. Innanzitutto, studi sulla sua attività anti-ossidante hanno mostrato che l' α -tocopherolo risulta essere un efficiente radical scavenger nei confronti dei radicali alchilici [15]. Inoltre, alcuni suoi prodotti di ossidazione (vedi specie I, II, III, IV, V in figura 18) posseggono essi stessi delle proprietà anti-ossidanti, essendo chain-breaking e potendo disattivare i radicali alchilici e perossidici [15].

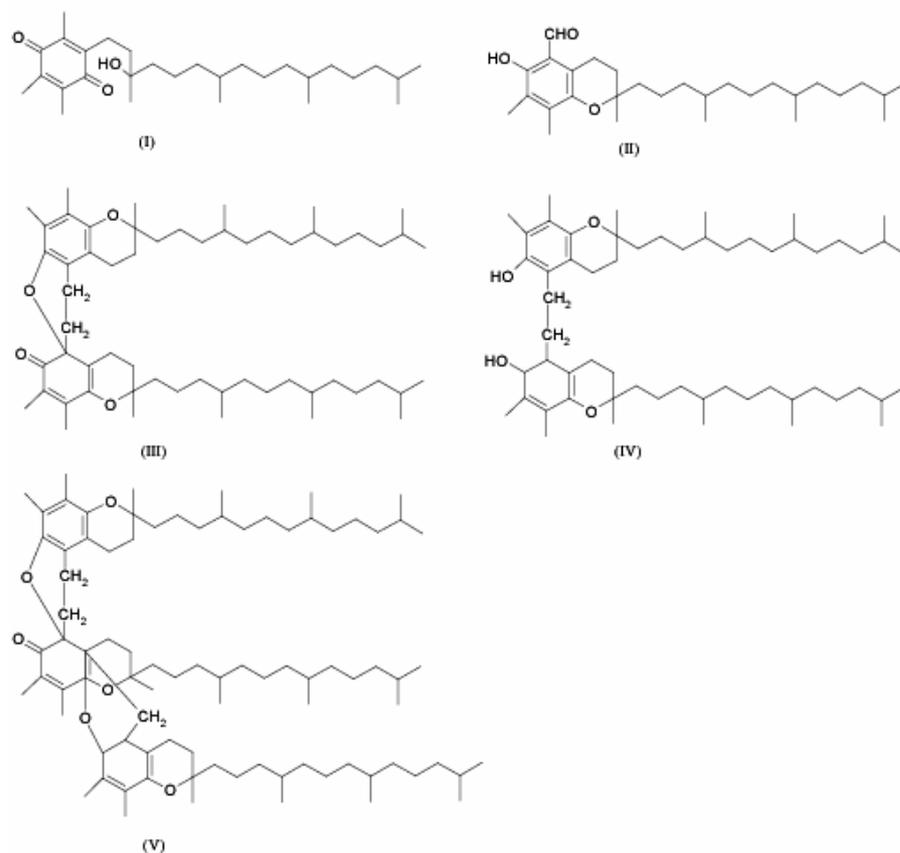


Figura 18: prodotti di ossidazione dell' α -tocopherolo

La molecola di α -tocopherolo è stata utilizzata nel corso degli ultimi anni per aumentare la biostabilità e la biocompatibilità di molti materiali polimerici. In modo particolare, l' α -tocoferolo è stato ampiamente usato per la stabilizzazione di polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) destinato ad uso bio-medico [15-18]. Si ritiene che le reazioni di ossidazione nel polietilene seguano un meccanismo simile a quello di ossidazione dei lipidi in vivo. Nell'UHMWPE irradiato, infatti, sono predominanti i radicali liberi derivanti dalla rottura dei legami OH. L'ossigeno, se presente, reagisce con i radicali liberi primari e forma radicali liberi perossidici. Questi radicali perossidici, in assenza di un antiossidante estraggono un atomo di idrogeno da altre catene polimeriche, creando nuovi radicali liberi che possono a loro volta reagire ancora con l'ossigeno [19-20] (Figura 19). Se nel polietilene irradiato vengono aggiunte basse quantità di α -tocopherolo i radicali liberi perossidici sottraggono un atomo di idrogeno dalla vitamina E, formando idroperossidi senza nuovi radicali liberi. La velocità di reazione della vitamina E con i radicali liberi perossidici è superiore a qualsiasi altro radicale per cui la cascata di ossidazione nel polietilene irradiato è ostacolata dalla presenza di α -tocopherolo [21].

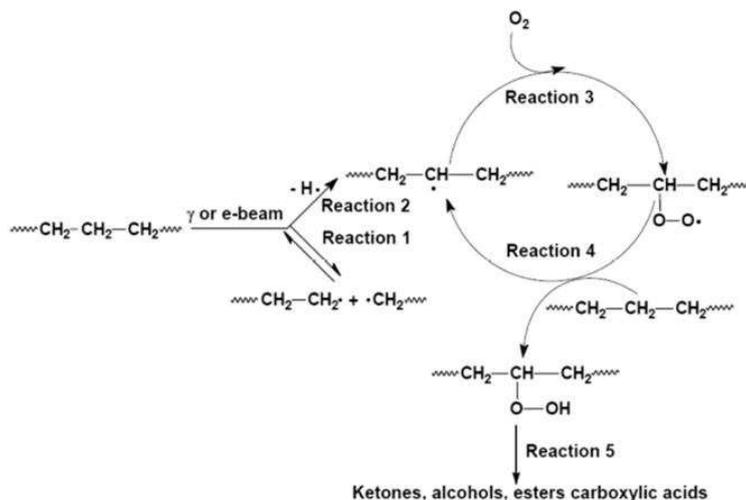


Figura 19: reazioni di ossidazione nel polietilene ad elevatissimo peso molecolare

2.3.1.2 Quercetina

I flavonoidi rappresentano un interessante classe di sostanze pressochè ubiquitarie nel mondo vegetale e particolarmente abbondanti nel pompelmo, nel tè e nel vino rosso. In natura agiscono soprattutto come cromofori, anti-ossidanti e antimicrobici. Da un punto di vista chimico i flavonoidi rappresentano un ampio e complesso gruppo di composti polifenolici derivati dal fenil- γ -benzopirone, una struttura a tre anelli con due centri aromatici ed un etero ciclo ossigenato centrale.

La quercetina è un flavonoide appartenente al gruppo dei flavonoli (più precisamente è un tetraossiflavonolo), e costituisce la componente agliconica di vari glicosidi, tra cui la rutina e la quercitrina [22].

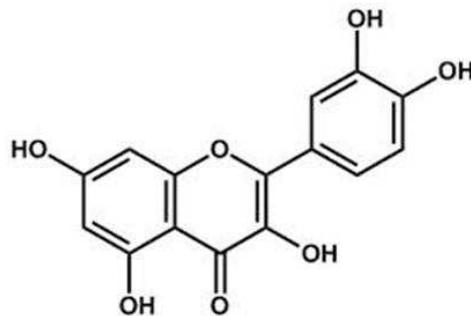


Figura 20: Quercetina

Si tratta di uno dei flavonoidi più comuni in quanto è isolabile da numerose specie vegetali. Come tutti i composti polifenolici, la quercetina presenta la peculiarità di essere un potente antiossidante in quanto è capace di proteggere le cellule dai danni causati dai radicali liberi [23-24]. In particolare tale sostanza agisce da radical scavenger, bloccando le reazioni di perossidazione dei lipidi presenti nella membrana cellulare. Numerosi studi documentano inoltre un'elevata attività anti-tumorale esplicitata dalla quercetina; nel contesto cellulare geneticamente modificato delle cellule maligne, l'azione ossidativa della quercetina è in grado di promuovere

apoptosi modulando il controllo dello stress ossidativo [25]. Quercetina libera e suoi complessi con ciclo-destrine sono stati impiegati per la protezione e la stabilizzazione di film polimerici a base di polietilene lineare a bassa densità [26]. Lo studio della termo-ossidazione di questi sistemi ha mostrato un'aumentata stabilità ossidativa della matrice polimerica contenente lo stabilizzante naturale, dimostrando una eccezionale attività antiossidante della quercetina, sia libera sia incapsulata all'interno delle ciclodestrine. Recentemente un nanocomposito innovativo con eccellente attività antitumorale è stato sintetizzato mediante polimerizzazione radicalica dell'acido metacrilico in presenza di quercetina e nanotubi di carbonio [27]. I test antiossidanti (DPPH e ABTS) condotti su questo nanocomposito hanno mostrato che l'accoppiamento covalente non interferisce con le proprietà antiossidanti del flavonoide, mentre l'attività antitumorale è stata notevolmente migliorata rispetto a quanto mostrato dalla quercetina libera.

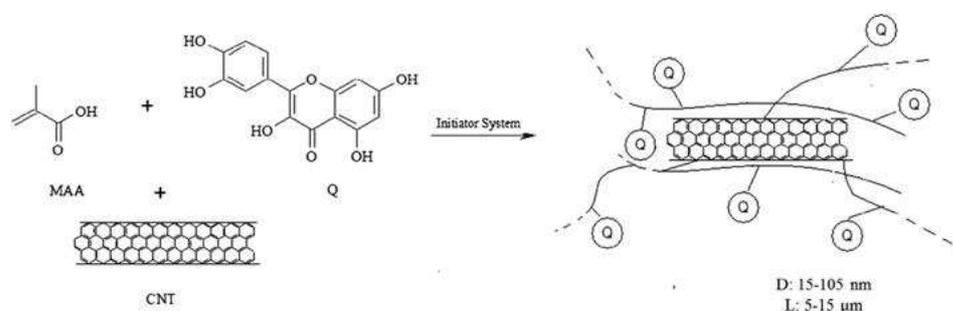


Figura 21: nanocomposito innovativo a base di quercetina e CNTs

REFERENCES

- [1] E.Oral, C.G.Beckos et al. *Biomaterials* 2008 ; 29 ; 3557-3560
- [2] L.Costa, I.Carpentier et al. *Polym Degrad Stab* 2008 ; 93 ; 1695-1703
- [3] I.Carpentieri, V.Brunella et al. *Polym Degrad Stab* 2011 ; 96 ; 624-629
- [4] L.Costa, M.P.Luda et al. *Polym Degrad Stab* 1997 ; 58 ; 41-54
- [5] R. Brigelius-Flohe, M.G. Traber *Faseb J.* 1999;13; 1145–1155.
- [6] C. Kiyose, T. Ueda *J Clin Biochem Nutr.* 2004;35; 47–52.
- [7] X.Y. Wang, P.J. Quinn. *Mol Membr Biol.* 2000;17;143–156.
- [8] B. Youngjae, T.K. Young, W.Scott *J Food Eng* 2010; 100; 239-244
- [9] S.W. Hwang, J.K.Shim et al. *Polym Int* 2012; 61; 418-425
- [10] C.B.Goncalves, L.C.Tomè et al. *J Appl Polym Sci* 2011; 119; 2468-2475
- [11] S.W. Hwang, J.K.Shim et al. *Polym Int* 2012; 61; 418-425
- [12] C.Wessling, T.Nielsen et al. *J Sci Food and Agriculture* 1999; 79; 1635-1641
- [13] S.Al-Malaika, S.Issenhuth *Polym Degrad Stab* 1999; 65; 143-151
- [14] S.Al-Malaika, S.Issenhuth *Polymer* 2001; 42; 2915-2939
- [15] S.Al-Malaika, S.Issenhuth, D.Burdick, *Polym Degrad Stab* 2001; 73; 491-503
- [16] R. Pietrabissa *Biomateriali per protesi e organi artificiali*, Patron Editore
- [17] L.Costa, I.Carpentier et al. *Polym Degrad Stab* 2008 ; 93 ; 1695-1703
- [18] I.Carpentieri, V.Brunella et al. *Polym Degrad Stab* 2011 ; 96 ; 624-629
- [19] L.Costa, M.P.Luda et al. *Polym Degrad Stab* 1997 ; 58 ; 41-54
- [20] K.Jacobson *Polym Degrad Stab* 2006 ; 91 ; 2126-2132
- [21] E. Oral, K.K. Wannomae et al. *Biomaterials* 2007 ; 28 ; 5225–5237.
- [22] C. Nichita, I. Stamatina, *Digit J Nanomat Biostruct* 2013; 8; 445-455.
- [23] H.Pool, D. Quintanar, J.Figueroa et al., *Journal Nanomaterials* 2012; 12; 24-35
- [24] A. Kumaria, S.K. Yadava, Y.B. Pakadeb et al., *Colloids and Surfaces B* 2012; 0; 184–192
- [25] G. Cirillo, O. Vittorio, S. Hampel et al., *Europ J Pharmac Sci* 2013; 49; 359–365
- [26] J.Koontz, J.E Marcy, *J Appl Polym Sci*, 117 (2010) 2299-2309
- [27] G. Cirillo, O. Vittorio, S. Hampel et al., *Europ J Pharmac Sci* 2013; 49; 359–365

Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti

3. Nanocompositi a base di stabilizzanti sintetici: studio termo-ossidativo

Molecole anti-ossidanti commerciali di origine sintetica sono state covalentemente legate sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio a parete multipla. Le nanoparticelle ibride così ottenute sono state introdotte in una matrice polietilenica ed utilizzate come nanoriempitivi multifunzionali utili all'ottenimento di nanocompositi termicamente stabili. Lo studio termo-ossidativo dei nanocompositi ottenuti secondo diverse tipologie di lavorazione ha mostrato come le nanoparticelle recanti funzionalità anti-ossidanti siano in grado di proteggere la matrice polimerica dalla degradazione termo-ossidativa, rallentando i meccanismi di degradazione della matrice stessa. La combinazione di molecole anti-ossidanti e nanotubi di carbonio offre, quindi, un percorso interessante che permette di mettere assieme la multifunzionalità di ibridi innovativi con nanocompositi a base polimerica termicamente stabili.

3.1 UHMWPE/Irg1076-f-CNTs

3.1.1 Parte sperimentale

Materiali utilizzati:

- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes) ottenuti per CCVD, funzionalizzati con gruppi OH (CNTs-OH). Principali caratteristiche: diametro esterno 120÷180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 µm, purezza>95%; contenuto di gruppi OH circa 1% in peso;
- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes) ottenuti per CCVD, usati come riferimento (CNTs). Principali caratteristiche: diametro esterno 120÷180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 µm, purezza>95%;
- 1-octadecanolo, N,N'-Dicicloesilcarbodiimmide, DCC, (Sigma-Aldrich) usati senza alcun processo di purificazione;

- Octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-idrossifenil)-propionato, un anti-ossidante del tipo fenolo impedito commercializzato da Ciba® Specialty Chemicals con il nome commerciale di Irganox® 1076 (peso molecolare di 531 g/mol) è stato utilizzato come precursore dell'anti-ossidante.
- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Adrich); peso molecolare 3,000,000-6,000,000 uma; densità 0.94 g/mL a 25 °C.

Procedura di funzionalizzazione dei CNT:

Si è provveduto, come primo step della procedura di funzionalizzazione dei CNTs, ad idrolizzare lo stabilizzante commerciale Irganox® 1076 in modo da eliminare la lunga coda alchilica secondo il seguente schema:

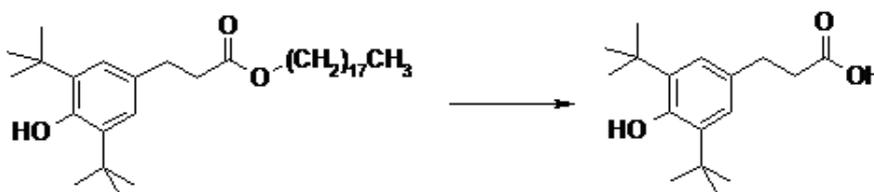


Figura 22: procedura di idrolizzazione della molecola Irganox 1076

è stata preparata una sospensione di 2 g (3.77 mmol) dell'anti-ossidante Ciba® IRGANOX® 1076 in una soluzione metanolo/acqua (45mL + 15mL) e 0,65 g di MeONa (12mmol). La soluzione ottenuta è stata riflussata sotto atmosfera di N₂ per 3 ore, quindi raffreddata e mantenuta a temperatura ambiente per una notte. La miscela risultante, filtrata per rimuovere l'alcol stearico formato, è stata acidificata con HCl concentrato e nuovamente filtrata per ottenere lo stabilizzante idrolizzato. Il prodotto è stato lavato con acqua e asciugato a 70°C. sono stati ottenuti 0,780 g di solido, con una resa del 74%.

Il derivato carbossilico così ottenuto dallo stabilizzante commerciale è stato quindi immobilizzato sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio recanti funzionalità ossidriliche (CNTs-OH) attraverso una reazione di esterificazione con i CNTs, in presenza di DCC (dicicloesilcarbodiimmide), secondo lo schema riportato in figura 23. È stata preparata una sospensione di 1 g di OH-CNTs in una soluzione di 0,402 g (1,44 mmol) dello stabilizzante idrolizzato e 0,30 g (1,44 mmol) di DCC

in THF (80 mL). La miscela risultante è stata sonicata per 1 minuto, e miscelata a temperatura ambiente per 5 giorni. La sospensione nera risultante è stata filtrata, il solido è stato lavato con DMF e MeOH e asciugata a 70°C per una notte. Sono state ottenute in questo modo le nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNTs.

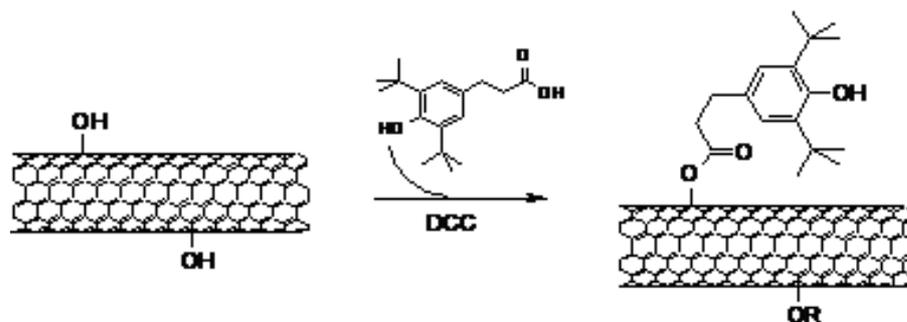


Figura 23: procedura di funzionalizzazione dei CNTs

Preparazione del nano composito a base di UHMWPE: Per la preparazione dei nanocompositi sono state utilizzate due diverse lavorazioni:

- pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da miscelazione allo stato fuso in un miscelatore-estrusore bivate da laboratorio Haake Minilab (T=210°C, t=5 min, velocità di rotazione delle viti: 100 rpm). Le nanoparticelle ibride sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso.
- pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da agitazione magnetica a temperatura ambiente per un tempo pari ad 1 ora. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di compattazione a caldo (hot-compaction) in una pressa a compressione Carver (T=210°C, t =5 min per la formulazione di film con spessore pari a 0.4 mm, t= 8 min per la formulazione di provini con spessore pari a 2 mm). Le nanoparticelle sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso.

La matrice pura è stata sottoposta, in entrambe i casi, alla stessa lavorazione.

