



Ministero
dell'Istruzione
dell'Università
e Ricerca



Università
degli Studi
di Palermo

DICGIM

Dipartimento di
Ingegneria Chimica,
Gestionale, Informatica
e Meccanica

PREPARAZIONE DI MATERIALI POLIMERICI MULTIFUNZIONALI A BASE DI NANOTUBI DI CARBONIO

PhD thesis of **Andrea Maio**

Dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Settore Scientifico Disciplinare: ING-IND 22

Supervisor

Prof. Roberto Scaffaro

Head of the PhD board

Prof. Giuseppe Spadaro

Ciclo XXIII: 2009-2011

1	INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO	1
1.1	Generalità sui nanocompositi	1
1.2	Nanocompositi polimerici dotati di proprietà elettriche: possibili applicazioni	1
1.3	Generalità sulla modifica chimica delle nanoparticelle	3
1.4	Generalità sui nanotubi di carbonio	5
1.5	Generalità sul plasma	9
1.6	Spettroscopia vibrazionale: origine degli spettri Raman	11
1.7	Cenni teorici sulla spettroscopia fotoelettronica a raggi X	19
1.8	Il Full factorial design a due livelli	24
1.8.1	Calcolo dell'effetto principale	26
1.8.2	Calcolo delle interazioni binarie	27
1.8.3	Calcolo della varianza dell'effetto e dell'errore standard	28
1.8.4	Interpretazione dei risultati	29
1.9	Scopo del lavoro	30
	<i>Bibliografia capitolo 1</i>	32
2	STATO DELL'ARTE	36
2.1	La funzionalizzazione dei CNT	36
2.1.1	Funzionalizzazione covalente	36
2.1.2	Funzionalizzazione non covalente	37
2.1.3	Funzionalizzazione via <i>Dry Chemistry</i>	38
2.2	Nanocompositi polimero-CNT	39
2.2.1	Proprietà e applicazioni dei nanocompositi polimero-CNT	44
2.2.2	I nanocompositi PA6/CNT	46
2.2.3	I nanocompositi Policarbonato/CNT	48
	<i>Bibliografia capitolo 2</i>	52
3	PARTE SPERIMENTALE	59
3.1	Materiali utilizzati	59

3.1.1	Le matrici polimeriche: PA 6 e PC	59
3.1.2	I nanotubi di carbonio: CNT SA e CNT B2PC2	60
3.1.3	Sintesi dei CNT B2	60
3.1.4	Purificazione dei CNT B2	61
3.2	Funzionalizzazione dei CNT	65
3.3	Preparazione dei nanocompositi	67
3.3.1	Lavorazione	67
3.3.2	Stampaggio a compressione e realizzazione dei provini	68
3.3.3	Filatura dei nanocompositi a base poliammidica	69
3.4	Caratterizzazione dei CNT	70
3.4.1	Test di dispersione	70
3.4.2	Analisi spettroscopiche: FT-IR, Raman e XPS	70
3.4.3	Analisi morfologica	77
3.5	Caratterizzazione meccanica, termomeccanica e dinamico- meccanica dei compositi	77
3.5.1	Prove di trazione	78
3.5.2	Prove di impatto	78
3.5.3	HDT	78
3.5.4	DMTA	79
3.6	Analisi morfologica	81
3.7	Proprietà elettriche	81
	<i>Bibliografia del capitolo 3</i>	83
4	RISULTATI E DISCUSSIONE	84
4.1	Le nanoparticelle	84
4.1.1	Test di dispersione	84
4.1.2	Analisi spettroscopica	86
4.1.3	Ottimizzazione statistica del processo	99
4.1.4	Funzionalizzazione dei B2PC2	104
4.2	I nanocompositi PA6/CNT SA	107
4.2.1	Caratterizzazione meccanica: test di trazione	108

4.2.2	Prove di impatto (IZOD)	112
4.3.	Caratterizzazione delle fibre PA6/CNT	113
4.3.1	Flusso elongazionale non isoterma	113
4.4	Il sistema PC/CNT	123
4.4.1	I test di trazione	124
4.4.2	Analisi statistica del modulo elastico	129
4.4.3	Prove di impatto (IZOD)	133
4.4.4	HDT	135
4.4.5	DMTA	136
4.4.6	Interpretazione statistica	141
4.5	Prove elettriche	145
4.5.1	Le proprietà elettriche dei sistemi a matrice PC	146
4.5.2	Le proprietà elettriche dei sistemi a matrice poliammidica	151
	<i>Bibliografia capitolo 4</i>	153
5	CONCLUSIONI	156

1 INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO

1.1 Generalità sui nanocompositi

Con il termine “nanotecnologia” si indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse, controllando dimensioni che vanno da qualche nanometro a diverse centinaia di nanometri [1].

Un materiale si dice “nanostrutturato” se possiede una o più fasi aventi almeno una dimensione di ordine nanometrico. La presenza di unità nanometriche disperse dota i materiali di proprietà meccaniche differenti rispetto ai materiali tradizionali. La spiegazione di questo fenomeno risiede nel notevole peso assunto dalla regione interfascia: in un materiale poli-cristallino o in un polimero semicristallino, l’interfase (bordo di grano e interfaccia cristallita-amorfo) rappresenta lo 0.1% in volume del materiale e possiede dunque un’influenza limitata sulle proprietà di *bulk*. Il materiale nanostrutturato, viceversa, annovera al suo interno una percentuale volumetrica di interfase nettamente maggiore e questo altera in maniera significativa le proprietà fisiche e chimico-fisiche del materiale di partenza.

L’ascesa della tecnologia dei nanocompositi è ascrivibile essenzialmente alla possibilità di ottenere notevoli incrementi prestazionali a costi relativamente contenuti e utilizzando le comuni tecniche di lavorazione dei polimeri tradizionali. Nel caso in cui le nanoparticelle introdotte in una matrice polimerica siano dotate di specifiche proprietà, è possibile progettare materiali multifunzionali che uniscano alle prestazioni meccaniche soddisfacenti (uguali o addirittura migliori) del polimero di partenza) determinate proprietà aggiuntive (antimicrobiche, elettriche, antistatiche, ottiche, trasporto di farmaci o biomolecole, etc.).

1.2 Nanocompositi polimerici dotati di proprietà elettriche: possibili applicazioni

I monomeri di molti polimeri commerciali, quando non siano formati da catene contenenti doppi legami coniugati (es. poliparafenilenvinilene (PPV), polianilina (PANI), polipirrolo (PPy), politiofene (PT), poliisotianafene (PITN) e

polietilenediossiofene (PEDOT), etc.), sono isolanti. È possibile modificare la resistività, e quindi la conducibilità, di un polimero non conduttore producendo compositi in cui il materiale polimerico è la matrice continua e le cariche conduttive sono la fase dispersa. Le cariche più tradizionalmente utilizzate sono il carbon black e i metalli fini. La ricerca scientifica più recente in questo settore, però, è volta sempre più a utilizzare nanotubi di carbonio per rendere conduttivi polimeri isolanti. Piccole percentuali di nanotubi (2-3% in peso) sono in grado di ridurre la resistività dei polimeri di ordini di grandezza per i quali sarebbero necessarie percentuali di “filler” tradizionali fino a 10 volte maggiori.

I materiali nanocompositi dotati di proprietà conduttive trovano applicazione in diversi settori quali la sensoristica, l'industria elettronica, la realizzazione di dispositivi antistatici o nella produzione di articoli schermanti per l'attenuazione delle onde elettromagnetiche o, quando sia necessario, il trasporto di segnali elettrici. Esistono, come accennato precedentemente, polimeri intrinsecamente conduttivi (ICP), noti anche come “metalli sintetici”. Lo svantaggio comune a tutti i polimeri coniugati è connesso al fatto che le proprietà meccaniche degli ICP siano spesso non conformi ad alcuni settori di utilizzo ove siano richieste anche elevata rigidità, tenacità, stabilità a temperature elevate, anche sotto carichi statici e dinamici, resistenza all'invecchiamento, duttilità, lavorabilità. In quest'ottica, la possibilità di dotare un polimero di proprietà meccaniche elevate e conduttive o semiconduttive, rappresenta un punto strategico nell'ampliamento dei settori di utilizzo di tali materiali. Nel novero dei polimeri commerciali, i tecnopolimeri sono quelli che possiedono eccellenti proprietà meccaniche. Il policarbonato, ad esempio, possiede una notevole resistenza agli urti ed è a tal uopo impiegato nel campo dell'edilizia, dell'illuminazione, del trattamento delle acque e dei trasporti. Alcuni tecnopolimeri, tra cui le fibre poliammidiche e aramidiche, sono particolarmente usate nel settore dell'industria tessile. I materiali tessili convenzionali, però, hanno elevata resistenza elettrica e ciò può rappresentare un ostacolo in quegli utilizzi, convenzionali o innovativi, dove è invece richiesta una buona conduttività: nell'abbigliamento sportivo, nell'abbigliamento protettivo, ed inoltre nei sistemi di riscaldamento, nell'*automotive*, nell'edilizia, nel settore dei geo-tessili e in quello

biomedicale. Le proprietà dei polimeri conduttivi, quando associati alle fibre tessili, possono permettere la realizzazione di indumenti antistatici – che scaricano l'elettricità statica accumulata – o sensorizzati – realizzati con tessuti tecnologicamente avanzati che sono in grado di raccogliere e trasmettere i segnali elettrici generati dal corpo umano, per il monitoraggio dello stato della persona. I materiali polimerici con proprietà di conduttori e semiconduttori sono inoltre alla base dei tessuti riscaldanti utilizzati nella produzione di sedili riscaldati e pannelli radianti per l'*automotive* e per l'isolamento termico nell'edilizia (sottotetti, tappeti e pavimentazioni, strutture flessibili).