Caratterizzazione:

- Le analisi ATR-FTIR sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer GX equipaggiato con cristallo di germanio per l'analisi superficiale. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹;
- Le analisi termo-gravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Exstar TG/DTA Seiko 7200 ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min da 30 a 750°C sotto atmosfera di azoto;
- Uno strumento Applied Biosystems 4800 MALDI TOF/TOFTM Analyzer è stato utilizzato per collezionare gli spettri MALDI dei CNTs funzionalizzati. I sistemi da analizzare sono stati dapprima disciolti in etanolo ad una concentrazione di circa 15 mg/mL e sonicati per 5 min;
- Le proprietà reologiche dei nanocompositi formulati sono state effettuate in un reometro a piatti piani paralleli Rheometric Scientific (USA) RDA II alla temperatura di 210°C; la viscosità complessa (η^*) è stata misurata effettuando dei frequency sweep tests da 10⁻¹ a 10² rad/s, con una deformazione massima del 2%. Come dimostrato da strain sweep tests preliminari, tale valore è sufficientemente basso per essere in regime viscoelastico lineare.
- Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei films sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad una magnificazione di 20X.
- Prove di estrazione sono state eseguite per mezzo di un estrattore Soxhlet utilizzando p-xilene come solvente. Circa 0,03 g di ogni campione è stato esposto a riflusso in p-xilene ad una temperatura vicina al suo punto di ebollizione. Il tempo di estrazione è stato di circa 120 ore.
- La termo-ossidazione dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 120°C su films sottili con spessori di circa 100 μm ;
- L'andamento della degradazione dei nanocompositi è stata effettuata attraverso analisi di spettroscopia FT-IR utilizzando uno spettrometro FT-

IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri FT-IR sono stati collezionati ad intervalli regolari di 24 ore, sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

3.1.2 Risultati e Discussione

L'avvenuta funzionalizzazione della superficie dei nanotubi di carbonio con le molecole reattive anti-ossidanti è stata valutata attraverso analisi spettroscopiche, termo-gravimetriche e MALDI-TOF. Lo spettro ATR-FTIR relativo alle nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNT, Figura 24, mostra deboli bande nella regione dello stretching dei gruppi CH, suggerendo la presenza di gruppi alifatici dovute alle molecole di anti-ossidante innestate. In particolare, sono visibili segnali a 2917 e 2845 cm^{-1} , relativi allo stretching asimmetrico e simmetrico del metilene.

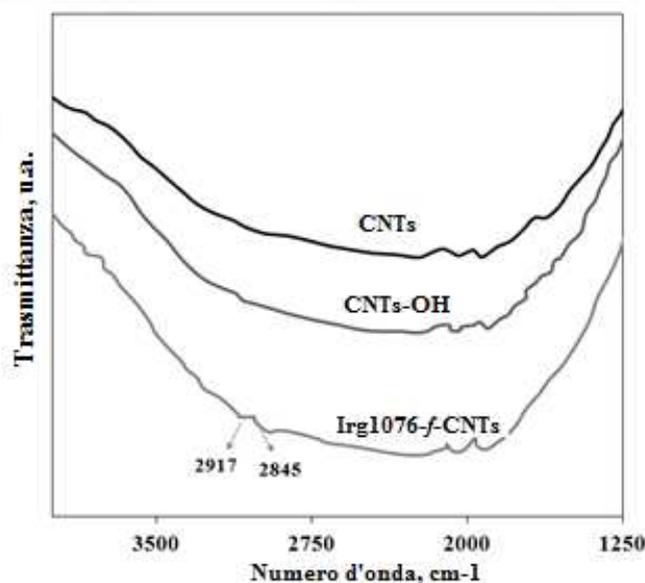


Figura 24: spettro ATR-FTIR relativo alle nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNT

L'analisi TGA indica una perdita di peso a più basse temperature per le nanoparticelle OH-CNT e Irg1076-f-CNT (Figura 25), a causa della volatilizzazione dei gruppi idrossilici e anti-ossidanti innestati sulla superficie dei nanotubi di

carbonio. I residui in peso alla fine dell'analisi termo-gravimetrica ammontano al 98,1 % e 97,0 % per i OH-CNT e Irg1076-f-CNT, rispettivamente, mentre un residuo del 99,1 % è stato trovato per i CNT puri probabilmente a causa di una parziale decomposizione del materiale carbonioso. La perdita di peso notata per tutti i campioni fino a 100 °C è probabilmente dovuta a piccole quantità di acqua residua presente.

Per poter univocamente confermare la presenza delle molecole di anti-ossidante sulla superficie dei nanotubi di carbonio, sono state effettuate delle analisi tramite MALDI-TOF, i cui risultati sono riportati in Figura 26. Poiché il peso molecolare dei CNTs con le funzionalità superficiali va oltre l'intervallo di misura indagato, i campioni funzionalizzati sono stati sottoposti ad un trattamento termico per poter staccare la molecole di anti-ossidante covalentemente legate. Gli spettri collezionati prima del trattamento termico non mostrano picchi caratteristici, suggerendo la natura del legame covalente della molecola di Irganox sulla superficie esterna dei CNTs.

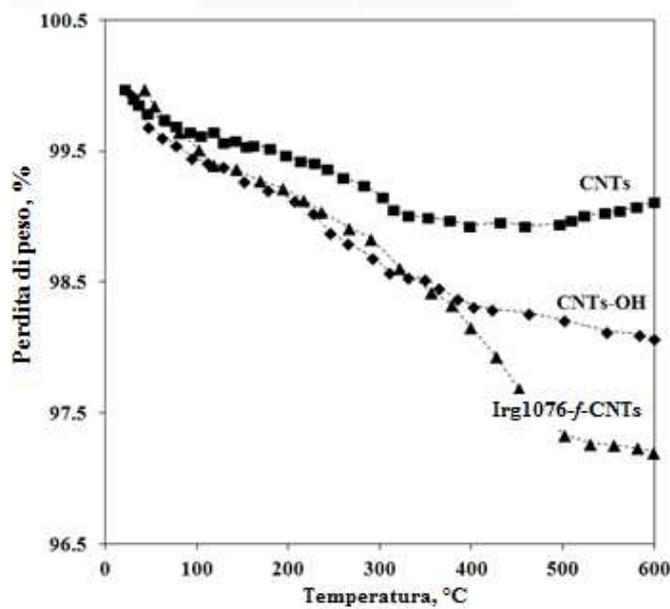


Figura 25: analisi TGA per i CNTs con e senza funzionalizzazione

Dopo il cleavage termico si nota invece la comparsa di un picco intenso a m/z 301,157 a causa del rilascio della molecola antiossidante.

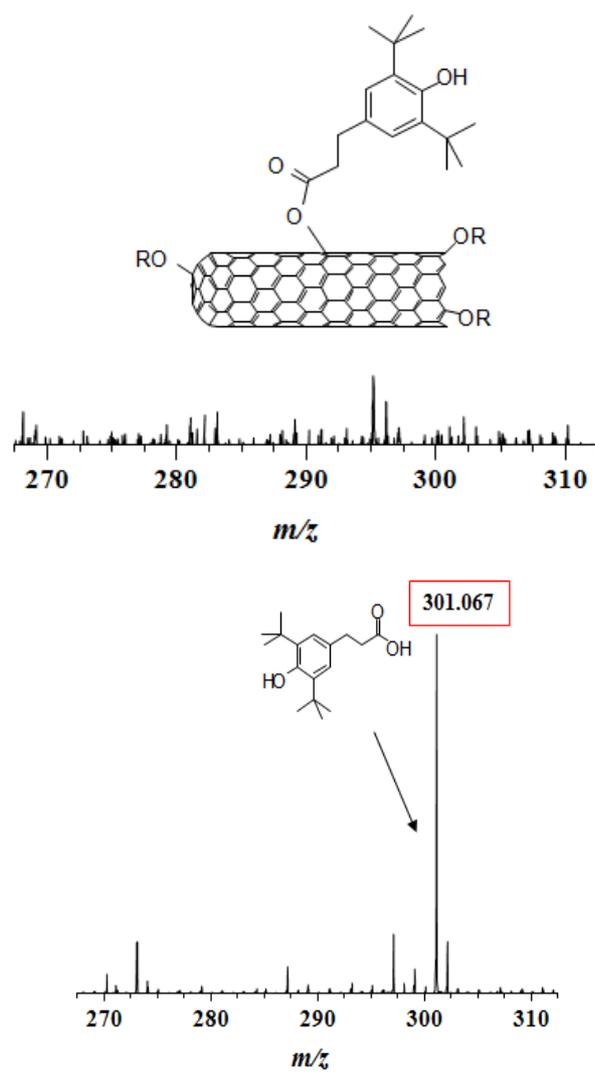


Figura 26: spettri MALDI-TOF delle nanoparticelle ibride e del residuo dopo il trattamento termico

Confermata l'avvenuta funzionalizzazione covalente dei nanotubi di carbonio, le nanoparticelle ibride sono state inserite all'interno di una matrice polimerica al fine di formulare nanocompositi con una più elevata resistenza alla termossidazione. La matrice scelta è un polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) e i nanocompositi sono stati ottenuti attraverso due diverse lavorazioni: miscelazione allo stato fuso e compattazione a caldo (hot-compaction). Sono state valutate, innanzitutto, le proprietà reologiche, essendo queste molto sensibili all'architettura macromolecolare e quindi utili nella comprensione di eventuali fenomeni degradativi avvenuti durante lo stadio di preparazione dei nanocompositi. Le curve di viscosità complesse per la matrice pura e i nanocompositi sono riportate in Figura 27.

Si nota, innanzitutto, che i valori di viscosità relativi ai nanocompositi ottenuti per miscelazione da fuso sono più elevati rispetto a quelli mostrati dai nanocompositi processati per hot-compaction. Per spiegare ciò sono state effettuate delle estrazioni con solvente ed i risultati suggeriscono la presenza in piccole quantità (circa il 5% in peso) di frazioni polietileniche reticolate o altamente ramificate nei campioni miscelati, indice di una parziale degradazione della matrice polimerica durante la fase di lavorazione; tale degradazione è ulteriormente confermata da una maggiore formazione di specie ossidate, valutata mediante analisi FTIR, mostrate in seguito. L'aggiunta dei nanotubi di carbonio provoca, in primo luogo, un aumento della viscosità rispetto a quella della matrice in tutto l'intervallo di frequenze investigato. In secondo luogo i nanotubi recanti molecole antiossidanti causano un cambiamento del comportamento reologico della matrice, mostrando un comportamento non-newtoniano più accentuato, sia a bassi sia ad elevati valori della frequenza, indice del fatto che i nanotubi funzionalizzati con molecole antiossidanti sono riusciti ad organizzarsi all'interno del nanocomposito formando una struttura semi-3D che causa una strutturazione del fuso polimerico.

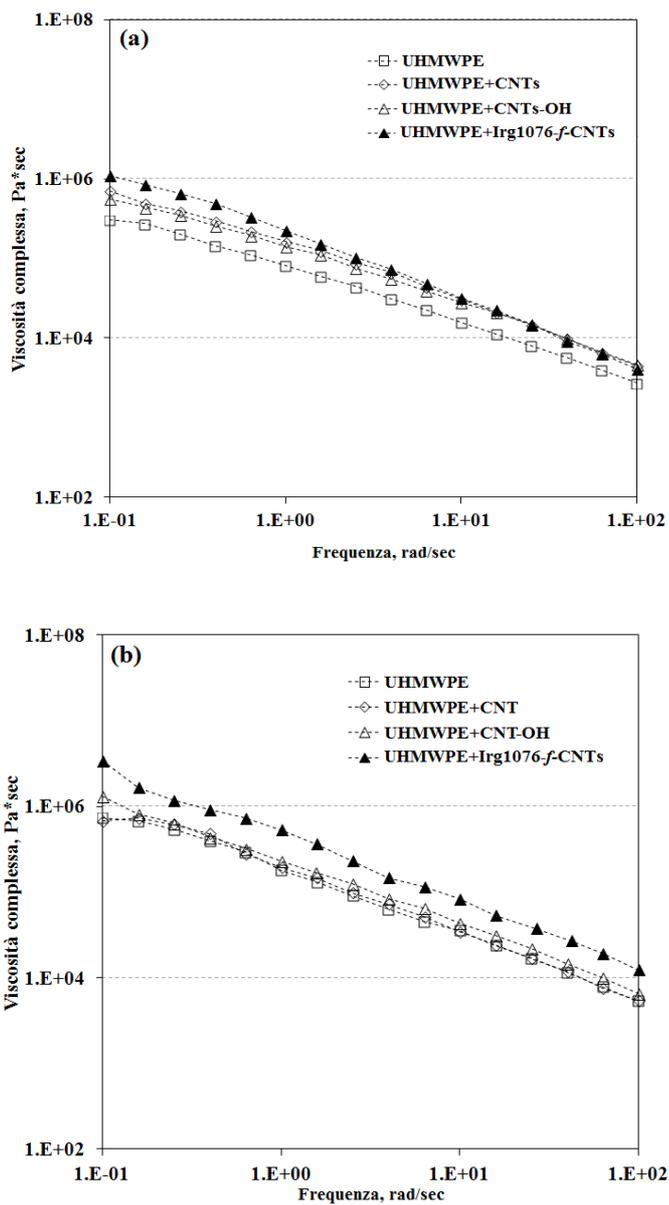


Figura 27: Le curve di viscosità complesse per la matrice pura e i nanocompositi

La morfologia dei nanocompositi è mostrata in Figura 28. La dispersione e la distribuzione dei CNTs nei campioni ottenuti per hot-compaction è più uniforme rispetto a quanto osservato nei nanocompositi miscelati, e ciò è particolarmente vero per i campioni contenenti le nanoparticelle Irg1076-f-CNTs. I nanocompositi ottenuti per miscelazione da fuso mostrano, invece, la presenza di aggregati e agglomerati di CNTs e ciò influenza (come verrà discusso in seguito) in modo significativo la loro resistenza termo-ossidativa.

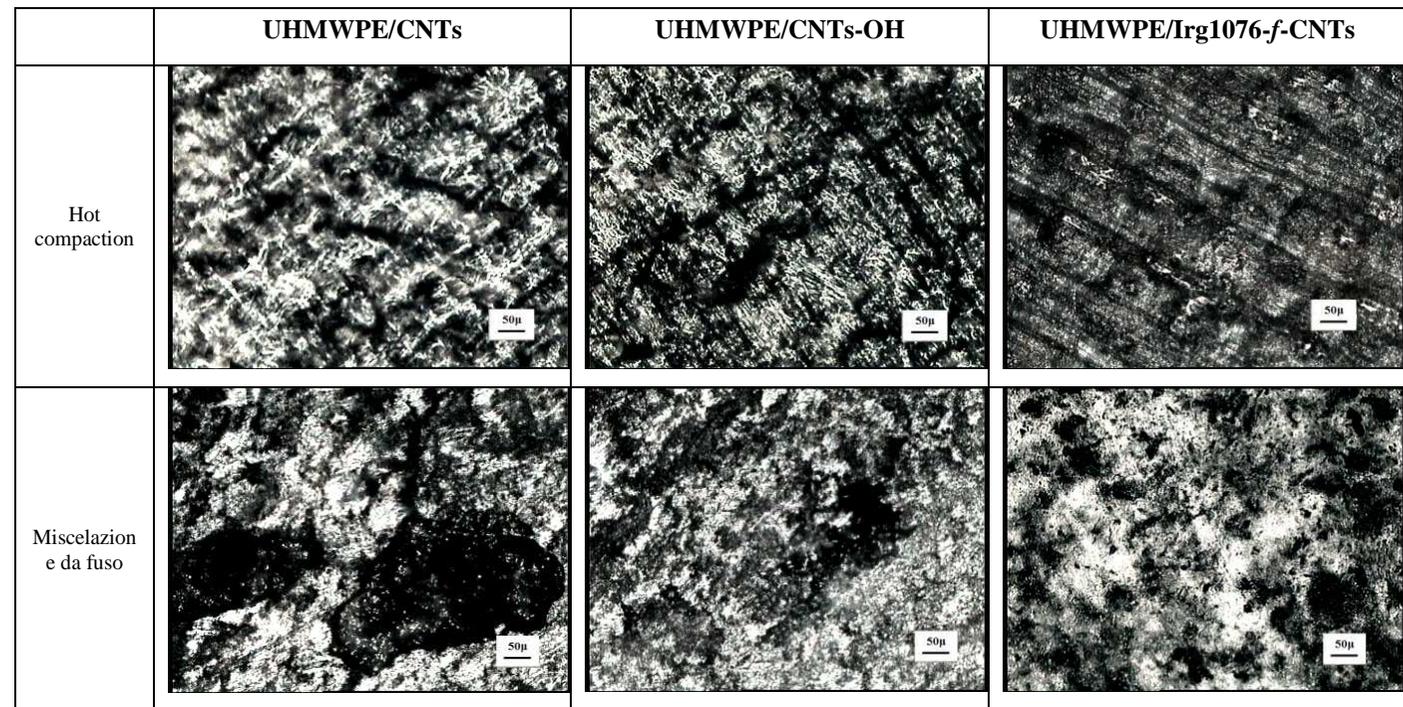


Figura 28: osservazioni morfologiche per tutti i nanocompositi formulati

Lo scopo principale dell'immobilizzazione delle molecole stabilizzanti sulla superficie dei nanotubi di carbonio è quello di ottenere delle nanoparticelle ibride che siano capaci, una volta che si trovano disperse all'interno della matrice polimerica, di esplicare un'azione protettiva contro la termo-ossidazione nei confronti della matrice stessa. A tal fine, dai nanocompositi formulati sono stati ottenuti dei film spessi circa 100 μm , i quali sono stati posti all'interno di una stufa ventilata ad una temperatura di 120°C. Ad intervalli di 24h sono stati collezionati gli spettri FT-IR dei nanocompositi termo-ossidati ed è stato calcolato l'indice dei carbonili come rapporto fra l'area del picco a 1718 cm^{-1} e l'area del picco di riferimento a 2019 cm^{-1} (Figure 29-30). Per quanto riguarda i campioni lavorati per miscelazione da fuso si può notare come i nanocompositi contenenti nanotubi di carbonio mostrano indici dei carbonili più elevati rispetto alla matrice pura già prima del trattamento termo-ossidativo, nonostante la documentata attività di radical scavenger dei CNTs. In realtà, osservando gli spettri FTIR dei nanocompositi contenenti CNTs collezionati prima del trattamento termo-ossidativo, si nota la presenza di un picco a 1718 cm^{-1} attribuibile allo stretching dei legami C=C presenti nella struttura dei nanotubi di carbonio di cui si tiene conto intrinsecamente nel calcolo dell'indice dei carbonili. Inoltre, prima del trattamento termo-ossidativo, la matrice pura lavorata per miscelazione allo fuso mostra una più elevata formazione di prodotti ossidati rispetto al campione ottenuto per hot-compaction. In accordo con le analisi reologiche, quindi, si può affermare che la degradazione dell'UHMWPE comincia durante lo stadio di lavorazione. Lo stesso vale per tutti i nanocompositi processati da fuso; due bande di assorbimento a 1713 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} sono infatti visibili negli spettri FTIR dei nanocompositi UHMWPE/CNT, riflettendo la formazione di insaturazioni e di acidi carbossilici durante la lavorazione. Analizzando i valori dell'indice dei carbonili durante la termo-ossidazione si può notare come si ottengano dei valori più elevati per i nanocompositi contenenti nanotubi di carbonio. Questo potrebbe essere correlato con la presenza degli agglomerati di CNTs, i quali, portando ad aumenti locali di temperatura, provocano un'accelerazione dei fenomeni degradativi.

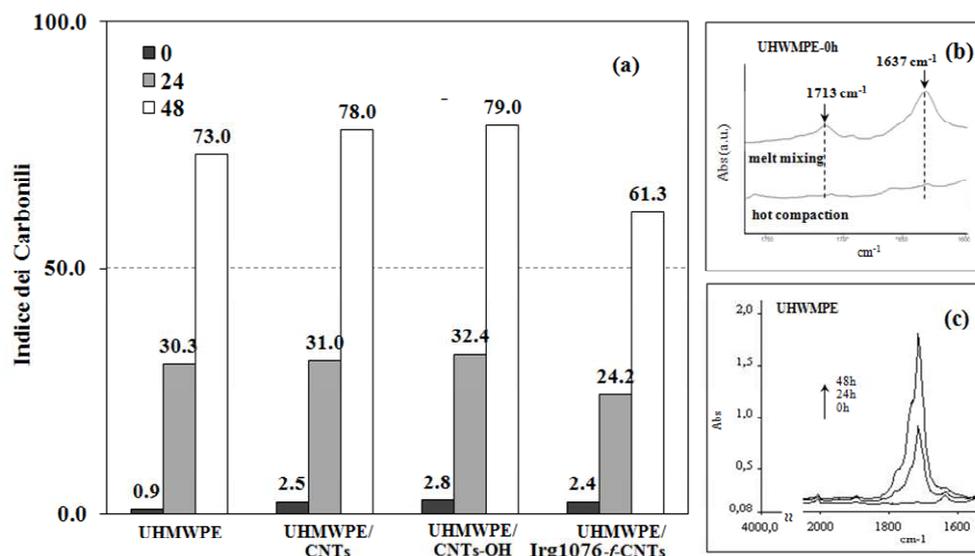


Figura 29: indice dei carbonili e dettagli degli spettri FTIR per i campioni lavorati per miscelazione da fuso

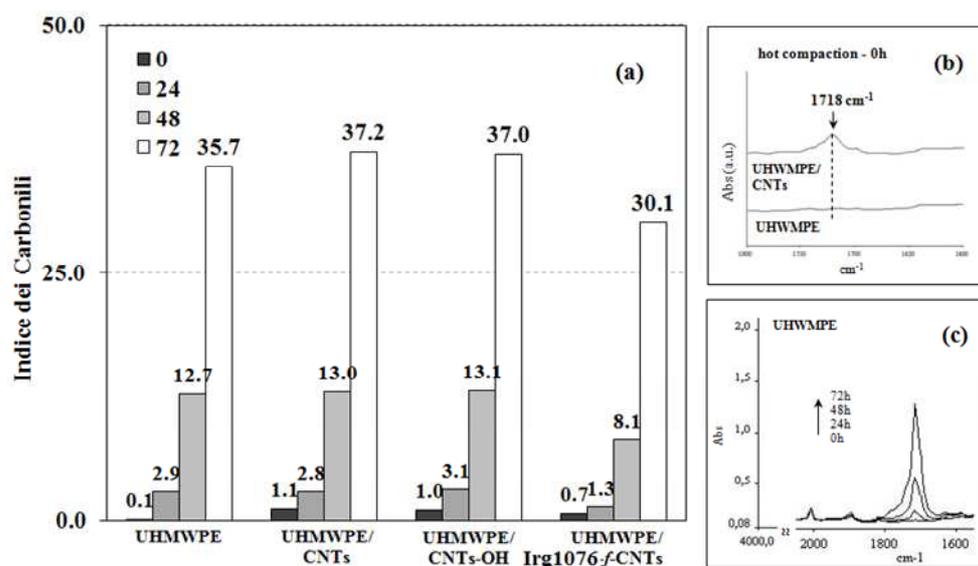


Figura 30: Indice dei carbonili e dettagli degli spettri FTIR per i campioni lavorati per hot-compaction

Per quanto riguarda i campioni lavorati per hot-compaction non si nota invece la comparsa di nessun picco correlabile con fenomeni degradativi avvenuti durante lo stadio di lavorazione e i nanotubi di carbonio sembrano esplicare un'azione protettiva nei confronti della matrice stessa. Le nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNTs sono capaci di esplicare la loro azione protettiva nei confronti della matrice indipendentemente dalla tecnologia di lavorazione utilizzata nella formulazione dei nanocompositi; si ottengono, infatti, dei valori degli indici dei carbonili più bassi rispetto a quelli mostrati dalla matrice e dai nanocompositi contenenti CNTs. Ciò è indice del fatto che le nanoparticelle funzionalizzate con le molecole di anti-ossidante riescono a rallentare le reazioni radicaliche di degradazione della matrice, aumentando la durabilità e la resistenza alla termo-ossidazione della matrice stessa.

3.1.3 Conclusioni

L'innesto covalente di molecole recanti funzionalità anti-ossidanti sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio a parete multipla è stato valutato attraverso analisi spettroscopiche, termo-gravimetriche e mediante un utilizzo del tutto innovativo della spettrometria di massa MALDI-TOF.

Le nanoparticelle ibride così sintetizzate sono state utilizzate per la formulazione, attraverso due diversi metodi di lavorazione, di nanocompositi a base di UHMWPE. Durante lo stadio di miscelazione da fuso le macromolecole sono sottoposte a maggiori sollecitazioni termo-meccaniche rispetto a quanto non accada nell'hot-compaction, e ciò è vero soprattutto nella regione interfacciale tra CNTs e matrice polimerica. A causa dell'elevata viscosità intrinseca di UHMWPE e dell'aumento locale della sollecitazione meccanica applicata nell'interfaccia tra i nanotubi e matrice, le macromolecole sono quindi sottoposti a rottura con successiva formazione di ramificazione e reticolazione, la cui presenza, a loro volta, provoca un aumento significativo dei valori di viscosità dei campioni processati per miscelazione da fuso. Inoltre, in accordo con la letteratura, gli agglomerati di CNTs presenti nei nanocompositi sono responsabili di aumenti locali di temperatura che provocano un'accelerazione dei fenomeni di degradazione. A causa del fenomeno di

aggregazione dei CNTs diminuisce l'area della superficie interfacciale polimero/CNTs e, specificamente per le nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNTs, le molecole di anti-ossidante non risultano essere nelle condizioni di esercitare la loro funzione protettiva. Per i campioni ottenuti per hot-compaction, dove le nanoparticelle Irg1076-f-CNTs sono ben disperse all'interno della matrice polimerica, le molecole anti-ossidanti si trovano preferenzialmente nella regione interfacciale tra le macromolecole e i CNTs, e la loro funzione protettiva è ben esplicata.

I risultati ottenuti dall'accurata analisi di tutti i dati ottenuti sul comportamento termo-ossidativo, supportati dalle analisi reologiche e morfologiche, della matrice polimerica pura e nanocompositi a base di possono essere riassunti come segue:

- I nanocompositi lavorati per hot-compaction mostrano una più elevata stabilità termica di quelli ottenuti per miscelazione da fuso;
- La durabilità dei campioni ottenuti per hot-compaction è maggiore di quella dei campioni lavorati per miscelazione da fuso, per i quali la termo-degradazione inizia già durante la fase di lavorazione;
- L'aggiunta dei CNTs in nanocompositi ottenuti per hot-compaction ha un effetto benefico sul comportamento termo-ossidativo ed, in particolare, le nanoparticelle ibride Irg1076-f-CNTs, trovandosi ben disperse e distribuite omogeneamente nella matrice polimerica possono esercitare efficacemente la loro azione termo-stabilizzante;
- I nanocompositi lavorati per miscelazione da fuso mostrano degradazione termo-ossidativa accelerata rispetto alla matrice polietilenica pura a causa degli agglomerati di CNTs presenti che provocano aumenti locali della temperatura. Inoltre, le molecole di anti-ossidante innestate sulla superficie dei CNTs esercitano in maniera difficoltosa la loro azione protettiva perché non hanno la possibilità di trovarsi all'interfaccia polimero/nano particella, essendo "intrappolate" all'interno degli agglomerati di CNTs.

3.2 UHMWPE/Irg1010-f-CNTs

3.2.1 Parte sperimentale

Materiali utilizzati:

- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes, U.S.A.) ottenuti per CCVD. Principali caratteristiche: diametro esterno 120÷180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 µm, purezza>95
- acido butirrico, terbutossido di potassio, N,N'-Dicicloesilcarbodiimide, DCC, tetraidrofurano, THF, (Sigma-Aldrich) usati senza alcun processo di purificazione;
- Pentaeritritol-tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-idrossifenil)propionato), un anti-ossidante del tipo fenolo impedito commercializzato da Ciba® Specialty Chemicals con il nome commerciale di Irganox® 1010 (peso molecolare di 1178 g/mol) ;
- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Adrich); peso molecolare 3,000,000-6,000,000 uma; densità 0.94 g/mL a 25 °C.

Procedura di funzionalizzazione dei CNTs: Le nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs sono state ottenute seguendo una procedura a più stadi, il cui schema è riportato in figura 31. Durante il primo step di questa procedura l'acido butirrico è stato legato covalentemente sulla superficie esterna dei CNTs attraverso una reazione di grafting radicalico. Il secondo stadio prevede l'accrescimento della catena alchilica tramite reazione con esanolo. I CNTs così funzionalizzati sono stati dispersi in soluzione di DMSO e sono stati aggiunti Irganox1010 e terbutossido di potassio. La sospensione così ottenuta è stata posta in sonicazione per 3 minuti e, successivamente, in agitazione magnetica per 24 ore ad una temperatura di 180°C. La sospensione è stata, quindi, filtrata e lavata più volte con metanolo caldo in modo da ottenere le nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs.

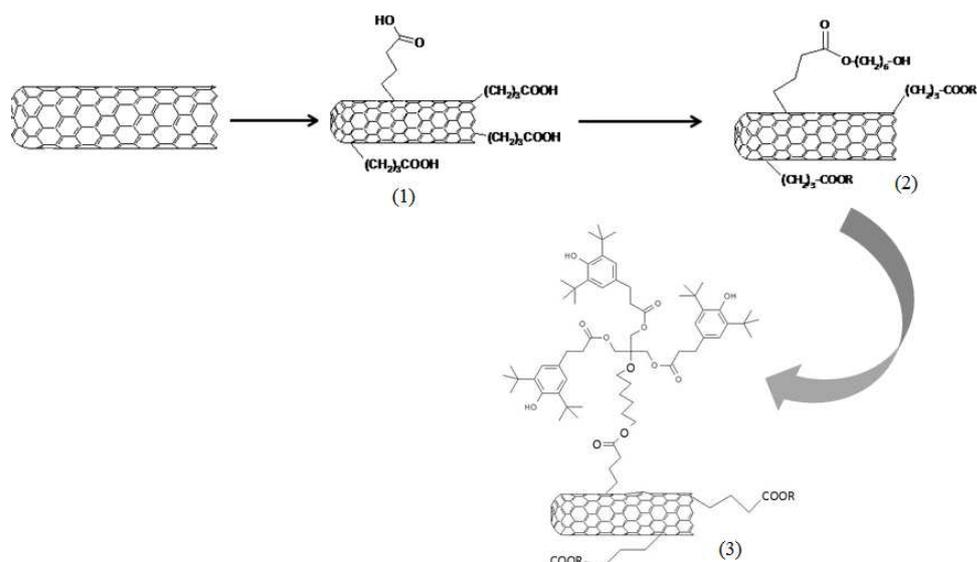


Figura 31: procedura di ottenimento delle nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs

Preparazione del nanocomposito a base di UHMWPE: come riportato precedentemente, l'utilizzo del metodo di lavorazione che prevede la miscelazione allo stato fuso della matrice polimerica UHMWPE e delle nanoparticelle ibride provoca una prematura ed importante degradazione della matrice polimerica durante la fase di lavorazione. Inoltre, attraverso questo metodo, non si riesce ad ottenere una omogenea ed uniforme distribuzione delle nanoparticelle all'interno della matrice. In base a queste considerazioni, si è quindi scelto di utilizzare esclusivamente il metodo hot-compaction per la formulazione dei nanocompositi a base di UHMWPE contenenti le nanoparticelle ibride oggetto di tale tesi. La metodologia di lavorazione utilizzata prevede, quindi, la pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da agitazione magnetica a temperatura ambiente per un tempo pari ad 1 ora. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di compattazione a caldo (hot-compaction) in una pressa a compressione Carver ($T=210^\circ\text{C}$, $t=5$ min per la formulazione di film con spessore pari a 0.4 mm, $t=8$ min per la formulazione di provini con spessore pari a 2 mm). Le nanoparticelle sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso.

La matrice pura è stata sottoposta alla stessa lavorazione.

Caratterizzazione:

- Le analisi ATR-FTIR sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer GX equipaggiato con cristallo di germanio per l'analisi superficiale. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} ;
- Le analisi termo-gravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Exstar TG/DTA Seiko 7200 ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min da 30 a 750°C sotto atmosfera di azoto;
- Le proprietà reologiche dei nanocompositi formulati sono state effettuate in un reometro a piatti piani paralleli Rheometric Scientific (USA) RDA II alla temperatura di 210°C; la viscosità complessa (η^*) è stata misurata effettuando dei frequency sweep tests da 10-1 a 102 rad/s, con una deformazione massima del 2%. Come dimostrato da strain sweep tests preliminari, tale valore è sufficientemente basso per essere in regime viscoelastico lineare.
- Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei films sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad una magnificazione di 20X.
- La termo-ossidazione dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 120°C su films sottili con spessori di circa 100 μm ;
- L'andamento della degradazione dei nanocompositi è stata effettuata attraverso analisi di spettroscopia FT-IR utilizzando uno spettrometro FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri FT-IR sono stati collezionati ad intervalli regolari di 24 ore, sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

3.2.2 Risultati e Discussione

Al fine di verificare l'avvenuta funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio con la molecola di anti-ossidante commerciale Irganox1010, sono state effettuate analisi spettroscopiche e termo-gravimetriche. In figura 32 sono riportati gli spettri FT-IR rilevati in trasmittanza, per i CNTs di partenza e per le nanoparticelle ibride sintetizzate. Dall'analisi degli spettri si nota, nel caso delle nanoparticelle Irg1010-*f*-CNTs, la comparsa di deboli bande di assorbimento che non possono, però, essere considerate delle prove esaustive per dedurre l'avvenuto legame covalente fra i nanotubi di carbonio e le molecole di anti-ossidante. Anche se dalla presenza di queste deboli bande di assorbimento si volesse dedurre la presenza di una certa frazione molecolare legata alla superficie dei CNTs, da questa unica analisi non si può, comunque, risalire né al grado dell'eventuale funzionalizzazione, né alla esatta struttura chimica della molecola innestata. Una tecnica più efficiente per identificare gruppi funzionali legati covalentemente sulla superficie di CNTs è l'analisi ATR-FTIR. Tale analisi viene effettuata utilizzando un cristallo di Germanio che permette, di certo, una penetrazione più profonda delle radiazioni IR stesse, riducendo così la caratteristica forte assorbanza dei campioni in oggetto. Anche in questo caso però, non è possibile riscontrare significative differenze negli spettri ATR, qui non riportati, relativi alle nanoparticelle ibride rispetto a quelli relativi ai CNTs. Riassumendo, quindi, l'analisi FT-IR, sia in trasmissione che in riflettanza, non può essere in questo caso determinante per la verifica dell'avvenuto ancoraggio delle molecole di anti-ossidante sulla superficie dei CNTs, in quanto i gruppi funzionali innestati risultano difficilmente visibili. È, inoltre, da considerare che riuscire a distinguere l'adsorbimento della molecola piuttosto che il suo effettivo innesto covalente sulla superficie dei CNTs senza il supporto di analisi complementari rimane un compito arduo. Di certo, gli spettri FT-IR, forniscono in questo caso informazioni sulla presenza di molecole organiche sulla superficie dei CNTs, ma non costituiscono una via inequivocabile per il riconoscimento della struttura di queste molecole.

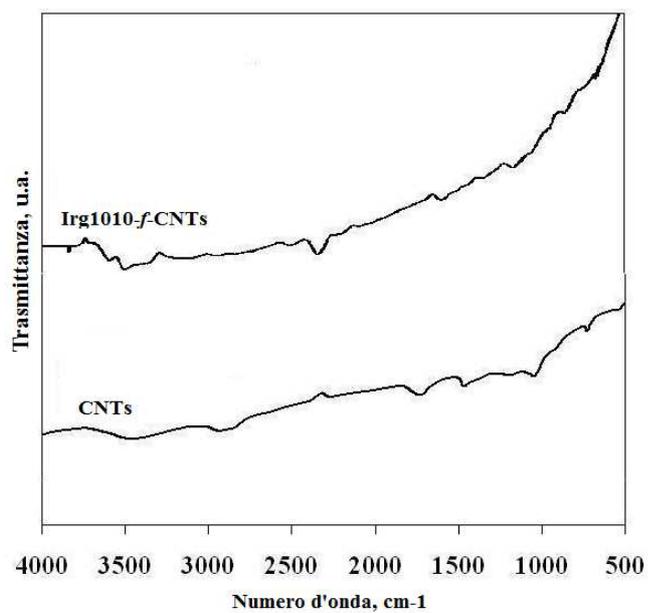


Figura 32: Spettri FT-IR dei CNTs e delle nanoparticelle Irg1010-f-CNTs

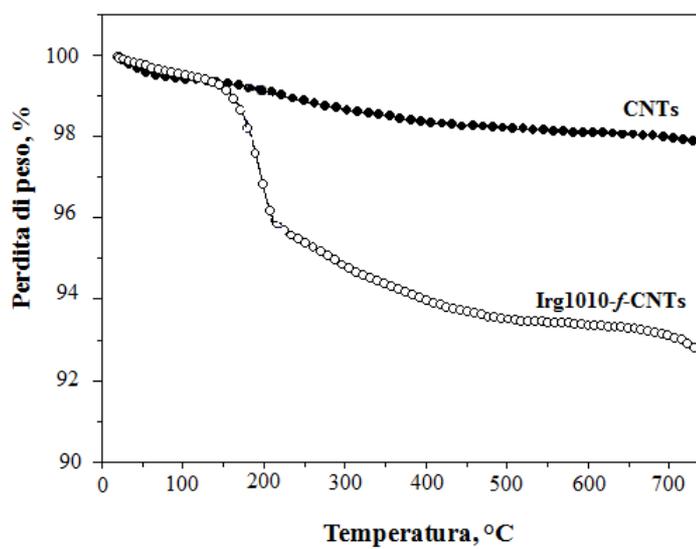


Figura 33: analisi termo-gravimetrica per i CNTs e per le nanoparticelle Irg1010-f-CNTs

L'analisi TGA indica una perdita di peso a più basse temperature per le nanoparticelle ibride Irg1010-*f*-CNT (Figura 33), a causa della volatilizzazione dei gruppi anti-ossidanti presenti alla superficie laterale dei nanotubi di carbonio. I residui in peso alla fine dell'analisi termo-gravimetrica ammontano al 98,1 % e 92,8 % per i CNTs e Irg1010-*f*-CNT, rispettivamente. Il residuo trovato per i CNTs non recanti alcuna funzionalizzazione superficiale può essere dovuto ad una parziale decomposizione del materiale carbonioso. Come già discusso prima, anche le analisi TGA danno conferma della presenza di molecole organiche sulla superficie dei CNTs. Sicuramente la perdita di peso mostrata dalle nanoparticelle ibride è compatibile con la presenza delle molecole di anti-ossidante Irganox1010 sulla superficie esterna dei CNTs; in ogni caso, non si è in grado di discriminare se tali molecole siano meramente adsorbite sulla superficie dei CNTs o se siano effettivamente legate covalentemente alle funzionalità organiche già innestate sui CNTs.

Le nanoparticelle ibride Irg1010-*f*-CNT sono state, quindi, impiegate nella formulazione di nanocompositi a base di UHMWPE. Tali nanocompositi sono stati ottenuti attraverso un processo di hot-compaction, che, come discusso nel paragrafo precedente, risulta essere la metodologia più idonea per la lavorazione di una matrice polimerica ad elevata viscosità quale, appunto, il polietilene ad elevatissimo peso molecolare. In figura34 sono riportati gli andamenti della viscosità complessa in funzione della frequenza per i nanocompositi e per la matrice polimerica pura.

I nanocompositi a base di CNTs e di Irg1010-*f*-CNTs mostrano un comportamento reologico diverso rispetto a quello mostrato dell'UHMWPE puro. L'aggiunta di tali tipologie di nanoparticelle porta, innanzitutto, all'ottenimento di valori di viscosità più elevati rispetto a quelli della matrice pura, in tutto l'intervallo di frequenze investigato. In secondo luogo la presenza dei CNTs causa un cambiamento del comportamento reologico della matrice, con l'insorgenza di un comportamento non-newtoniano più accentuato, sia a bassi sia ad elevati valori della frequenza. In particolare, a bassi valori della frequenza, si nota un aumento ripido della pendenza della curva di flusso, indice del fatto che i CNTs sono riusciti ad organizzarsi all'interno del nanocomposito formando una struttura semi-3D che

causa una strutturazione del fuso polimerico. Tale comportamento è più accentuato per il nanocomposito a base di Irg-f-CNTs in quanto, probabilmente, l'ingombro del lungo gruppo funzionale immobilizzato sulla superficie esterna dei nanotubi favorisce l'ottenimento della suddetta struttura.