1.3 Generalità sulla modifica chimica delle nanoparticelle

Le nanoparticelle (NP) sono materiali che hanno almeno una dimensione a scala nanometrica. In base alla morfologia distinguiamo, in prima analisi, nanotubi e nanofibre (monodimensionali), nanolamelle (bidimensionali) e nanoparticelle tridimensionali con geometrie diverse come nanosfere, nanocapsule o nanocubi.

Per via della loro eccezionale area specifica e delle dimensioni ridotte, le nanoparticelle hanno molti potenziali campi di applicazione. La problematica principale dal punto di vista tecnologico è che, anche se possiedono eccellenti proprietà fisiche e chimiche, spesso sono sprovviste di proprietà superficiali specifiche per alcune applicazioni [2]. A questo proposito, la possibilità di funzionalizzare la loro superficie è di enorme interesse scientifico e tecnologico perché aumenta sensibilmente le loro possibili applicazioni.

La modifica superficiale delle nanoparticelle può essere classificata in modifica non covalente e modifica covalente [2]. La prima riguarda principalmente l'adsorbimento fisico di strutture molecolari più o meno complesse. In questo caso le nanoparticelle presentano con le molecole, un'interazione relativamente debole (Van der Waals, ponti a idrogeno, ponti disolfuro, etc.). La seconda, invece, prevede un legame forte (appunto covalente) fra nanoparticella e ligando.

Esistono due metodi per ottenere una certa funzionalità Z sulla superficie: far reagire direttamente un ligando dotato della funzionalità Z con la superficie della

nanoparticella (*top*), oppure far reagire un ligando con funzionalità Y e successivamente legargliene uno con funzionalità Z (*bottom*).

Un'altra tecnica per produrre nanoparticelle funzionalizzate è detta "one step" [2]. Il metodo consiste nel far reagire simultaneamente i precursori delle nanoparticelle e i ligandi in modo da ottenere il materiale modificato durante la sua fase di sintesi.

Le nanoparticelle possono essere funzionalizzate con polimeri attraverso due tecniche diverse: "grafting to" e "grafting from" [3]. Nel primo caso le catene polimeriche si legano covalentemente ai gruppi reattivi delle nanoparticelle pre-funzionalizzate. Il vantaggio di questo metodo è che si possono usare polimeri commerciali, lo svantaggio è che l'ingombro sterico delle catene provoca una bassa densità di funzionalizzazione. Il metodo *grafting from*, prevede la polimerizzazione dei monomeri a partire da inneschi derivati sulla superficie delle nanoparticelle con metodi di funzionalizzazione covalente. Il metodo è più complicato da attuare ma risolve i problemi d'ingombro sterico.

La superficie delle nanoparticelle può essere modificata sia attraverso reazioni chimiche in soluzione (*wet chemistry*) sia ricorrendo a trattamenti che non contemplino l'utilizzo di solventi (*dry chemistry*) [4]: la prima fa riferimento all'uso di solventi o miscele liquide reattive e garantisce un alto grado di funzionalizzazione ma rischia di deteriorare la struttura dei materiali. Inoltre essa richiede tempi più o meno lunghi, costi elevati e l'utilizzo di solventi o miscele tossiche e pericolose. La seconda, che fa riferimento all'uso del plasma o di radiazioni ad alta frequenza offre una funzionalizzazione veloce e senza l'uso di solventi, inoltre è un processo relativamente recente e da ottimizzare che attrae numerosi gruppi di ricerca e apre nuove strade per la modifica superficiale sia su scala di laboratorio che a livello industriale. Il principale svantaggio della funzionalizzazione al plasma risiede nel fatto che è un processo da condurre sottovuoto, anche se, recentemente, la ricerca sulla tecnologia al plasma ha ottenuto dei risultati nella produzione di plasma freddo a pressione atmosferica [5,7].

1.4 Generalità sui nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio furono osservati per la prima volta da Sumio Iijima nel 1991 [8] che, analizzando al TEM il prodotto di una scarica ad arco, notò la presenza di microtubuli con struttura grafitica che divennero in seguito noti come *nanotubi di carbonio a parete multipla* o MWCNT. Due anni dopo, furono sintetizzati i nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) [9].

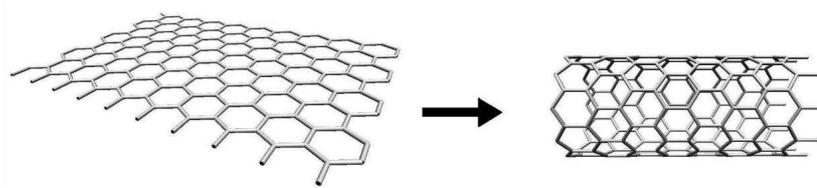


Fig.1.1 Rappresentazione di un SWCNT a partire da un foglio di grafene.

Un CNT può essere immaginato come un singolo piano di grafite (grafene) avvolto attorno al proprio asse [10] (Fig. 1.1).

Gli orbitali dei legami C-C sono di tipo sp^2 non complanari a causa della curvatura circolare dei nanotubi. Tale prerogativa, che si traduce in una maggiore delocalizzazione degli orbitali π all'esterno delle pareti dei CNT, conferisce a tali nanoparticelle maggiore resistenza meccanica e conducibilità termica e elettrica rispetto alla grafite [11]. Inoltre, se le pareti dei CNT sono assimilabili ad un foglio di grafene, le punte mostrano invece una struttura fullerenica (Fig. 1.2) [12].

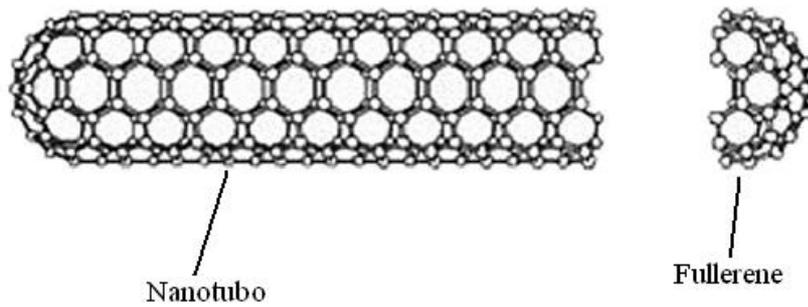


Fig. 1.2 Morfologia della punta e della parete di un CNT [12]

Nella zona di transizione tra struttura grafenica e fullerenica, sovente è localizzata la più alta presenza di difetti nel reticolo esagonale, ossia anelli a 5 o 7 atomi di carbonio, dovuti alla variazione del raggio di curvatura del CNT [13]. La presenza di difetti modifica in maniera rilevante le proprietà dei CNT, e l'introduzione voluta di difetti nella loro struttura è una maniera interessante per modellare le loro proprietà intrinseche e progettare tutta una serie di nano-dispositivi innovativi. I difetti osservati sulla struttura dei nanotubi di carbonio si possono classificare in tre categorie:

- *Difetti da legami insaturi*: Sono causati dalla mancanza di legami degli atomi di carbonio con altri atomi di carbonio che portano alla presenza di vacanze e di atomi in posizione interstiziale [14]
- *Difetti da re-ibridazione*: Sono causati dalla presenza di un elemento ibridizzato sp^3 all'interno del reticolo ibridizzato sp^2 , che porta a strutture caratterizzate dalla presenza di carboni tetravalenti [15]
- *Difetti topologici*: Consistono nella presenza di ettagoni e/o pentagoni nella struttura esagonale del carbonio, causando deformazioni e variazioni del comportamento del nanotubo da metallo a semiconduttore. In questa categoria rientrano i difetti di Stone-Wales, in cui si creano coppie di ettagoni e pentagoni causate dalla rotazione di 90° di uno degli atomi del reticolo esagonale. Questi difetti possono muoversi lungo il reticolo, dando

luogo a centri di dislocazione che causano la chiusura della struttura [16] (Fig. 1.3).

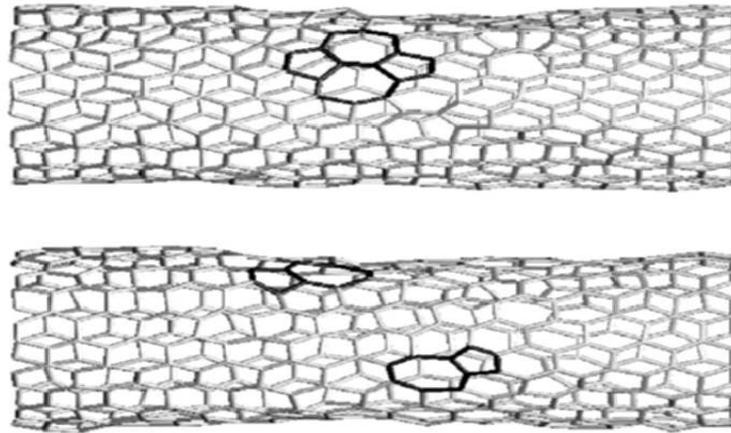


Fig. 1.3 Formazione di un difetto di Stone-Wales e successiva dislocazione[17]

I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) sono costituiti da un insieme di cilindri coassiali [18] (Fig. 1.4).