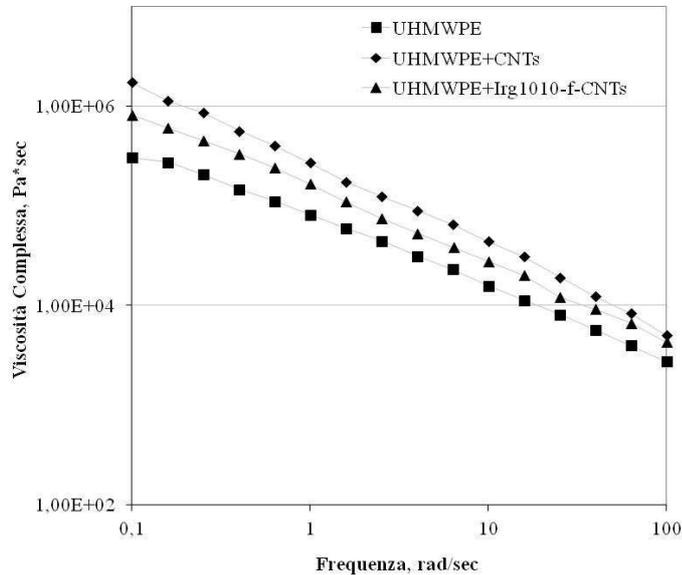


Figura 34: andamenti della viscosità complessa in funzione della frequenza per i nanocompositi e per la matrice polimerica pura

Le osservazioni morfologiche riportate in figura 35 suggeriscono una distribuzione uniforme ed omogenea sia dei CNTs, sia delle nanoparticelle ibride all'interno della matrice polimerica. In particolare nel caso del nanocomposito UHMWPE+Irg1010-f-CNTs, non si nota la presenza di aggregati o di agglomerati di CNTs di dimensioni micrometriche. Ciò è indice del fatto che la tecnologia di lavorazione utilizzata nella formulazione dei nanocompositi risulta efficace nell'ottenimento di una dispersione uniforme delle nanoparticelle all'interno della matrice polimerica.

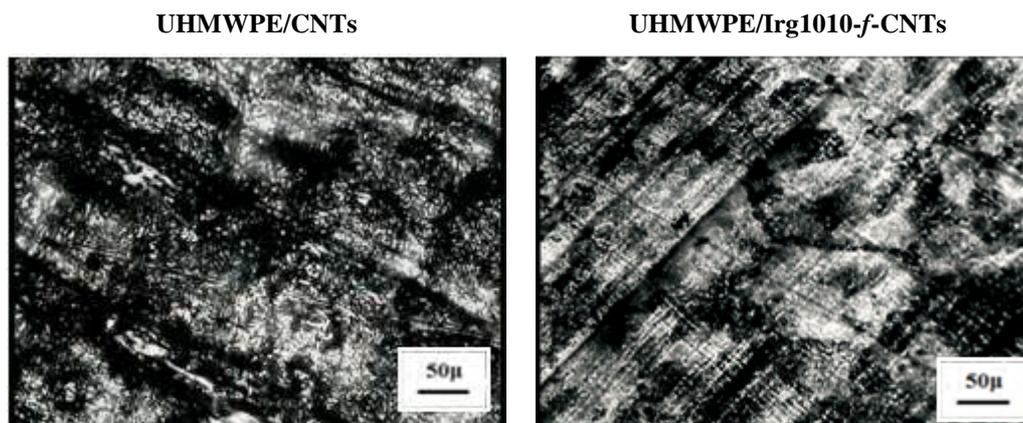


Figura 35: osservazioni morfologiche per i nanocompositi

Lo scopo principale dell'immobilizzazione delle molecole di antiossidante sulla superficie dei nanotubi di carbonio è quello di ottenere delle nanoparticelle ibride che siano capaci, una volta che si trovano disperse all'interno della matrice polimerica, di esplicare un'azione protettiva contro la termo-ossidazione nei confronti della matrice stessa. Al fine di verificare l'efficacia delle nanoparticelle ibride sintetizzate nell'aumentare la stabilità termo-ossidativa della matrice polimerica in cui sono state aggiunte, film sottili (spessore $< 100\mu\text{m}$) ottenuti dai nanocompositi formulati sono stati posti all'interno di una stufa ventilata ad una temperatura di 120°C . Ad intervalli di 24h sono stati collezionati gli spettri FT-IR dei nanocompositi termo-ossidati (figura 36) allo scopo di studiarne il comportamento termo-ossidativo. La degradazione termo-ossidativa dell'UHMWPE produce specie ossidate quali idroperossidi, alcoli, acidi carbossilici, esteri, chetoni; per monitorare, dunque, l'avanzamento della termo-ossidazione nei nanocompositi formulati, si è scelto di seguire l'andamento del picco a 1710 cm^{-1} tipico degli acidi carbossilici. Dall'analisi degli spettri FT-IR relativi alla matrice pura si nota che l'area sottesa al picco a 1710 cm^{-1} cresce in maniera molto evidente all'aumentare del tempo di termo-ossidazione fino al raggiungimento di 96 h di trattamento termo-ossidativo. Vale la pena notare che le alterazioni chimiche associate ai processi degradativi sono accoppiate con un drastico infragilimento del materiale polimerico che non permette di collezionare gli spettri FT-IR dopo 96 ore di trattamento in

stufa. I nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs mostrano, invece, una crescita molto più lenta del picco relativo ai prodotti di degradazione rispetto alla matrice pura; dopo oltre 400 ore di trattamento termo-ossidativo l'area del picco si mantiene decisamente più bassa rispetto al caso dell'UHMWPE. Quantitativamente, quanto detto è riscontrabile dall'analisi dell'andamento dell'indice dei carbonili calcolato come rapporto fra l'area del area del picco a 1718 cm^{-1} e l'area del picco di riferimento a 2019 cm^{-1} (figura 37). La matrice polimerica pura mostra un'immediata crescita della quantità dei prodotti ossidati provenienti dalle reazioni di degradazione. La sua termo-ossidazione comincia già nelle prime 24 ore di trattamento termico e la quantità di specie ossidate prodotte aumenta rapidamente all'aumentare del tempo di termo-ossidazione.

La resistenza termo-ossidativa dei nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs risulta notevolmente aumentata rispetto a quella della matrice pura. Si nota, nel caso dei nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride a base di Irganox1010, un consistente aumento del tempo di induzione; fino ad un tempo di 200 ore l'indice dei carbonili si mantiene pressoché nullo, per poi aumentare, al crescere del tempo di termo-degradazione, con una rapidità che si mantiene di certo più bassa rispetto a quanto mostrato dalla matrice pura. L'accurata analisi del comportamento termo-ossidativo dei nanocompositi formulati con l'aggiunta delle nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs, permette quindi di confermare che le nanoparticelle funzionalizzate con le molecole di stabilizzante sono in grado di esplicare un effetto protettivo nei confronti della matrice polimerica, aumentandone la stabilità termo-ossidativa.

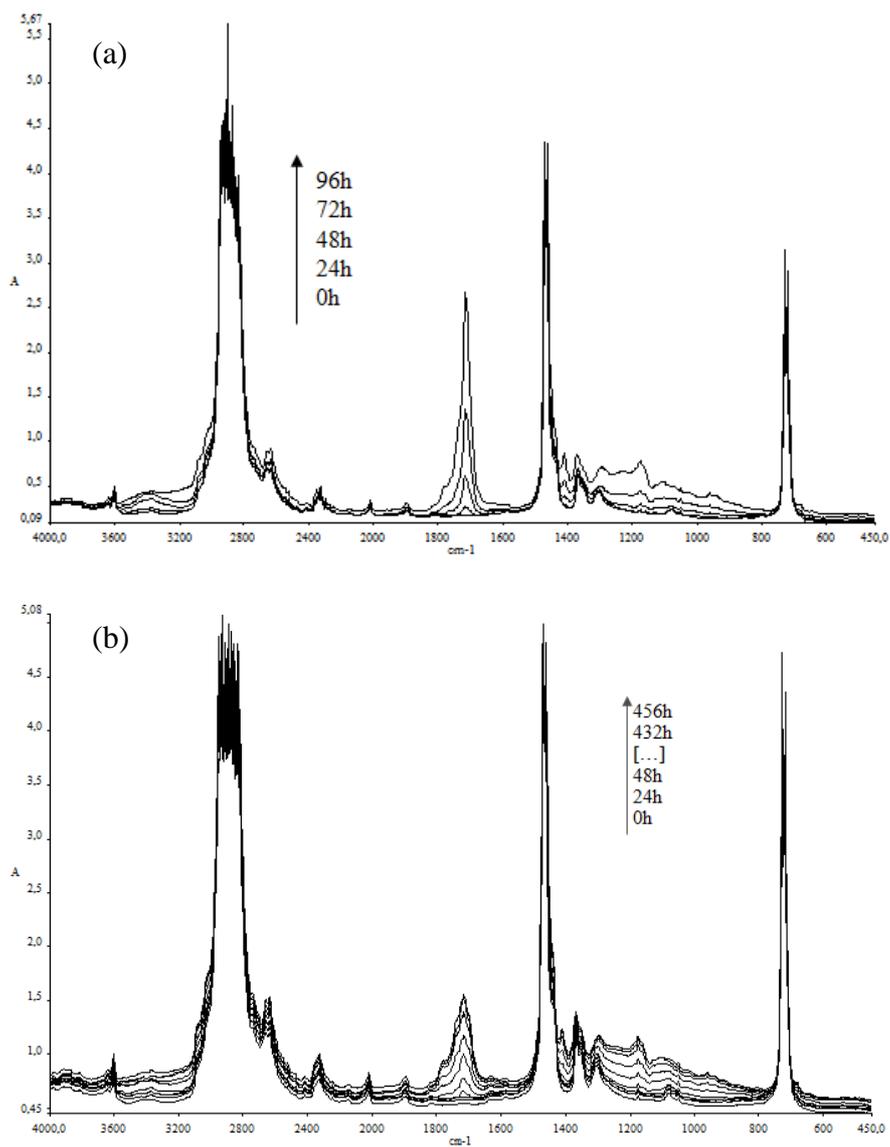


Figura 36: spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per la matrice pura (a) ed il nanocomposito (b)

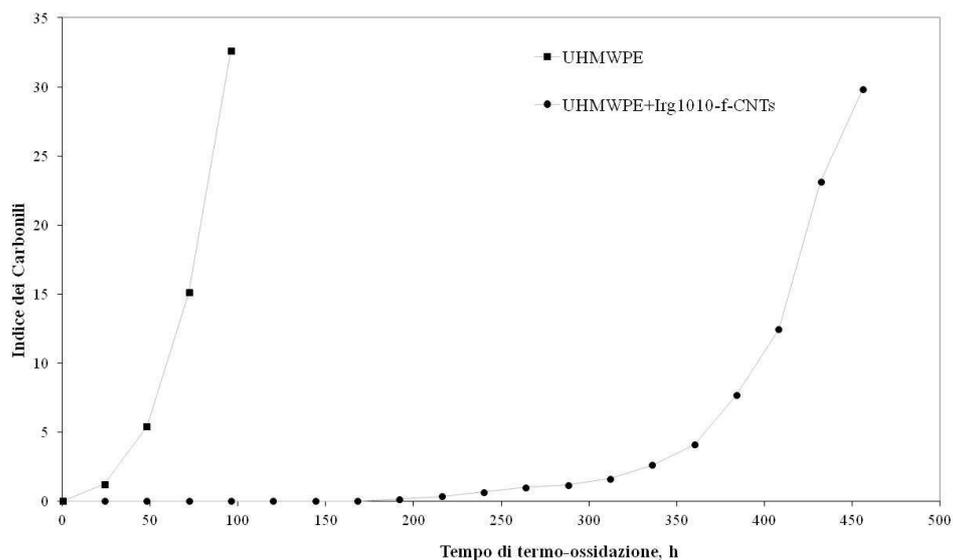


Figura 37: indice dei carbonili per la matrice pura ed il nanocomposito

3.2.3 Conclusioni

Nanoparticelle multi-funzionali ibride a base di CNTs e molecole di un anti-ossidante commerciale di origine sintetica Irganox1010, sono state sintetizzate attraverso una procedura sintetica a più stadi che permette l'ancoraggio covalente delle molecole di Irganox 1010 sulla superficie esterna dei CNTs, sfruttando funzionalità alchilica precedentemente innestate sui CNTs stessi. Le analisi spettroscopiche e termo-gravimetriche hanno confermato la presenza di molecole organiche sulla superficie dei CNTs, nonostante non si sia riusciti a discriminare in maniera certa ed inequivocabile fra un mero adsorbimento delle molecole anti-ossidanti sui nanotubi di carbonio ed un loro effettivo ancoraggio covalente. L'aggiunta dei CNTs non funzionalizzati e delle nanoparticelle ibride Irg1010-f-CNTs provoca una modifica del comportamento reologico della matrice, con l'insorgenza di un comportamento non-newtoniano più accentuato, sia a bassi sia ad elevati valori della frequenza. L'accurata analisi del comportamento termo-ossidativo, effettuata attraverso lo studio e l'elaborazione degli spettri FT-IR

collezionati ad intervalli regolari durante il trattamento termico cui sono stati sottoposti la matrice polimerica pura ed i nanocompositi, ha permesso di evidenziare una più elevata resistenza termo-ossidativa dei sistemi complessi contenenti le nanoparticelle Irg1010-f-CNTs rispetto a quella dell'UHMWPE. Questo comportamento è da ascrivere all'efficace azione protettiva esplicata dalle molecole di anti-ossidante presenti sulla superficie dei nanotubi di carbonio. È, infine da notare, che l'ottenimento di una morfologia regolare ed uniforme, con una dispersione omogenea ed uniforme delle nanoparticelle ibride, porta all'ottenimento di nanocompositi aventi un'ottima resistenza termo-ossidativa. Grazie a tale morfologia, infatti, le molecole di anti-ossidante si trovano localizzate preferenzialmente nella regione interfacciale fra CNTs e matrice polimerica, potendo esplicare al meglio la loro azione protettiva e termo-stabilizzante.

4. Nanocompositi a base di stabilizzanti sintetici: studio foto-ossidativo

Nanoparticelle ibride a base di molecole di stabilizzante commerciale di origine sintetica del tipo ammina stericamente impedita (HALS) e nanotubi di carbonio a parete multipla sono state sintetizzate ed aggiunte ad una matrice polimerica del tipo UHMWPE con lo scopo di ottenere un nanocomposito multifunzionale ad elevata durabilità e con una buona foto-resistenza, idoneo ad essere impiegato come materiale ad alte prestazioni per applicazioni in outdoor.

4.1 UHMWPE/Piper-f-CNTs

4.1.1 Parte sperimentale

Materiali utilizzati:

- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes) ottenuti per CCVD, funzionalizzati con gruppi COOH (CNTs-COOH). Principali caratteristiche: diametro esterno 120-180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 μm , purezza >95%; contenuto di gruppi COOH circa 1% in peso;
- N,N'-Dicicloesilcarbodiimmide, DCC, Tetraidrofurano, THF, (Sigma-Aldrich) usati senza alcun processo di purificazione;
- 2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidinolo (Sigma-Aldrich); peso molecolare 157,25; usato come ricevuto
- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Aldrich); peso molecolare 3,000,000-6,000,000 uma; densità 0.94 g/mL a 25 °C.

Procedura di funzionalizzazione dei CNT (Figura 38):

0,200 g di CNTs-COOH sono stati dispersi in 30 mL di THF. Alla sospensione così ottenuta sono stati aggiunti 0,100 g di 2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidinolo e 0,040 g di DCC e la sospensione risultante è stata sonicata per 1 minuto. In seguito la sospensione è stata tenuta sotto agitazione magnetica per 4 giorni a temperatura

ambiente. La sospensione è stata, quindi, filtrata e lavata più volte con metanolo e DMF caldi in modo da ottenere le nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs.

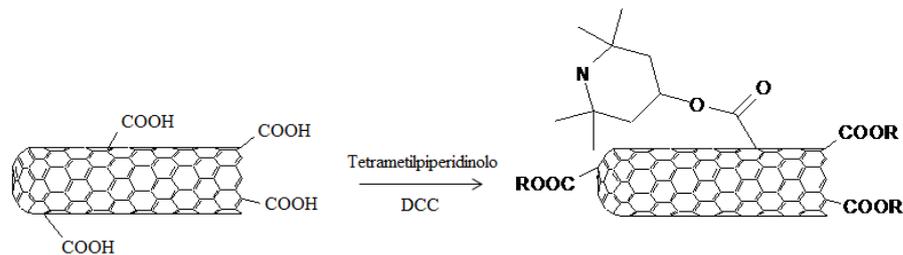


Figura 38: procedura di funzionalizzazione dei CNTs

Preparazione del nanocomposito a base di UHMWPE: la metodologia di lavorazione utilizzata prevede la pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da agitazione magnetica a temperatura ambiente per un tempo pari ad 1 ora. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di compattazione a caldo (hot-compaction) in una pressa a compressione Carver ($T=210^{\circ}\text{C}$, $t=5$ min per la formulazione di film con spessore pari a 0.4 mm, $t=8$ min per la formulazione di provini con spessore pari a 2 mm). Le nanoparticelle sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso. La matrice pura è stata sottoposta alla stessa lavorazione.

Caratterizzazione:

- Le analisi ATR-FTIR sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer GX equipaggiato con cristallo di germanio per l'analisi superficiale. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} ;
- Le analisi termo-gravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Exstar TG/DTA Seiko 7200 ad una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 30 a 750°C sotto atmosfera di azoto;
- Le proprietà reologiche dei nanocompositi formulati sono state effettuate in un reometro a piatti piani paralleli Rheometric Scientific (USA) RDA II alla

temperatura di 210°C; la viscosità complessa (η^*) è stata misurata effettuando dei frequency sweep tests da 10-1 a 102 rad/s, con una deformazione massima del 2%. Come dimostrato da strain sweep tests preliminari, tale valore è sufficientemente basso per essere in regime viscoelastico lineare.

- Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei films sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad una magnificazione di 20X.
- La foto-ossidazione della matrice pura e dei nanocompositi è stata effettuata in una camera QU-V (The Q-Panel Company) fornita di otto lampade UV-B (313 nm). Il ciclo di invecchiamento utilizzato consiste in 8 h di luce a $T=55^\circ\text{C}$ seguiti da 4 h di buio a $T=35^\circ\text{C}$.
- L'andamento della degradazione dei nanocompositi è stata effettuata attraverso analisi di spettroscopia FT-IR utilizzando uno spettrometro FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri FT-IR sono stati collezionati ad intervalli regolari di 24 ore, sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

4.1.2 Risultati e Discussione

I risultati delle prove termo-gravimetriche e spettroscopiche, riportati rispettivamente nelle figure 39 e 40, sono concordi nel confermare l'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs con la molecola di HALS. L'analisi TGA indica una perdita di peso a temperature più basse per i nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici CNTs-COOH e per le nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs, a causa della volatilizzazione dei gruppi organici presenti alla superficie laterale dei nanotubi di carbonio. I residui in peso alla fine dell'analisi termo-gravimetrica ammontano al 99,1 % e 92,8 % per i CNTs e Irg1010-f-CNT, rispettivamente.