Funzionalizzazione dei CNT

Come accennato prima, i CNT puri sono generalmente insolubili nei solventi e nei polimeri più comuni, e tendono a formare agglomerati stabili a causa delle forze di Van der Waals che si instaurano fra di essi [19, 20]. La funzionalizzazione dei CNT è una via efficiente per prevenire le aggregazioni di nanotubi in modo da ottenerne una migliore dispersione e stabilizzazione nella matrice polimerica, oltre a intensificare sensibilmente le interazioni superficiali in modo da migliorare il trasferimento di carico fra la matrice e la nanocarica [21]. Il punto chiave della funzionalizzazione dei CNT consiste nella modifica della loro struttura mediante l'aggiunta di determinati gruppi funzionali in alcuni atomi di carbonio presenti nel reticolo del nanotubo, preferibilmente dove questo assume una struttura pentagonale piuttosto che esagonale. Sono state sviluppate diverse tecniche volte al raggiungimento di questo scopo, tramite *wet chemistry* o *dry chemistry*. Un altro criterio di distinzione per la funzionalizzazione si basa sulla natura delle interazioni tra la nanoparticella e le molecole o i gruppi funzionali innestati. In quest'ottica si

possono distinguere due ulteriori tipologie: la funzionalizzazione covalente, in cui è previsto un legame chimico fra il polimero (o il ligando) e il nanotubo, e la funzionalizzazione non covalente, che mira a una migliore compatibilità del sistema carica-matrice mediante l'uso di surfattanti senza modificare il reticolo grafenico [22].

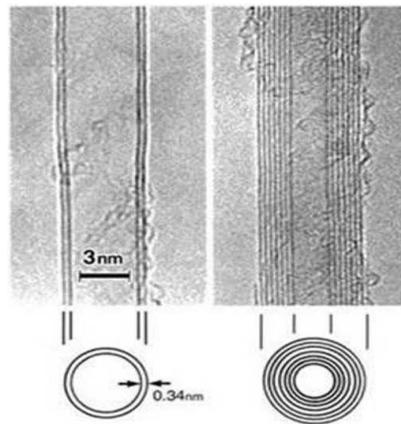


Fig. 1.4 Nanotubi di carbonio a parete multipla con differenti diametri e numero di pareti.[18]

solventi e nei polimeri più comuni, e tendono a formare agglomerati stabili a causa delle forze di Van der Waals che si instaurano fra di essi [20]. La funzionalizzazione dei CNT è una via efficiente per prevenire le aggregazioni di nanotubi in modo da ottenerne una migliore dispersione e stabilizzazione nella matrice polimerica, oltre a intensificare sensibilmente le interazioni superficiali in modo da migliorare il trasferimento degli sforzi tra matrice e carica [21]. La funzionalizzazione dei CNT consiste nella modifica della loro struttura mediante l'aggiunta di opportuni gruppi funzionali in alcuni atomi di carbonio presenti nel reticolo del nanotubo, preferibilmente dove questo assume una struttura pentagonale piuttosto che esagonale. Sono state sviluppate diverse tecniche volte al raggiungimento di questo

scopo, tramite *wet chemistry* o *dry chemistry*. Un altro criterio di distinzione per la funzionalizzazione si basa sulla natura delle interazioni tra la nanoparticella e le molecole o i gruppi funzionali innestati. In quest'ottica si possono distinguere due ulteriori tipologie: la funzionalizzazione covalente, in cui è previsto un legame chimico fra il polimero (o il ligando) e il nanotubo, e la funzionalizzazione non covalente, che mira a una migliore compatibilità del sistema carica-matrice mediante il ricorso a surfattanti che di fatto mantengano immutato il reticolo grafenico [22].

Funzionalizzazione covalente

Esistono due metodi principali di funzionalizzazione covalente dei CNT, la tecnica, denominata *grafting to*, che coinvolge la sintesi di un polimero avente come parte terminale un gruppo reattivo che in seguito viene attaccato al nanotubo tramite reazioni di addizione [22], e la tecnica *grafting from* che prevede la sintesi e l'accrescimento di polimeri sulle pareti dei CNT per mezzo di polimerizzazione *in situ* di monomeri iniziata da specie chimiche immobilizzate su di esse [23].