L'analisi TGA indica una perdita di peso a più basse temperature per le nanoparticelle OH-CNT e Irg1076-f-CNT (Figura 39), a causa della volatilizzazione dei gruppi idrossilici e anti-ossidanti innestati sulla superficie dei nanotubi di carbonio. I residui in peso alla fine dell'analisi termo-gravimetrica ammontano al

98,3 % e 95,5 % per i CNTs-COOH per le nanoparticelle Piper-f-CNTs, rispettivamente.

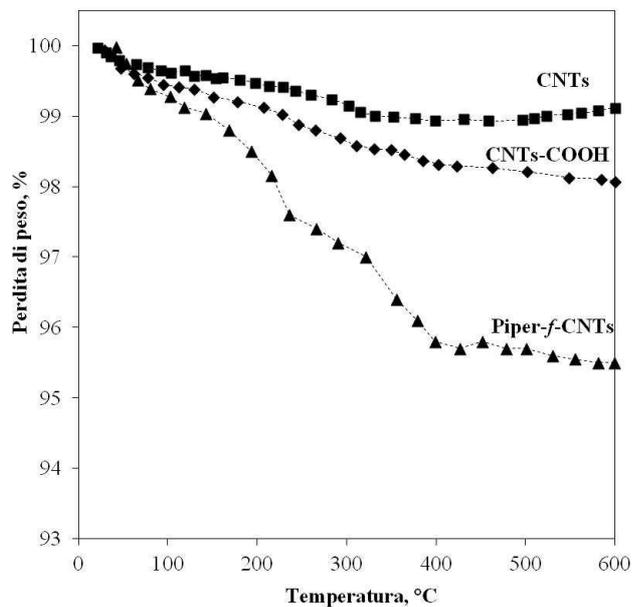


Figura 39: analisi termo gravimetrica dei CNTs con e senza funzionalizzazione

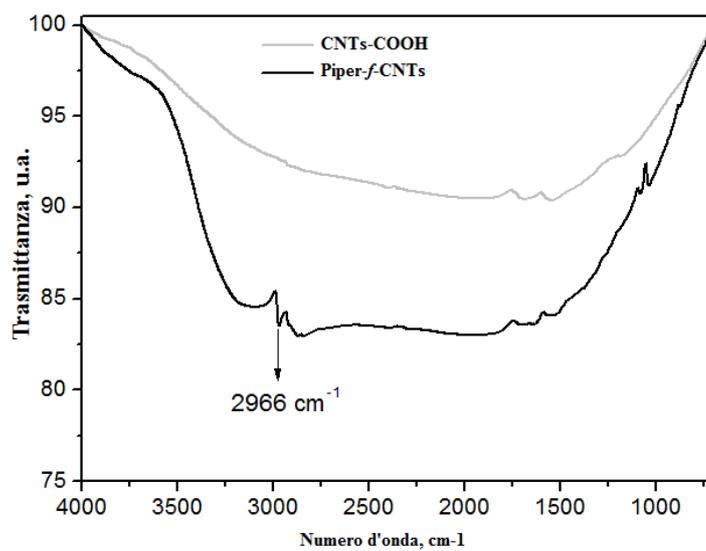


Figura 40: Spettri ATR-FTIR dei CNTs con e senza funzionalizzazione

Gli spettri ATR-FTIR, collezionati sui CNTs prima e dopo il trattamento di funzionalizzazione con la molecola stabilizzante, sono riportati in figura 40. Lo spettro relativo alle nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs mostra la comparsa di una banda di assorbimento a circa 2966 cm^{-1} , attribuibile alla presenza dei gruppi funzionali innestati sulla superficie dei CNTs.

Anche in questo caso, le nanoparticelle ibride sintetizzate sono state impiegate nella formulazione di nanocompositi a base di polietilene ad elevatissimo peso molecolare, di cui sono state valutate e studiati il comportamento reologico, la morfologia ed il comportamento foto-ossidativo.

Dall'analisi delle curve di flusso ottenute per i nanocompositi (figura 41) si nota che l'aggiunta dei nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici non ha praticamente nessuna influenza sulla viscosità della matrice pura e l'andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza rimane, in tutto il campo di frequenze investigato, pressoché invariato rispetto quanto mostrato dalla matrice pura. I nanocompositi a base di nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs mostrano, invece, un comportamento reologico del tutto diverso. In primo luogo l'aggiunta di tale tipologia di nanoparticelle provoca un aumento dei valori della viscosità in tutto il campo di frequenze investigato. È da sottolineare che ciò non è accaduto, invece, con l'aggiunta dei CNTs-COOH. In secondo luogo, i nanocompositi a base di Piper-f-CNTs, presentano un comportamento non-Newtoniano rispetto a quello della matrice pura e dei nanocompositi a base di CNTs-COOH. Ciò è indice della buona dispersione delle nanoparticelle ibride all'interno della matrice polietilenica, con la probabile formazione di una struttura tridimensionale che causa la strutturazione del fuso polimerico.

Le analisi morfologiche, qui non riportate, confermano ciò che si poteva supporre dall'analisi delle prove reologiche. In particolare, si riesce ad ottenere una dispersione sufficientemente uniforme ed omogenea delle nanoparticelle ibride all'interno del nanocomposito, mentre nel caso del nanocomposito a base di CNTs-COOH si rileva la presenza di qualche aggregato di dimensioni micrometriche.

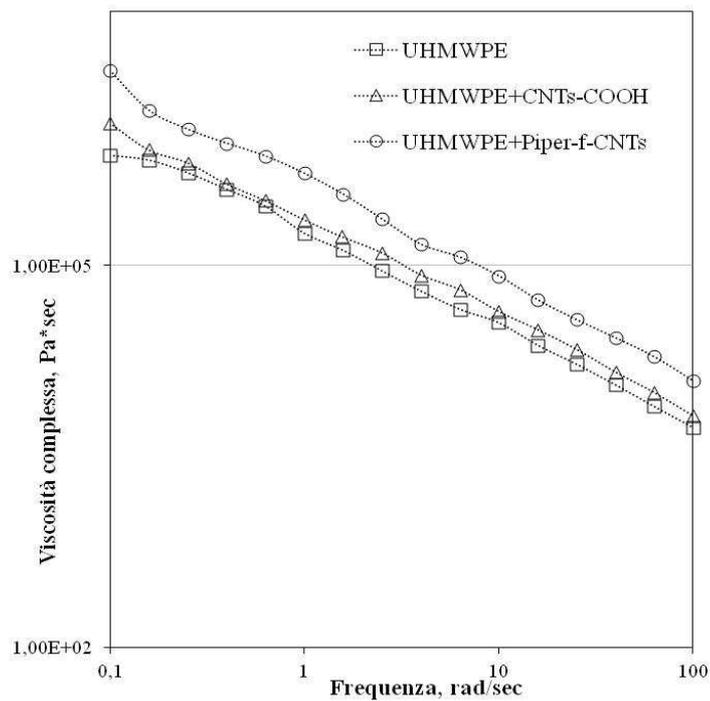


Figura 41: curve di flusso per la matrice pura ed i nanocompositi

Lo studio del comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e di entrambe le tipologie di nanocompositi formulati è stato effettuato attraverso un'accurata analisi ed elaborazione degli spettri FT-IR (figure 42-44), collezionati ad intervalli regolari di 24 ore durante il trattamento di invecchiamento accelerato cui sono stati sottoposti i campioni. Per monitorare, dunque, l'avanzamento della foto-ossidazione nei nanocompositi formulati, si è scelto di seguire l'andamento del picco a 1710 cm^{-1} tipico degli acidi carbossilici. Dal rapporto fra l'area sottesa a questo picco e quella sottesa al picco di riferimento è stato valutato l'indice dei carbonili, il cui andamento in funzione del tempo di foto-ossidazione è riportato in figura 45 è da notare, innanzitutto, la lenta e graduale crescita dei picchi relativi ai prodotti di degradazione sia per la matrice pura che per i nanocompositi. La matrice pura mostra un tempo di induzione di circa 200 ore, superato il quale si ha una

ripida crescita della quantità dei prodotti di foto-ossidazione. Il nanocomposito contenente CNTs-COOH, a causa dell'azione protettiva dei CNTs che sono in grado di esplicare abilità radical-scavenging, presenta una più elevata durabilità ed un maggior tempo di induzione rispetto la matrice pura. Tale comportamento risulta essere ancora più accentuato per i nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs, i quali mostrano una migliorata resistenza foto-ossidativa ed un tempo di induzione che è circa il doppio rispetto a quello della matrice pura. L'azione sinergica fra i CNTs in grado di esplicare un'azione protettiva nei confronti della foto-ossidazione, grazie alla loro attività anti-ossidante, e le molecole di ammina stericamente impedita, covalentemente legate sulla loro superficie, permette quindi l'ottenimento di nanoparticelle ibride multifunzionali, capaci di proteggere la matrice polimerica dalla foto-degradazione e di aumentarne la durabilità.

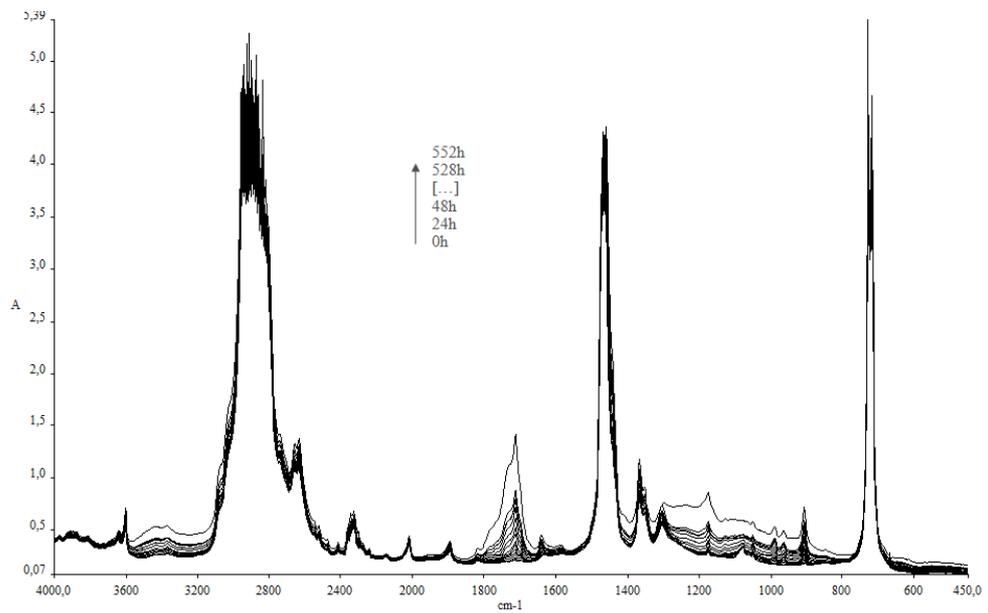


Figura 42: Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per la matrice pura

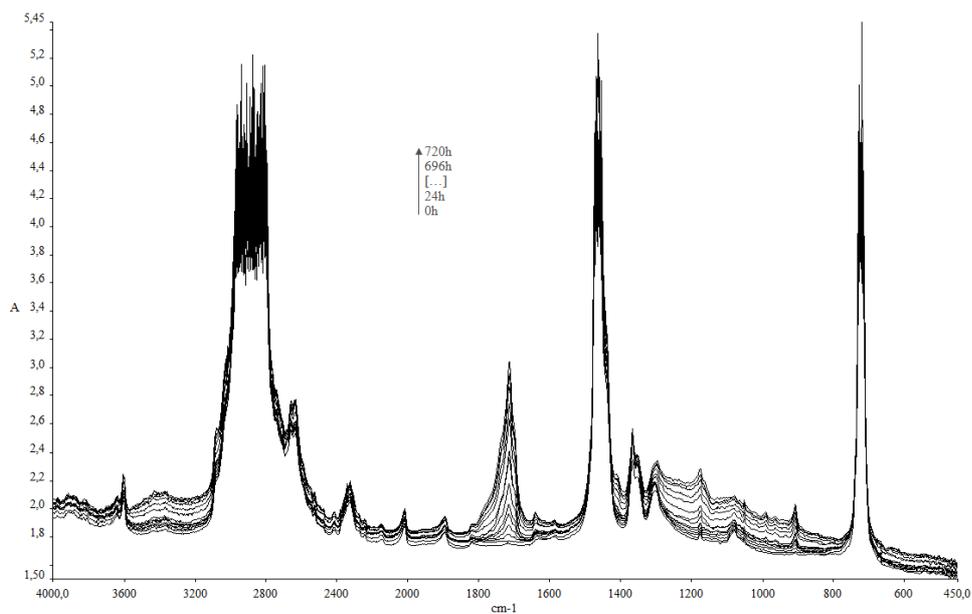


Figura 43: Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per il nanocomposito a base di CNTs-COOH

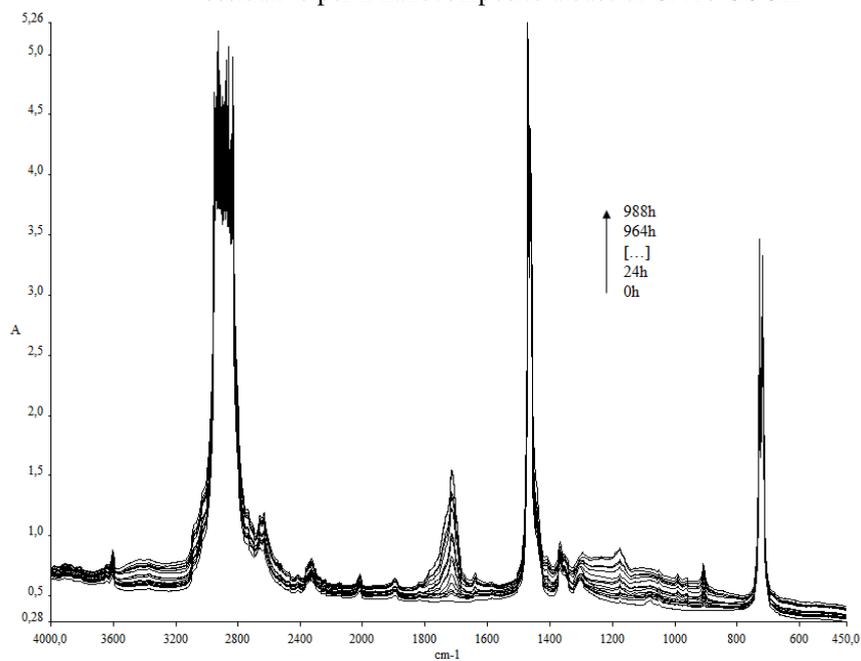


Figura 44: Spettri FT-IR collezionati durante il trattamento termo-ossidativo per il nanocomposito a base di Piper-f-CNTs

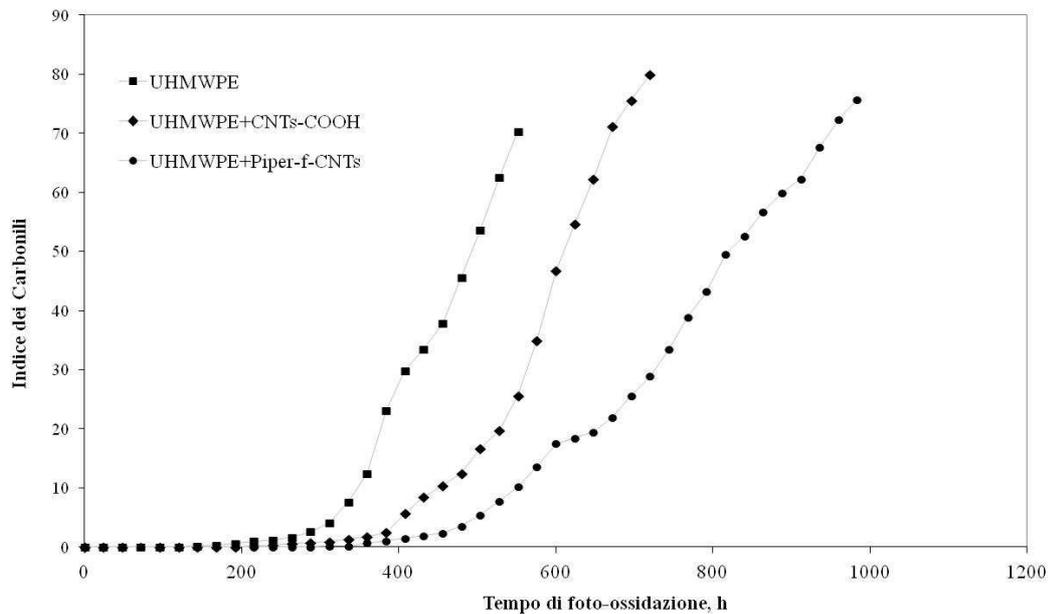


Figura 45: indice dei carbonili

4.1.3 Conclusioni

Molecole stabilizzanti alla radiazione UV del tipo ammina stericamente impedita sono state legate alla superficie di nanotubi di carbonio già recanti sulla superficie funzionalità carbossiliche, con lo scopo di sintetizzare nanoparticelle ibride multifunzionali atte a proteggere la matrice polimerica in cui si trovano inserite dai fenomeni foto-degradativi ed aumentarne la durabilità. Le caratterizzazioni spettroscopiche e termo-gravimetriche hanno confermato l'avvenuto ancoraggio delle molecole stabilizzanti sulla superficie dei nanotubi di carbonio. I nanocompositi a base di UHMWPE formulati per hot-compaction contenenti le nanoparticelle ibride Piper-f-CNTs mostrano una morfologia uniforme, con una distribuzione omogenea delle nanoparticelle; tali nanocompositi mostrano

Nanocompositi a base di stabilizzanti sintetici: studio foto-ossidativo

inoltre, un comportamento reologico diverso da quello mostrato dalla matrice pura, con un'accentuazione del comportamento non-newtoniano. Ciò fa supporre la formazione di una struttura semi-tridimensionale, responsabile della strutturazione del fuso polimerico. Le prove di invecchiamento accelerato sotto l'esposizione alla radiazione UV hanno dimostrato come le nanoparticelle ibride siano in grado di esplicare efficacemente la loro azione foto-protettiva; i nanocompositi a base di Pier-f-CNTs mostrano, infatti, una migliorata foto-stabilità ed una stabilità più elevata sia rispetto alla matrice pura che ai nanocompositi contenenti CNTs-COOH.

5. Nanocompositi a base di stabilizzanti naturali

Due diverse tipologie di anti-ossidanti di origine naturale, α -tocopherolo (VE) e quercetina (Querc), sono state fisicamente immobilizzate sulla superficie esterna di nanotubi di carbonio e le nanoparticelle ibride ottenute sono state utilizzate nella formulazione di nanocompositi a base di UHMWPE. L'aggiunta dell'1% in peso di nanoparticelle porta all'ottenimento di nanocompositi aventi una sorprendente resistenza termo-ossidativa, con un aumento di cinque o dieci volte del tempo di induzione dei fenomeni degradativi. Piuttosto che alla mera azione anti-ossidante delle due molecole di origine naturale utilizzate, si ritiene che tale risultato sia da ascrivere ad una notevole attività di radical-scavenging mostrata dai CNTs, indotta dalla presenza dei radicali derivanti dalle molecole di anti-ossidanti utilizzate. Viene proposto un meccanismo, supportato da studi teorici presenti in letteratura, secondo il quale le molecole di α -tocopherolo e quercetina sono capaci di stabilire forti interazioni con la superficie dei nanotubi di carbonio, provocando l'insorgenza di difetti superficiali, i quali, a loro volta accrescono ed amplificano l'attività di radical-scavenging dei CNTs.

5.1 UHMWPE/VE-*f*-CNTs

5.1.1 Parte sperimentale

Materiali utilizzati:

- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes) ottenuti per CCVD, funzionalizzati con gruppi OH (CNTs-COOH). Principali caratteristiche: diametro esterno 120÷180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 μ m, purezza >95%; contenuto di gruppi COOH circa 1% in peso;
- N,N'-Dicicloesilcarbodiimmide, DCC, (Sigma-Aldrich) usati senza alcun processo di purificazione;
- α -tocopherolo (Sigma Aldrich); peso molecolare 430.71 uma; purezza >96%;

- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Adrich); peso molecolare 3,000,000-6,000,000 uma; densità 0.94 g/mL a 25 °C.

Procedura di funzionalizzazione dei CNT:

Esterificazione dei CNTs-COOH per ottenere alkyl-f-CNTs:

i CNTs-COOH sono stati sottoposti ad una prima procedura di funzionalizzazione in modo da ottenere CNTs funzionalizzati con lunghe code alchiliche (alkyl-f-CNTs) seguendo lo schema di reazione riportato in figura 46. 0,500g di CNTs-COOH sono stati aggiunti ad una soluzione di 1-octadecanolo (0,250g) e DCC (0,100g) in 40 mL di THF. La sospensione risultante è stata quindi sonicata per 1 minuto e mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica per 4 giorni. La sospensione è stata quindi filtrata e lavata più volte con DMF e metanolo caldi ed è stata posta in stufa sottovuoto ad 80°C per 10 ore.

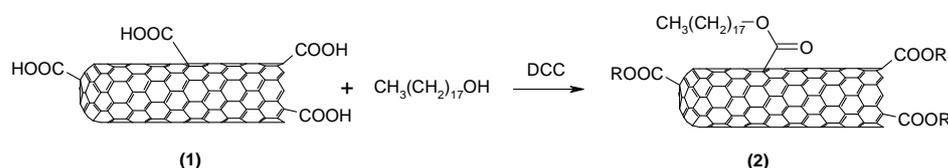


Fig 46: Esterificazione dei CNTs-COOH per ottenere alkyl-f-CNTs

Immobilizzazione/adsorbimento delle molecole di VE sulla superficie di CNTs-COOH e alkyl-f-CNTs:

0.200 g di CNTs-COOH o di alkyl-f-CNTs sono stati aggiunti ad una soluzione di α -tocopherolo (0.100 g, 0.23 mmol) in 10 mL di THF. La sospensione risultante è stata sonicata per 30 minuti, filtrata ed il residuo è stato posto ad una temperatura di 80°C per 5 ore.

Preparazione del nanocomposito a base di UHMWPE: la metodologia di lavorazione utilizzata prevede la pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da agitazione magnetica a temperatura ambiente per un tempo pari ad 1 ora. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di compattazione a caldo (hot-compaction) in una

Nanocompositi a base di stabilizzanti naturali: studio termo-ossidativo

pressa a compressione Carver (T=210°C, t=5 min per la formulazione di film con spessore pari a 0.4 mm, t= 8 min per la formulazione di provini con spessore pari a 2 mm). Le nanoparticelle sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso. La matrice pura è stata sottoposta alla stessa lavorazione.

Caratterizzazione:

- Le analisi ATR-FTIR sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer GX equipaggiato con cristallo di germanio per l'analisi superficiale. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹;
- Le analisi termo-gravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Exstar TG/DTA Seiko 7200 ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min da 30 a 750°C sotto atmosfera di azoto;
- Le proprietà reologiche dei nanocompositi formulati sono state effettuate in un reometro a piatti piani paralleli Rheometric Scientific (USA) RDA II alla temperatura di 210°C; la viscosità complessa (η^*) è stata misurata effettuando dei frequency sweep tests da 10⁻¹ a 10² rad/s, con una deformazione massima del 2%. Come dimostrato da strain sweep tests preliminari, tale valore è sufficientemente basso per essere in regime viscoelastico lineare.
- Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei films sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad una magnificazione di 20X.
- La termo-ossidazione dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 120°C su films sottili con spessori di circa 100 μm ;
- L'andamento della degradazione dei nanocompositi è stata effettuata attraverso analisi di spettroscopia FT-IR utilizzando uno spettrometro FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri FT-IR sono stati collezionati ad

intervalli regolari di 24 ore, sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

5.1.2 Risultati e Discussione

Gli spettri FT-IR delle molecole di VE pure, dei CNTs con e senza VE immobilizzata sono mostrati in figura 47. Le principali bande di assorbimento del α -tocopherolo ricadono nell'intervallo compreso fra 1500-1000 cm^{-1} . In particolare le bande a 1450 cm^{-1} (relativa al gruppo fenile), 1461 e 1378 cm^{-1} (bending simmetrico e asimmetrico dei metili), 1264 e 1209 cm^{-1} (stretching del gruppo C-O del gruppo fenolico) sono pienamente visibili, in accordo con le informazioni riportate in letteratura [1]. Poiché deboli bande di assorbimento e/o piccole spalle relativi alla presenza di carbonio amorfo in seno ai CNTs puri ricadono nello stesso intervallo (1500-2000 cm^{-1}) spettrale, è difficile dedurre la presenza di VE adsorbita sulla superficie dei CNTs stessi. Tuttavia, la VE mostra altre specifiche bande di assorbimento a circa 2931 e 2863 cm^{-1} , attribuibili allo stretching simmetrico ed asimmetrico dei gruppi metilici. Queste due specifiche bande sono ben visibili nello spettro relativo alle nanoparticelle CNTs-COOH/VE, rilevando la presenza delle molecole di VE. Queste stesse bande, sono inoltre rilevabili nello spettro relativo alle nanoparticelle alkyl-f-CNTs. In ogni caso, poter univocamente dedurre la presenza delle molecole di VE nel campione alkyl-f-CNT/VE sulla base esclusivamente dell'analisi FT-IR risulta difficoltoso.

Prove più convincenti dell'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs provengono dallo studio delle analisi termo gravimetriche (Figura 48). Oltre alla perdita di peso intorno a 100 °C, che è probabilmente dovuta alla perdita di una piccola quantità di acqua residua in tutti i campioni CNTs, sia i CNTs-COOH che i alkyl-f-CNTs decompongono a temperature inferiori rispetto ai CNTs non funzionalizzati, a causa della volatilizzazione dei gruppi carbossilici e delle catene alchiliche innestate sulla superficie dei CNTs. I residui al termine dell'analisi ammontano al 98,2 % e al 97,3 % per i CNTs-COOH e gli alkyl-f-CNTs, rispettivamente, mentre un residuo di 99,1 % è stato trovato per i CNTs non modificati, probabilmente a causa di una parziale decomposizione del materiale carbonioso. Per quanto riguarda le nanoparticelle

contenenti tocoferolo, sia i CNTs-COOH/VE che gli alkyl-f-CNTs/VE presentano perdite di peso più significative a causa della graduale volatilizzazione delle molecole di VE adsorbite. Volatilizzazione che comincia a circa 200°C e termina a circa 400°C (inserto in fig...). I residui alla fine dell'analisi per le nanoparticelle CNTs-COOH/VE e alkyl-f-CNTs/VE sono circa 97.3 % e 96,2 % , rispettivamente, il che significa che circa l'1 % in peso di VE è rimasto immobilizzato sulla superficie dei CNTs alla fine della procedura di funzionalizzazione.

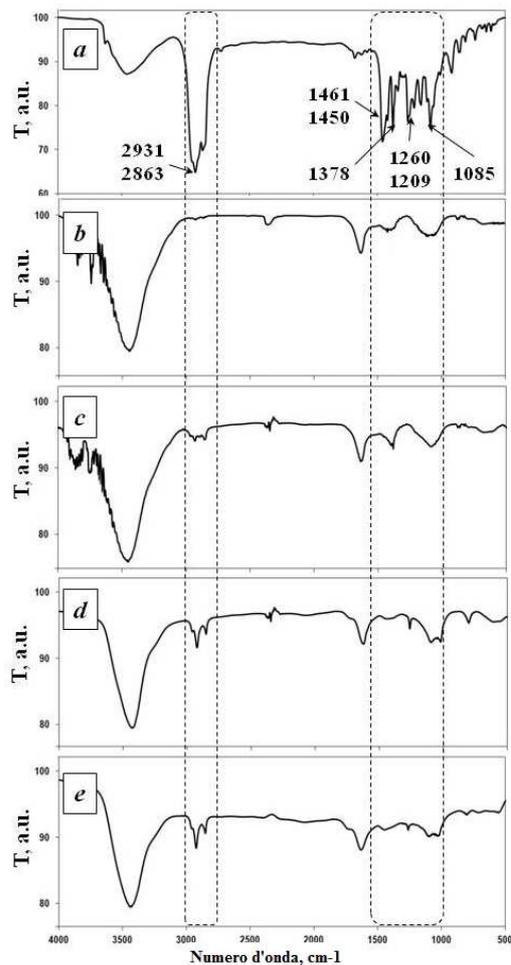


Figura 47: spettri FT-IR delle molecole di VE pure, dei CNTs con e senza VE immobilizzata

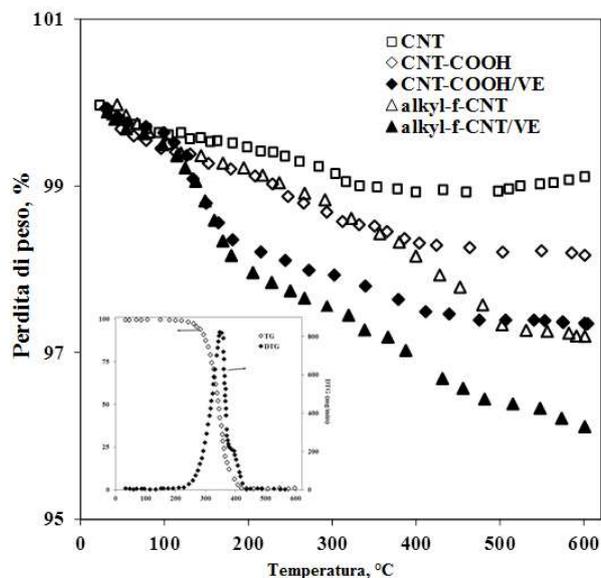


Figura 48: analisi termo gravimetrica dei CNTs con e senza VE immobilizzata

Le curve di viscosità complessa in funzione della frequenza per la matrice pura e tutti i nanocompositi sono riportate in figura 49. I valori della viscosità complessa di tutti i nanocompositi formulati risultano essere più elevati rispetto a quello della matrice polimerica pura, in tutto il campo di frequenze investigato. Questo effetto è particolarmente rilevante per il nanocomposito a base dei CNTs recanti le molecole di VE adsorbite sulla loro superficie per bassi valori della frequenza, lì dove vengono direttamente studiate le dinamiche allo stato fuso di ampie frazioni delle catene polimeriche. Ciò suggerisce un effetto benefico delle molecole di VE contro fenomeni termo-degradativi in seno alla matrice polimerica che potrebbero già attivarsi durante le fasi di formulazione del nanocomposito o durante lo svolgimento della prova reologica stessa.

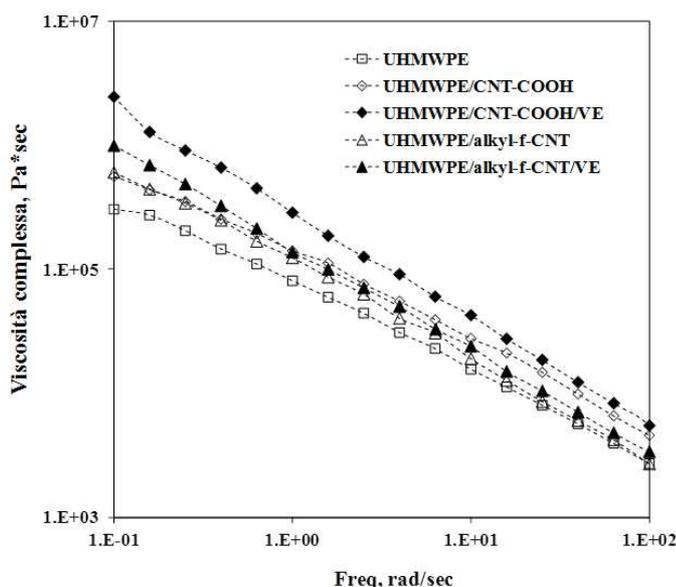


Figura 49: curve di viscosità complessa in funzione della frequenza per la matrice pura e tutti i nanocompositi

L'azione termo-stabilizzante delle nanoparticelle ibride a base di CNTs e molecole di VE adsorbite emerge in maniera più chiara dall'analisi dell'evoluzione nel tempo degli spettri FT-IR, collezionati ad intervalli regolari durante il trattamento termico effettuato su films sottili di nanocomposito. Nelle figure 50 e 51 sono riportati gli indici dei carbonili e degli ossidrili in funzione del tempo di termo-ossidazione. L'indice dei carbonili si riferisce ai segnali nell'intervallo $1850-1600\text{ cm}^{-1}$, che sono dovuti alla formazione di diverse quantità di specie carboniliche e riflettono la formazione di acidi (1715 cm^{-1}), chetoni (1718 cm^{-1}), esteri (1738 cm^{-1}) e lattoni (1786 cm^{-1}). L'indice degli ossidrili è invece legato alla presenza di gruppi OH legati e liberi (vedi inserto della figura 51) derivanti dal processo termo-ossidativo. Infatti, il meccanismo di termo-ossidazione dell' UHMWPE riguarda principalmente la formazione di perossidi e di idroperossidi e la loro successiva decomposizione con formazione di prodotti volatili quali H_2O e, in quantità inferiori, CO , CO_2 e H_2 [2]. La termo-ossidazione della matrice UHMWPE pura inizia immediatamente e l'ammontare delle specie carboniliche e idrossiliche aumenta

improvvisamente. Vale la pena notare che tali alterazioni chimiche sono accoppiati con un drastico infragilimento del materiale, per cui dopo 96 ore di termo-ossidazione non è più possibile collezionare gli spettri FTIR del campione. I nanocompositi contenenti CNTs-COOH e alkyl-f-CNTs mostrano una resistenza termo-ossidativa leggermente aumentata rispetto alla matrice pura, probabilmente a causa di una debole azione di radical-scavenging esercitata dai nanotubi di carbonio stessi. L'eccezionale miglioramento della resistenza termo-ossidativa dei nanocompositi contenenti α -tocopherolo è sorprendente. Si nota, nel caso dei nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride a base di α -tocopherolo, un aumento di cinque volte del tempo di induzione nel caso dei nanocompositi UHMWPE/CNT-COOH/VE, mentre un ritardo di circa dieci volte si verifica per l'insorgenza dei fenomeni degradativi nel nanocomposito contenente alkyl-f-CNT/VE. È inoltre da notare che, i nanocompositi contenenti le nanoparticelle recanti molecole di VE adsorbite mostrano, dopo il tempo di induzione, una crescita più lenta della quantità dei prodotti di degradazione formati in funzione del tempo di termo-ossidazione.

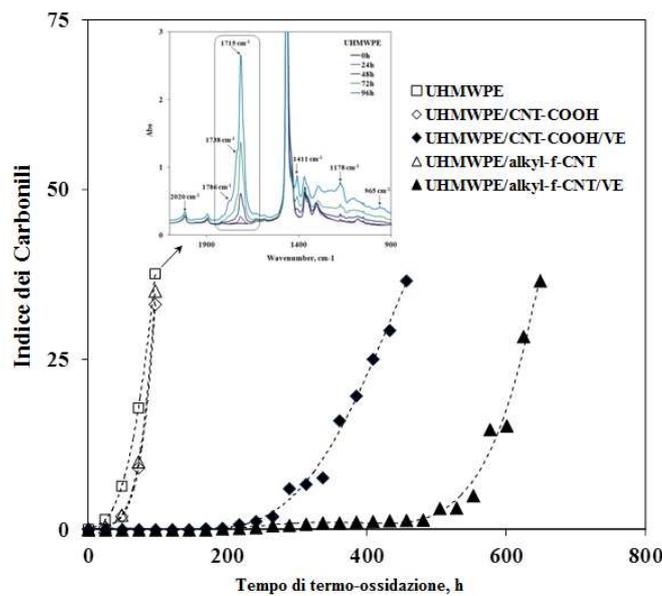


Figura 50: indice dei carbonili

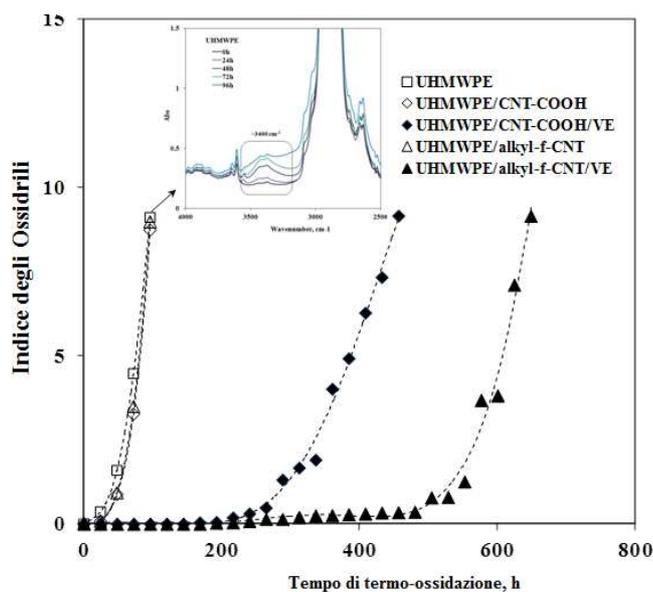


Figura 51: indice degli ossidrili

Discussione sul meccanismo di stabilizzazione

La molecola di tocoferolo è noto essere efficace nella protezione di matrici poliolefiniche contro i fenomeni termo-ossidativi, in particolare se essa è presente nel sistema a concentrazioni comprese fra 0,01 e 0,1 wt % [3-4]. Nello studio qui riportato, tuttavia, l'azione stabilizzante delle molecole di VE adsorbite va ben oltre ogni aspettativa, essendo sicuramente molto superiore a quello comunemente riportato in letteratura ed ascrivibile alla mera azione anti-ossidante esplicita dalle molecole di tocopherolo. Piuttosto che all'intrinseca azione stabilizzante delle molecole di VE, si può pensare che i risultati sopra presentati siano da attribuire all'instaurarsi di una forma di interazione specifica fra i radicali provenienti dalle molecole di VE e gli atomi di carbonio che si trovano localizzati sulla superficie esterna dei CNTs. Una potenzialmente forte interazione tra i radicali provenienti da specie vitaminiche con struttura chimica molto simile a quella del tocopherolo e atomi di carbonio presenti sulla superficie di CNTs è stata recentemente prevista da De Menezes et al. via calcoli teorici ab initio basati sulla teoria del funzionale della densità [5-6]. Le strutture vitaminiche sembrano indurre una degenerazione delle

bande elettroniche dei CNTs con conseguente rottura della loro simmetria speculare. Di conseguenza, alcuni atomi di carbonio localizzati sulla superficie esterna dei CNTs cambiano la loro ibridizzazione da sp^2 (cerchi blu in Figura 6 (a)) a sp^3 (cerchi rossi). Le stesse modifiche dell'ibridizzazione avvengono quando gli atomi di carbonio sono legati covalentemente a gruppi funzionali o in presenza di difetti reticolari sulla superficie dei CNTs. Difetti superficiali simili favoriscono la formazione di stati localizzati acceptor-like, inducendo una attività anti-radicalica dei nanotubi [24]. Sulla base della eccellente resistenza termo-ossidativa dei nanocompositi a base di CNT/VE, e tenendo conto degli studi teorici e sperimentali di cui sopra, si può dunque ritenere che i radicali provenienti dalle molecole di VE inducono la formazione di difetti superficiali sui CNTs, migliorando così l'attività antiradicalica dei nanotubi stessi. Più specificamente, l'energia termica promuove la conversione delle molecole di VE in diversi intermedi radicali [9-10]. Nel caso qui riportato, i radicali intermedi formati in seguito al trattamento termico, sono in grado di interagire con la superficie dei CNTs, variando l'ibridizzazione degli atomi di carbonio esterni, come schematicamente mostrato in figura 52. È importante notare che tali tipi di interazione risultano essere favorite dalla vicinanza dei radicali alla superficie dei CNTs, condizione che soddisfa le ipotesi dei calcoli teorici ad initio cui si è fatto riferimento in precedenza. Per confermare la formazione di difetti superficiali sui CNTs in presenza di radicali derivati dall' α -tocopherolo, sono state effettuate delle analisi di spettroscopia Raman (Figura 53). La presenza di difetti superficiali viene valutata come rapporto tra le intensità di segnale della banda G tangenziale (a circa 1580 cm^{-1}) e della banda D (a circa 1340 cm^{-1}). Il rapporto G/D rimane pressoché invariato a circa 0,76 per i nanotubi funzionalizzati con le code alchiliche, mentre aumenta significativamente da 0,76 a 0,82 per il campione alkyl-f-CNT/VE confermando la presenza di difetti superficiali. Le strutture di campioni rappresentativi di alkyl-f-CNT/VE prima e dopo il trattamento termico sono mostrati in Figura 9 (b) e (c), rispettivamente. La struttura del nanotubo con α -tocopherolo immobilizzato appare più danneggiata e meno regolare, a causa dell'aumentata quantità di difetti superficiali.