1.5 Generalità sul plasma

Il plasma è una miscela gassosa contenente elettroni liberi, ioni, radicali, atomi e molecole neutre [4]. Si forma quando un gas viene eccitato da radiazioni ad alta energia, da campi elettrici o da grandi quantità di calore. Tramite queste fonti energetiche gli elettroni riescono ad allontanarsi dagli atomi di appartenenza creando un sistema in cui cariche positive e negative possono muoversi indipendentemente le une dalle altre [4].

Il plasma è suddiviso solitamente in plasma termico (di equilibrio) e plasma freddo (di non-equilibrio) [4]. Nel primo tutte le specie (ioni, elettroni, radicali, atomi e molecole neutre) sono in equilibrio termico, cioè hanno tutte la stessa temperatura. Per ottenere questo tipo di plasma, però, si devono raggiungere temperature molto alte (5000 □ 20000 K) e quindi non è applicabile per la modifica della maggior parte dei materiali [4].

Tipicamente un generatore di plasma freddo opera a temperatura ambiente e a pressioni comprese fra 10^{-5} e 10^{-3} bar [4] così da rendere la scarica più stabile e più

facile da controllare e inoltre basse pressioni garantiscono un cammino libero relativamente lungo per le particelle gassose, quindi una frequenza di urti bassa, che allunga la vita media delle specie chimicamente attive.

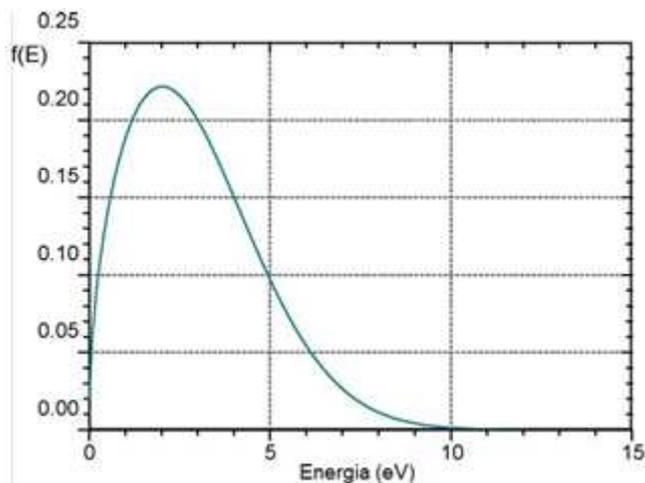


Fig. 1.5 Distribuzione di energia degli elettroni liberi in un plasma freddo [6]

La distribuzione energetica degli elettroni liberi in un reattore al plasma può essere descritta da un'approssimazione di Druyvesteyn [6, 7, 24], Fig. 1.5. Si può osservare che solo una piccola percentuale di elettroni ha energie abbastanza elevate (10-15 eV) da ionizzare le specie organiche più comuni ($C^+ = 11.26$ eV; $H^+ = 13.6$ eV; $O^+ = 13.6$ eV; $N^+ = 14.53$ eV). La maggior parte, invece, ha energie comprese fra 2 e 5 eV e, pur non riuscendo a formare ioni, ha abbastanza energia da dissociare molti dei legami chimici solitamente presenti nelle strutture organiche e per formare radicali liberi, Tab.1.1, che sono fondamentali nella modifica chimica dei substrati.

Tab.1.1 Energie di legame ed entalpie di formazione dei radicali liberi

Energie di legame		Energie di formazione dei radicali liberi		
Specie	Energia (eV)	Specie	Energia (Kj/mol)	Energia (eV)
Molecole Biatomiche				
C-H	3.3	·CH	596.3	6.1
C-N	7.8	CH ₂ ·	430.1	4.4
C-Cl	4.0	CH ₃ ·	146.0	1.5
C-F	5.7	HC=C·	566.1	5.8
C-O	11.2	HC=CH ₂ ·	300.0	3.1
C-C	6.3	NH·	350.0	3.6
Molecole Poliatomiche				
C=C	7.6	NH ₂ ·	185.4	1.9
C≡C	10.0	·Si	456.6	4.7
CH ₃ -H	4.5	·SiCl	195.0	2.0
C ₂ H ₂ -H	4.3	SiCl ₂ ·	-163.0	-1.7
CH ₂ CH-H	4.8	SiCl ₃ ·	-318.0	-3.3
CHC-H	5.7	C ₆ H ₅ ·	328.9	3.4
		C ₆ F ₅ ·	-547.7	-5.0