Infine, cercando di spiegare perché le nanoparticelle alkyl-f-CNTs/VE si sono dimostrate più efficienti nella protezione della matrice polimerica rispetto ai CNTs-COOH/VE, si può supporre che le catene alchiliche potrebbero limitare la migrazione delle molecole di VE verso la matrice, facendole rimanere vicine alla superficie dei CNTs. Si potrebbero, in questo modo, stabilire delle interazioni più intense che potrebbero portare all'ottenimento di una più marcata azione anti-radicalica delle nanoparticelle alkyl-f-CNTs/VE.

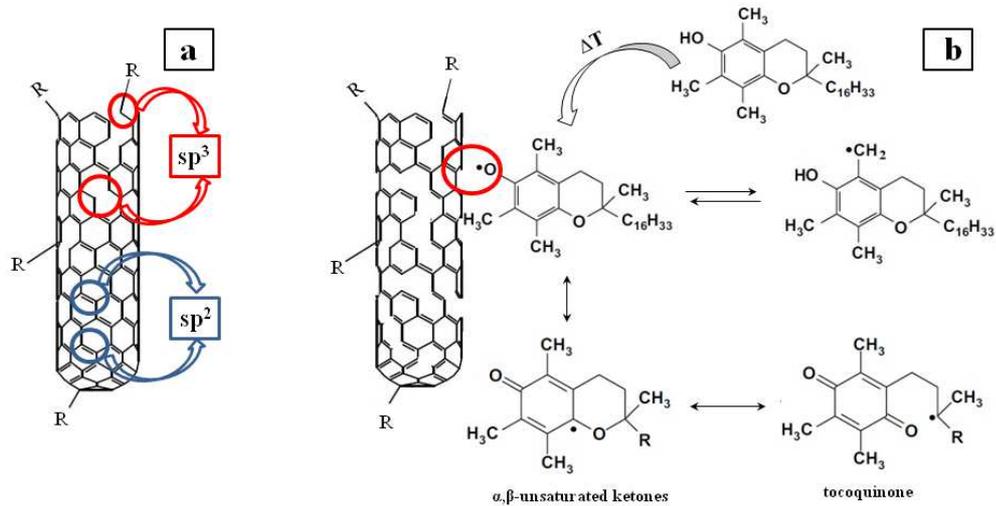


Figura 52: schema rappresentativo delle interazioni fra VE e CNTs

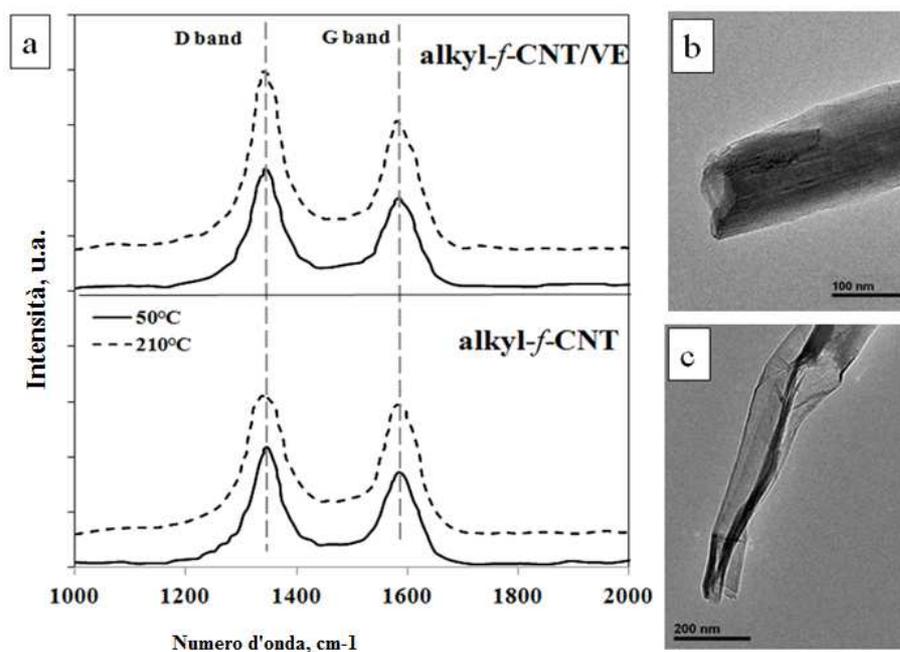


Figura 53: spettri Raman e micrografie TEM per alkyl-f-CNTs e alkyl-f-CNTs/VE

5.1.3 Conclusioni

Molecole di α -tocopherolo, un anti-ossidante natural del tipo fenolo impedito, sono state immobilizzate fisicamente sulla superficie di nanotubi di carbonio precedentemente funzionalizzati con gruppi carbossilici e con lunghe code alchiliche. Le nanoparticelle ibride CNTs/VE così ottenute sono state utilizzate per la formulazione di nanocompositi a base di UHMWPE. L'avvenuta immobilizzazione delle molecole di VE è stata confermata da analisi spettroscopiche e termo-gravimetriche. I nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride CNTs/VE mostrano una resistenza termo-ossidativa sorprendentemente elevata, non spiegabile considerando le mere abilità anti-ossidanti proprie delle molecole di α -tocopherolo. Tale eccezionale risultato potrebbe, invece, provenire da un'accresciuta attività anti-radicalica dei CNTs, indotta dai radicali provenienti dalle molecole di VE che, interagendo con gli atomi di carbonio esterni presenti sulla superficie dei nanotubi di carbonio, causano l'insorgenza di difetti superficiali sui CNTs stessi.

Questi ultimi rappresentano stati localizzati acceptor-like, responsabili delle eccezionali abilità anti-ossidanti mostrate dalle nanoparticelle ibride.

REFERENCES

- [1] Costa L, Luda MP, Trossarelli L. Ultra high molecular weight polyethylene—II. Thermal- and photo-oxidation. *Polym Degr Stab* 1997; 58(1-2):41-54.
- [2] Shi X, Jiang B, Wang J, Yang Y. Influence of wall number and surface functionalization of carbon nanotubes on their antioxidant behavior in high density polyethylene. *Carbon* 2012; 50(3):1005-13.
- [3] Martinez-Morlanes MJ, Castell P, Alonso PJ, Martinez MT, Puertolas JA. Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *Carbon* 2012; 50(7):2442-52.
- [4] Dintcheva NTz, La Mantia FP, Malatesta V. Photo-oxidation behaviour of polyethylene/multi-wall carbon nanotube composite films. *Polym Degr Stab* 2009; 94(2):162-70.
- [5] Morlat-Therias S, Fanton E, Gardette JL, Peeterbroeck S, Alexandre M, Dubois P. Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. *Polym Degr Stab* 2007; 92(10):1873-82
- [6] De Menezes VM, Fagan SB, Zanella I, Mota R. Carbon nanotubes interacting with vitamins: First principles calculations. *Microelectr J* 2009; 40(4-5):877-9.
- [7] Cadore AR, Zanella I, de Menezes VM, Rossato J, Mota R, Fagan SB. Metal-doped carbon nanotubes interacting with vitamin C. *Phys Chem Chem Phys* 2012; 14(48):16737-44.

5.2 UHMWPE/Querc-f-CNTs

5.2.1 Parte sperimentale:

Materiali utilizzati:

- nanotubi di carbonio a parete multipla (Cheap Tubes) ottenuti per CCVD, (CNTs). Principali caratteristiche: diametro esterno 120÷180 nm, diametro interno 10-20 nm, lunghezza 10-20 μm , purezza >95%;
- Laurilperossido, eptano, acido stearico (Sigma-Aldrich) usati senza alcun processo di purificazione;
- quercetina (Sigma-Aldrich); peso molecolare 302.24 g/mol; purezza > 95%;
- polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) (Sigma Adrich); peso molecolare 3,000,000-6,000,000 uma; densità 0.94 g/mL a 25 °C.

Procedura di funzionalizzazione dei CNT:

Funzionalizzazione dei CNTs per ottenere Lauril-f-CNTs:

i CNTs sono stati sottoposti ad una prima procedura di funzionalizzazione in modo da ottenere CNTs funzionalizzati con code alchiliche (lauril-f-CNTs) seguendo lo schema di reazione riportato in figura 54. 0,500g di CNTs sono stati aggiunti ad una soluzione di laurilperossido (1g) e in 150 mL di eptano. La sospensione risultante è stata quindi sonicata per 15 minuti e mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica per 7 ore ad una temperatura di 90°C. La sospensione è stata quindi filtrata e lavata più volte con DMF e metanolo caldi ed è stata posta in stufa sottovuoto per 10 ore.

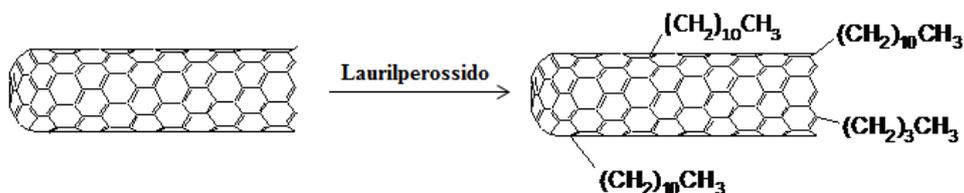


Figura 54: Funzionalizzazione dei CNTs per ottenere Lauril-f-CNTs

Funzionalizzazione dei CNTs per ottenere Stearic-f-CNTs:

i CNTs sono stati sottoposti ad una seconda tipologia di funzionalizzazione in modo da ottenere CNTs funzionalizzati con code alchiliche di lunghezza maggiore rispetto al caso precedente (stearic-f-CNTs) seguendo lo schema di reazione riportato in figura 55. 0,500g di CNTs già recanti funzionalità alchiliche sulla superficie (la cui procedura di funzionalizzazione è stata descritta in precedenza) sono stati aggiunti ad una soluzione di acido stearico (0,200g) e di DCC (0,080g) in 100 mL di THF. La sospensione risultante è stata quindi sonicata per 1 minuto e mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica per 4 giorni a temperatura ambiente. La sospensione è stata quindi filtrata e lavata più volte con DMF e metanolo caldi ed è stata posta in stufa sottovuoto per 10 ore.

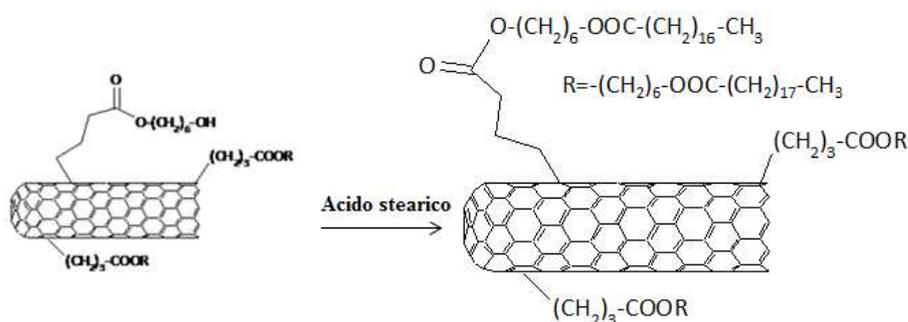


Figura 55: Funzionalizzazione dei CNTs per ottenere Stearic-f-CNTs

Immobilizzazione/adsorbimento delle molecole di quercetina (Q) sulla superficie di Lauril-f-CNTs e Stearic-f-CNTs:

i CNTs funzionalizzati (0,200g) e la quercetina (0,100g) sono stati dispersi in 15 mL di THF. La sospensione risultante è stata sonicata per 30 minuti, quindi filtrata e tenuta in stufa per 10 ore ad una temperatura di 105°C . Tali procedure hanno consentito di ottenere le nanoparticelle ibride *Lauril-f-CNTs /Q* e *Stearic-f-CNTs/Q*.

Preparazione del nanocomposito a base di UHMWPE: la metodologia di lavorazione utilizzata prevede la pre-miscelazione meccanica allo stato solido della matrice polimerica e delle nanoparticelle seguita da agitazione magnetica a

temperatura ambiente per un tempo pari ad 1 ora. Successivamente la miscela solida è stata sottoposta ad un processo di compattazione a caldo (hot-compaction) in una pressa a compressione Carver ($T=210^{\circ}\text{C}$, $t=5$ min per la formulazione di film con spessore pari a 0.4 mm, $t=8$ min per la formulazione di provini con spessore pari a 2 mm). Le nanoparticelle sono state aggiunte ad una concentrazione dell'1% in peso.

La matrice pura è stata sottoposta alla stessa lavorazione.

Caratterizzazione:

- Le analisi ATR-FTIR sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer GX equipaggiato con cristallo di germanio per l'analisi superficiale. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} ;
- Le analisi termo-gravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Exstar TG/DTA Seiko 7200 ad una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 30 a 750°C sotto atmosfera di azoto;
- Le proprietà reologiche dei nanocompositi formulati sono state effettuate in un reometro a piatti piani paralleli Rheometric Scientific (USA) RDA II alla temperatura di 210°C ; la viscosità complessa (η^*) è stata misurata effettuando dei frequency sweep tests da 10-1 a 102 rad/s, con una deformazione massima del 2%. Come dimostrato da strain sweep tests preliminari, tale valore è sufficientemente basso per essere in regime viscoelastico lineare.
- Le osservazioni morfologiche sulla superficie dei films sottili sono state condotte utilizzando un microscopio ottico Leica ad una magnificazione di 20X.
- La termo-ossidazione dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 120°C su films sottili con spessori di circa 100 μm ;

- L'andamento della degradazione dei nanocompositi è stata effettuata attraverso analisi di spettroscopia FT-IR utilizzando uno spettrometro FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri FT-IR sono stati collezionati ad intervalli regolari di 24 ore, sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

5.2.2 Risultati e Discussione

Per provare l'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs ed il successivo adsorbimento delle molecole di quercetina sulla superficie esterna dei nanotubi di carbonio sono stati collezionati gli spettri FT-IR e ATR-FTIR dei CNTs puri, dei CNTs funzionalizzati con i gruppi alchilici e delle nanoparticelle ibride recanti adsorbite le molecole di quercetina. Dall'analisi di tali spettri si può rilevare la comparsa di qualche debole banda di assorbimento associabile alla presenza di molecole organiche sulla superficie dei CNTs; la comparsa di tali bande non può, tuttavia, costituire una prova esaustiva dell'avvenuta funzionalizzazione covalente, prima, e adsorbimento fisico della quercetina poi. Anche le analisi IR in riflettanza non riescono a dare delle risposte esaustive sulla avvenuta funzionalizzazione dei CNTs. Anche in questo caso, infatti, non è possibile riscontrare significative differenze negli spettri ATR, qui non riportati, relativi alle nanoparticelle ibride rispetto a quelli relativi ai CNTs, con e senza gruppi funzionali ancorati sulla loro superficie. Riassumendo, quindi, l'analisi FT-IR, sia in trasmissione che in riflettanza, non può essere in questo caso determinante per la verifica dell'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs, in quanto i gruppi funzionali innestati risultano difficilmente visibili. Prove più convincenti dell'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs provengono dallo studio delle analisi termo gravimetriche (figure 56 e 57). Entrambe le tipologie di CNTs funzionalizzati con i gruppi alchilici decompongono a temperature inferiori rispetto ai CNTs non funzionalizzati. Questo avviene a causa della volatilizzazione dei gruppi funzionali innestati sulla superficie dei CNTs. I residui al termine dell'analisi ammontano al 97,2 % e al 97,3 % per i Stearic-f-CNTs e per i Lauril-f-CNTs, rispettivamente, mentre un residuo di 99,1 % è stato trovato

per i CNTs non modificati, probabilmente a causa di una parziale decomposizione del materiale carbonioso. Per quanto riguarda le nanoparticelle ibride contenenti le molecole di quercetina fisicamente adsorbite sulla superficie dei f-CNTs, ambedue le tipologie mostrano perdite di peso più significative a causa della graduale volatilizzazione delle molecole di Q adsorbite. I residui alla fine dell'analisi per le nanoparticelle Lauril-f-CNTs/Q e Stearic-f-CNTs/Q sono circa 96.0 % e 96,2 % , rispettivamente.

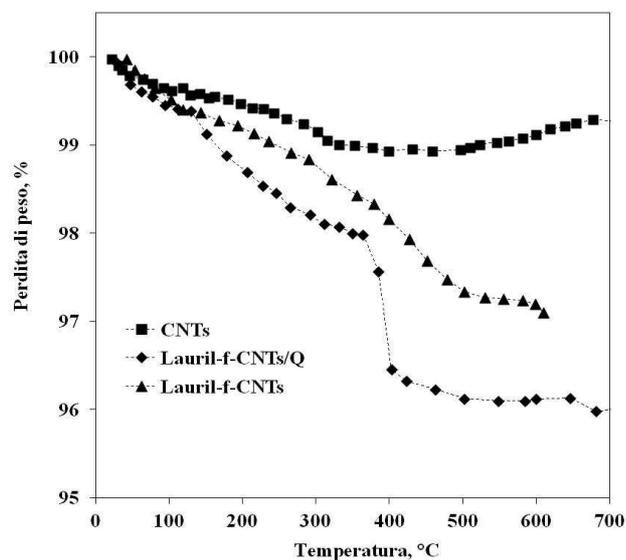


Figura 56: analisi termo gravimetrica per i CNTs con e senza funzionalizzazione

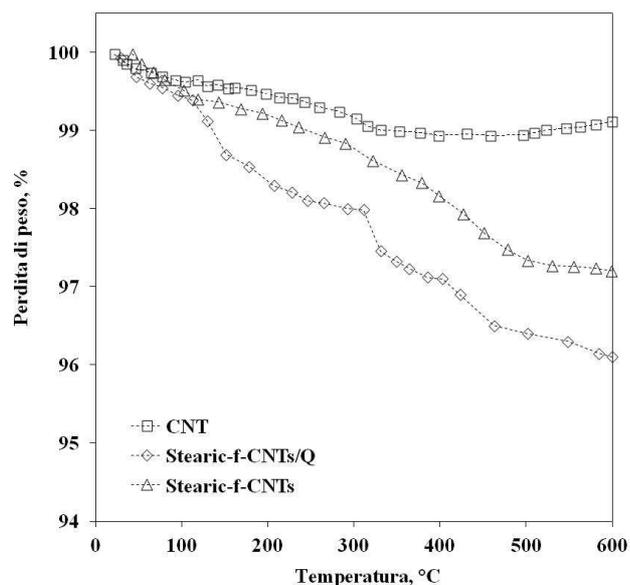


Figura 57: analisi termo gravimetrica per i CNTs con e senza funzionalizzazione

Lo studio delle proprietà reologiche e delle osservazioni morfologiche dei nanocompositi a base di UHMWPE e di tutte le tipologie di nanoparticelle funzionalizzate fa emergere due aspetti fondamentali. In primo luogo i nanocompositi a base di f-CNTs con e senza quercetina adsorbita, presentano valori più alti di viscosità rispetto a quelli della matrice pura, in tutto l'intervallo di frequenze investigato. Ciò fa pensare all'azione benefica delle molecole di quercetina che, trovandosi adsorbite sulla superficie dei CNTs, sono in grado di proteggere la matrice polimerica nei confronti dei fenomeni termo-ossidativi sorti in seno all'UHMWPE durante la lavorazione ad elevata temperatura. Secondariamente, la morfologia ottenuta nel caso dei nanocompositi a base delle nanoparticelle ibride contenenti molecole di quercetina adsorbite, risulta più regolare e definita rispetto a quella mostrata dai nanocompositi a base di CNTs non contenenti quercetina.