1.6 Spettroscopia vibrazionale: origine degli spettri Raman

Lo scattering Raman è un esempio di spettroscopia vibrazionale utile per ricavare informazioni sulla struttura molecolare attraverso lo studio dei modi vibrazionali delle stesse molecole. L'effetto Raman è un fenomeno di diffusione anelastica della luce al termine del quale la frequenza ν della luce diffusa risulta variata (*shiftata*), rispetto alla frequenza ν_0 della luce incidente, di una certa quantità. Sarà la misura di tale quantità, ovvero lo *shift* (variazione) sullo spettro delle frequenze, a fornire le informazioni sulle transizioni vibrazionali della molecola stessa [25]. Prima di descrivere dettagliatamente il processo Raman occorre sapere quali sono le frequenze a cui può essere osservata una transizione vibrazionale. Una qualsivoglia molecola, in prima approssimazione, è dotata di gradi di libertà vibrazionali, perché i suoi atomi costituenti possono vibrare l'uno rispetto all'altro; di gradi di libertà rotazionali, potendo ruotare attorno agli assi molecolari; nonché di gradi di libertà elettronici dovuti alla configurazione degli elettroni della molecola stessa. Per ciascuno di questi gradi di libertà viene associata un'energia tipica al sistema e la sua configurazione è caratterizzata attraverso un opportuno livello energetico.

È opportuno osservare che sotto determinate condizioni il sistema può effettuare transizioni tra i vari livelli energetici. Per esempio, gli elettroni potranno eseguire una transizione da una configurazione elettronica (livello *ground*) ad un'altra (livello eccitato). Dalla Fig.1.6, è possibile notare come i livelli vibrazionali, $v = 0, 1, 2, \dots$, siano più vicini rispetto a quelli elettronici: questo fornisce un'indicazione del fatto che occorre meno energia per attivare una transizione vibrazionale piuttosto che una elettronica.

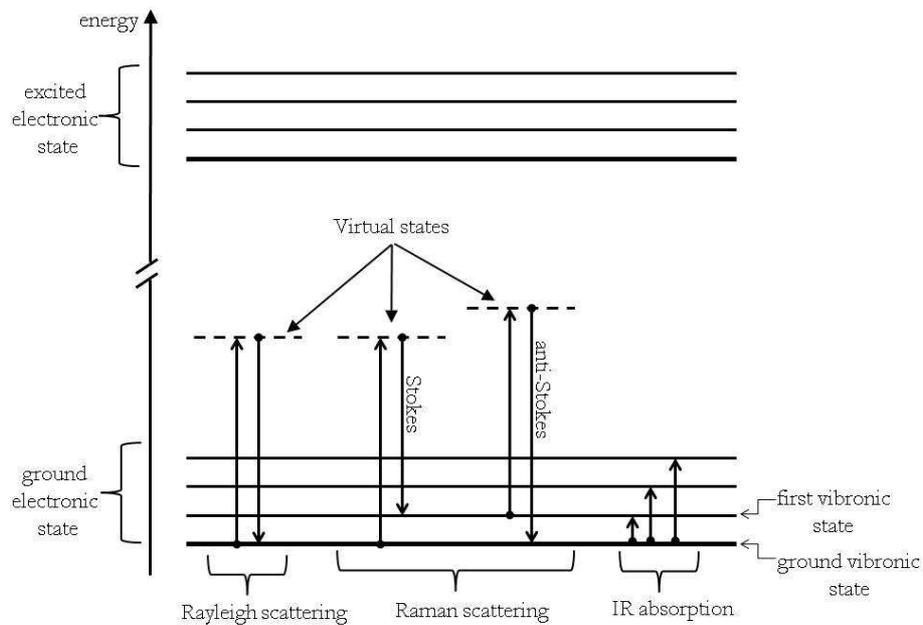


Fig. 1.6 Rappresentazione schematica dei livelli energetici in cui è possibile distinguere scattering Rayleigh, scattering Raman e assorbimento IR.

Un modo semplice per eccitare una molecola è quello di somministrarle un'onda elettromagnetica di frequenza opportuna. Infatti, in prima approssimazione, affinché avvenga la transizione da uno stato energetico ad un altro è necessario che l'energia del fotone incidente sia uguale alla differenza di energia tra i due livelli coinvolti. Supponendo che l'eccitazione sia da

$$v = 0 \rightarrow v = 1,$$

l'energia $h\nu$ del fotone incidente, che sarà assorbita dalla molecola, dovrà essere

$$h\nu_{\text{abs}} = E_1 - E_0;$$

dove E_1 ed E_0 rappresentano le energie dei livelli $v = 1$ e $v = 0$, rispettivamente, e h è la costante di Planck [25].