L'azione protettiva nei confronti dei fenomeni degradativi derivanti dalla termo-ossidazione delle nanoparticelle ibride a base di CNTs e molecole di Q adsorbite emerge dall'analisi dell'evoluzione nel tempo degli spettri FT-IR, collezionati ad

intervalli regolari durante il trattamento termico effettuato su films sottili di nanocomposito. Gli indici dei carbonili calcolati a partire dall'area sottesa al picco FT-IR identificativo dei prodotti di degradazione, per tutti i compositi sono mostrati in figura 58.

La termo-ossidazione della matrice UHMWPE pura inizia immediatamente e l'ammontare delle specie carboniliche derivanti dai processi degradativi aumenta improvvisamente. I nanocompositi contenenti entrambe le tipologie di CNTs funzionalizzati con i gruppi alchilici mostrano una resistenza termo-ossidativa aumentata rispetto alla matrice pura. Ciò è ascrivibile all'azione anti-ossidante e di radical-scavenging esercitata dai nanotubi di carbonio stessi. Come già visto precedentemente nel caso dei nanocompositi formulati a base delle nanoparticelle ibride contenenti tocoferolo, la resistenza termo-ossidativa dei nanocompositi contenenti molecole di quercetina è notevolmente più elevata. Si nota, anche in questo caso un aumento del tempo di induzione per l'insorgenza dei fenomeni degradativi nei nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride con molecole di quercetina fisicamente adsorbite sulla superficie dei nanotubi di carbonio.

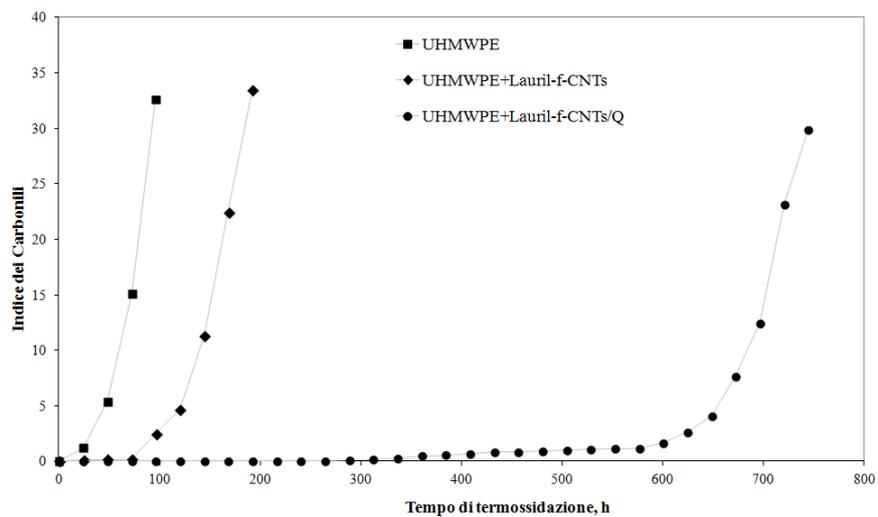


Figura 58: indici dei carbonili per la matrice pura ed i nanocompositi a base di Lauril-f-CNTs

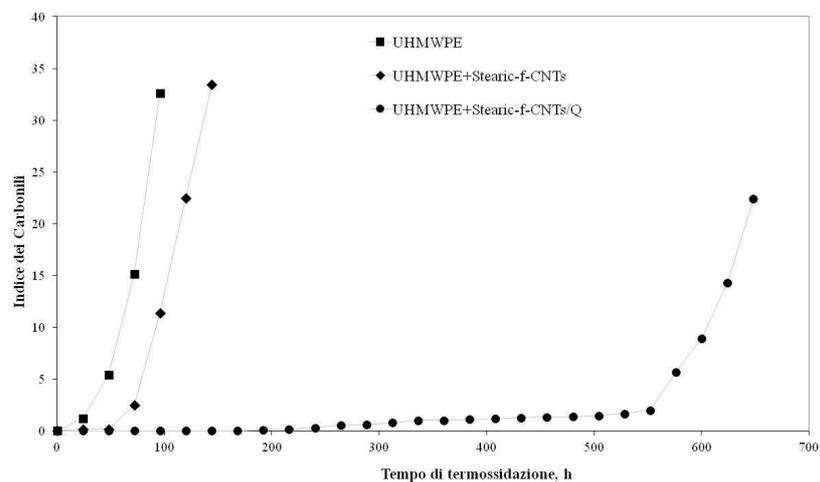


Figura 59: indici dei carbonili per la matrice pura ed i nanocompositi a base di Stearic-f-CNTs

È possibile, quindi, ipotizzare anche in questo caso l'insorgenza di forti interazioni che si instaurano fra le specie radicali che provenienti dalle molecole di quercetina e alcuni atomi di carbonio localizzati nella superficie esterna dei CNTs.

Tali interazioni, ancora una volta, provocano la variazione dello stato di ibridizzazione degli atomi di carbonio sulla superficie esterna dei CNTs, con l'insorgenza di difetti reticolari. Questi ultimi, favorendo la formazione di stati localizzati acceptor-like, aumentano le abilità radical-scavenging dei CNTs. Dunque, questo meccanismo sinergico fra la superficie esterna dei CNTs e le molecole di anti-ossidante immobilizzate fisicamente sulla superficie dei CNTs, può essere ritenuto responsabile della straordinaria resistenza termo-ossidativa mostrata dai nanocompositi contenenti le nanoparticelle ibride sintetizzate.

5.2.3 Conclusioni

Molecole di quercetina, un anti-ossidante naturale del tipo polifenolico, sono state immobilizzate fisicamente sulla superficie esterna di due diverse tipologie di CNTs recanti gruppi alchilici legati covalentemente sulla loro superficie. I nanocompositi a base delle nanoparticelle ibride così sintetizzate e di UHMWPE mostrano una resistenza termo-ossidativa significativamente più elevata di quella della matrice polimerica pura. Ciò è attribuibile all'accresciuta abilità anti-ossidante ed anti-radicalica dei CNTs a causa dell'instaurarsi di forti interazioni fra atomi di carbonio presenti sulla superficie dei nanotubi di carbonio e le molecole di quercetina fisicamente immobilizzate. I radicali provenienti dalle molecole di quercetina sono in grado di variare lo stato di ibridizzazione di alcuni atomi di carbonio presenti sui CNTs, e di amplificare le proprietà anti-ossidanti dei nanotubi stessi.

DISSEMINAZIONE DEI RISULTATI

1. Elenco delle pubblicazioni su riviste ISI

2013 (III Anno Dottorato)

•N.Tz.Dintcheva, R.Arrigo, G.Nasillo, E.Caponetti, F.P.La Mantia
Effect of the nanotube aspect ratio and surface functionalization on the morphology and properties of MW-CNTs polyamide based fibres
Journal of Applied Polymer Science 129 (2013) 2479-2489

•N. Tz. Dintcheva, E. Morici, R. Arrigo, F. P. La Mantia
Interaction in POSS-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites
In press Polymer Journal
DOI: 10.1038/pj.2013.77

•N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, C. Gambarotti, S. Carroccio, G. Filippone, F. Cicogna, M.Guenzi
 α -Tocopherol-induced radical scavenging activity of carbon nanotubes for thermally stable ultra-high molecular weight polyethylene-based nanocomposites
Accepted for publication on *Carbon*

•N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, C. Gambarotti, S. Carroccio, S. Coiai, G. Filippone
Thermo-oxidative behavior of carbon nanotubes – immobilized antioxidant molecules in ultra high molecular weight polyethylene
Submitted to Journal of Materials Science

•F.P La Mantia, R. Arrigo, M. Morreale
Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites
Submitted to eXpress Polymers Letters

2012 (II Anno Dottorato)

•N. Tz. Dintcheva, E. Morici R. Arrigo, F. P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab
Structure-properties relationships of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) filled PS nanocomposites
eXPRESS Polymer Letters Vol.6, No.7 (2012) 561-571

•N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Reactive melt blending of functionalized MW/CNTs with polyolefin
AIP Conf. Proc. 1459 (2012), 369-371

•N.Tz. Dintcheva,, S.Alessi, R. Arrigo, G. Przybytniak, G. Spadaro
Influence of the e-beam irradiation and photo-oxidation aging on the structure and properties of LDPE-OMMT nanocomposite films
Radiation Physics and Chemistry 81 (2012) 432-436

•N. Tz. Dintcheva, E. Morici, R. Arrigo, F. P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab
UV-stabilisation of polystyrene-based nanocomposites provided by polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)
Polymer Degradation and Stability 97 (2012) 2313-2322

2011 (I Anno Dottorato)

•N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, M. Morreale, F. P. La Mantia, R. Matassa E. Caponetti
Effect of elongational flow on morphology and properties of polymer/CNTs nanocomposite fibers
Polymers for advanced technologies, 22 (2012) 1612-1619

•N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, G. Nasillo, E. Caponetti, F.P. La Mantia
On the role of extensional flow in morphology and properties modifications in MW-CNTs polyamide-based fibres
Macromolecular Materials and Engineering, 296 (2011) 645–657

2. Elenco delle memorie presentate a congressi nazionali

2013 (III Anno Dottorato)

•R.Arrigo, N.Tz.Dintcheva, , C.Gambarotti, S.Carroccio, G.Filippone, F.Cicogna
Nanocomposites based on UHMWPE and α -tocopherol-CNTs: processing and characterization
IX INSTM CONFERENCE, Bari, 30th June - 3rd July 2013

•N.Tz.Dintcheva, G. Sironi, R.Arrigo, E. Morici, F.P. La Mantia
Natural compounds as light stabilizers for biodegradable polymers
IX INSTM CONFERENCE, Bari, 30th June - 3rd July 2013

•E. Morici, N.Tz.Dintcheva, R.Arrigo, , F.P. La Mantia
Nanocomposites based on polystyrene and POSS molecules: properties and photo-stability
IX INSTM CONFERENCE, Bari, 30th June - 3rd July 2013

2012 (II Anno Dottorato)

•R. Arrigo, N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Morfologia e proprietà di nanocompositi a base di poliammide e CNTs: effetto della geometria e della funzionalizzazione superficiale
XII Convegno dell'Associazione Italiana di Reologia-SIR, Ustica (PA), 3-6 Luglio 2012

•R. Arrigo, F.P. La Mantia
Caratterizzazione reologica di sistemi biodegradabili nanocompositi
XII Convegno dell'Associazione Italiana di Reologia-SIR, Ustica (PA), 3-6 Luglio 2012

•R. Arrigo, N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Fibre a base di poliammide e nanotubi di carbonio: proprietà e morfologia
XI Convegno Nazionale AIMAT, Gaeta (LT), 16-19 Settembre 2012

•F.P. La Mantia, R. Arrigo
Caratterizzazione di nanocompositi a base di polimero biodegradabile
XI Convegno Nazionale AIMAT, Gaeta (LT), 16-19 Settembre 2012

2011 (I Anno Dottorato)

•R. Arrigo, N. Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Morphology and properties of CNTs and carbon black filled polyamide fibres
VIII INSTM Conference Catania, 26-29th June 2011

•N. Tz. Dintcheva, E. Morici, R. Arrigo, F.P. La Mantia
The role of POSS on the structure-properties relationship in PS based nanocomposites
VIII INSTM Conference Catania, 26-29th June 2011

• R. Arrigo, N. Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Morfologia e proprietà di sistemi nanocompositi poliammide/CNTs e poliammide/carbon black sottoposti a stiro elongazionale
XX Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole
Terni 4 - 8 Settembre 2011

• N. Tz. Dintcheva, E. Morici, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Relazione struttura-proprietà in nanocompositi POSS-PS
XX Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole
Terni 4 - 8 Settembre 2011

3. Elenco delle memorie presentate a congressi internazionali

2013 (III Anno Dottorato)

- N.Tz.Dintcheva, R.Arrigo, C.Gambarotti, S.Carroccio, G.Filippone, F.Cicogna
Processing and characterization of UHMWPE/ α -tocopherol-CNTs nanocomposites
European Polymer Congress (EPF 2013), Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013
- R.Arrigo, N.Tz.Dintcheva, , C.Gambarotti, S.Carroccio, G.Filippone, S. Coiai
Rheological behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/functionalized-MWCNTs nanocomposites
European Polymer Congress (EPF 2013), Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013
- E. Morici, N.Tz.Dintcheva, R.Arrigo, F.P. La Mantia
POSS-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites: physical interaction
European Polymer Congress (EPF 2013), Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013
- F.P. La Mantia, R.Arrigo,
Rheological characterization of bio-degradable nanocomposites
European Polymer Congress (EPF 2013), Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013
- N.Tz.Dintcheva, R.Arrigo, C.Gambarotti, S.Carroccio, G.Filippone, F.Cicogna
Self thermostabilizing tocopherol-CNT/UHMWPE nanocomposites
30th Polymer Degradation Discussion Group Meeting PDDG, Paris, September 1st - 4th 2013

2012 (II Anno Dottorato)

- N.Tz. Dintcheva, C. Gambarotti, S. Carroccio, S. Coiai, G. Filippone, R. Arrigo
Towards functional nanotubes through grafting of antioxidant molecules onto the surface of MW-CNTs: an innovative approach in the characterization
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012
- N.Tz. Dintcheva, G. Sironi, R. Arrigo, E. Morici, F.P. La Mantia
Natural anti-oxidant additives for bio-degradable polymers
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

- R. Arrigo, N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Photo-oxidation resistance of polyethylene/carbon nanotubes composites: aspect ratio and surface functionalization effect
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

- R. Arrigo, N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia
Properties and morphology of PA based filament loaded with MW-CNTs: effect of filler aspect ratio and surface functionalization
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

- E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Understanding the physical and/or chemical interaction in POSS-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

- E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab
How the POSS molecules improve the UV stability of polystyrene based nanocomposites?
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

- G. Filippone, A. Nuzzo, R. Arrigo, N.Tz. Dintcheva
Effect of organoclay on morphology and properties of bio-based blends of Poly(lactic acid) and Polyamide 11
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

2011 (I Anno Dottorato)

- N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Morphology modification in nanofilled polymer based systems upon shear and elongational flow
27th Annual Meeting of the Polymer Processing Society Marrakech, Morocco, May 10-14 2011

- N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
On the role of extensional flow in morphology and properties modifications in MW-CNTs and carbon black polyamide-based fibres
Advances in Polymer based Materials and Related Technologies Capri (Na), May 29th – June 1st, 2011

ATTIVITÀ FORMATIVA

1. Elenco Corsi seguiti

2012 (II Anno Dottorato)

- *Comunicazione in pubblico* (Ciclo di eventi “Formazione per la Ricerca”)
Polo Didattico, Aula Seminari C, viale delle Scienze, Palermo
28-29 giugno 2012
- *Occasioni di finanziamento della ricerca e della mobilità in ambito europeo*
(Ciclo di eventi “Formazione per la Ricerca”)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria , Aula C330, viale delle Scienze,
Palermo
25-26/29-30 ottobre 2012
- *Metodologie della didattica per i giovani ricercatori dell’Università di Palermo*
(Ciclo di eventi “Formazione per la Ricerca”)
Orto Botanico, Palermo
5-8 novembre 2012

2011 (I Anno Dottorato)

- *Corso di Sicurezza all’interno dei laboratori* tenuto dal Prof. Franco Grisafi, Università di Palermo, 14-25 novembre 2011

2. Elenco Seminari seguiti

2013 (III Anno Dottorato)

- *“Modifiche superficiali dei materiali metallici mediante tecnologie plasma”* (Prof.ssa Emma Angelini)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
22 marzo 2013
- *“Specializzazione cellulare tramite stimoli meccanici”*
(Prof. Paolo Netti)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
11 luglio 2013

- *"I sistemi a concentrazione solare poligenerativi"*
(Regional workshop STSmed)
Sala del consiglio della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze,
Palermo
06 novembre 2013

2012 (II Anno Dottorato)

- *"Process Intensification for Carbon Capture"* (Prof.ssa R. Ocone)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
12 aprile 2012
- *"Indici bibliometrici: come valutare la propria attività scientifica"*
(Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca")
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
19 aprile 2012
- *"La sicurezza sociale dei giovani ricercatori: situazione pensionistica e accesso al credito"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca")
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
3 maggio 2012
- *"Università e imprese: come progettare la ricerca"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca")
Consorzio ARCA, viale delle Scienze ed.16, Palermo
21 settembre 2012
- *"L'uso dei modelli computazionali per descrivere fenomeni complessi in medicina: un nuovo approccio alla ricerca medica"* (Dott. C. Scardulla)
Aula del Consiglio della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze,
Palermo
22 ottobre 2012
- *"Shaping stem cell micro-environment through biomimetic materials and microfluidic platform"* (Prof. N. Elvassore)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, Aula C330, viale delle Scienze,
Palermo
23 novembre 2012

2011 (I Anno Dottorato)

- *"ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) and Spray-Pyrolysis - two powerful methods for the deposition of compact or nano-dot thin films"* (Prof. Dr. Christian-Herbert Fischer)
Palermo, 10 novembre 2011

- “*Organometallic Catalysis in Water and Supramolecular chemistry*” (Prof. Eric Monflier, Prof Sébastien Tilloy)
Palermo, 13 settembre 2011

- “*Modello a Interfacce Diffuse di Sistemi Multifase*” (Prof. Roberto Mauri) Palermo, 5 aprile 2011

3. Elenco Scuole frequentate

2012 (II Anno Dottorato)

Scuola AIMAT 2012
Advances in Materials sciences and Technologies
Ischia Porto (NA), 11-15 luglio 2012

2011 (I Anno Dottorato)

GRICU PhD NATIONAL SCHOOL 2011
Mathematical Methods for Chemical Engineering / Nanotechnologies
Santa Margherita di Pula (CA) September 26th – October 1st 2011

4. Altro

2013 (III Anno Dottorato)

Visiting Researcher presso *Polymer Processing & Performance (PPP) Research Unit*, Aston University, Birmingham (UK) sotto la supervisione della Prof.ssa Sahar Al-Malaika, 26 maggio – 27 giugno 2013

Correlatore della Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica
“Nanocompositi a base di nanotubi modificati con molecole antiossidanti” (Arianna Alessandro, A.A. 2011-2012)

Correlatore della Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica
“Nanocompositi polimerici a base di strutture carboniose” (Rosalia Teresi, A.A. 2011-2012)

Correlatore della Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica
“Nanocompositi a base di CNTs e poliolefine” (Diana Palmeri, A.A. 2011-2012)

Correlatore della Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica
“UHMWPE: stabilità, durabilità, degradazione” (Elia Spinnato, A.A. 2012-2013)

2012 (II Anno Dottorato)

Incarico di docenza per il corso di “*Tecnologia dei materiali*” all’interno del percorso formativo *PF2-Tecnico di ricerca addetto alle tecnologie ecocompatibili per le produzioni agroalimentari* nell’ambito del Progetto di formazione TEPA del Progetto PON 2315 SIBAR