Analogamente, quando la molecola si diseccita, passando dal livello energetico $v = 1 \rightarrow v = 0$, essa emetterà un fotone di frequenza

$$h\nu_{\text{em}} = E_1 - E_0;$$

Notiamo allora che la frequenza del fotone, emesso o assorbito, dipende fortemente dal gap di energia tra due livelli e pertanto il range spettrale nel quale appariranno le transizioni molecolari sarà notevolmente esteso [25]. Infatti, le transizioni elettroniche tra i livelli della molecola si presentano nella regione UV – visibile (10^{16} - 10^{14} Hz) dello spettro elettromagnetico, quelle vibrazionali nell'infrarosso (IR) (10^{14} - 10^{12} Hz) e infine quelle rotazionali si presentano nelle microonde (10^{12} - 10^{10} Hz).

I meccanismi secondo cui le transizioni vibrazionali sono osservate negli spettri di assorbimento IR o negli spettri Raman sono notevolmente diversi. Nella tecnica di assorbimento IR, infatti, viene misurato l'assorbimento della luce infrarossa da parte di un campione come funzione della frequenza e viene misurata la percentuale di trasmissione, ovvero il rapporto percentuale tra l'intensità della luce uscente e quella incidente nella stessa direzione. Inoltre, per ottenere un tale effetto di assorbimento da una molecola che vibra è necessario modificare il suo momento di dipolo elettrico permanente, il che risulta impossibile, per esempio, nel caso di una molecola omopolare [25]. Un discorso diverso deve esser fatto per uno spettro Raman poiché, come accennato in precedenza, in tale spettro viene misurato lo *shift* in frequenza della radiazione incidente ν_0 .

In un tipico esperimento Raman, un campione viene irradiato da un'onda elettromagnetica la cui frequenza è nel range del visibile dello spettro elettromagnetico e l'informazione sui modi vibrazionali è ricavata proprio nello stesso *range*: la luce diffusa viene rilevata a 90° o a 180° rispetto alla direzione di incidenza e nel suo spettro osserveremo una banda molto intensa centrata alla frequenza ν_0 e delle bande più deboli, alle frequenze $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ e $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ che sono poste simmetricamente rispetto alla prima. Mentre la banda a 0 n è dovuta allo

Introduzione e scopo del lavoro

scattering Rayleigh, quelle a $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ e $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$, che sono chiamate rispettivamente riga Stokes e riga anti-Stokes, sono una diretta conseguenza dell'effetto Raman [25].

Da un punto di vista microscopico, lo scattering Raman è legato alla variazione della polarizzabilità α della molecola [25]. Attraverso un approccio classico si può esaminare ciò che accade iniziando col considerare una molecola con i nuclei fissi che interagisce con la radiazione elettromagnetica, limitandoci al caso semplice di una molecola omopolare. Il campo elettrico \mathbf{E} associato all'onda sposterà la nuvola elettronica della molecola dalla parte opposta rispetto ai nuclei inducendo così un momento di dipolo elettrico [25]

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

Generalmente, il campo elettrico associato ad un'onda elettromagnetica oscilla nel tempo e può essere espresso da:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Un tale campo, oltre a provocare la formazione del momento di dipolo indotto sulla molecola omopolare, lo fa oscillare alla stessa frequenza ν_0 così da farlo diventare una sorgente di onde elettromagnetiche di frequenza pari a quella incidente [25].

L'espressione per il momento di dipolo elettrico con un campo \mathbf{E} come quello precedente si scriverà:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

e l'intensità della luce emessa dal dipolo, proporzionale al quadrato del modulo di \mathbf{P} , è:

$$I = (16\pi^4 \nu_0^4 / 3c^2) \alpha^2 E_0^2 \cos^2(2\pi\nu_0 t)$$

dove c rappresenta la velocità della luce.

Fin qui si è ipotizzato che la polarizzabilità sia costante nel tempo e che i nuclei della molecola siano fissi. Quando anche i nuclei vibrano con frequenza ν_{vib} , lo spostamento nucleare q è esprimibile tramite [25]:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t + \varphi)$$

dove il modulo di q_0 indica l'ampiezza massima di vibrazione e φ è un semplice fattore di fase. Questa vibrazione si ripercuote sulla polarizzabilità α che subirà una modificazione. Benché non si conosca esattamente la dipendenza di α da q , nel caso di piccole vibrazioni e limitandoci al caso unidimensionale, essa può essere espressa tramite uno sviluppo in serie di potenze dello spostamento nucleare [25]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t + \varphi)$$

Anche fermandoci al primo ordine nell'approssimazione, non possiamo fare a meno di notare che le vibrazioni della molecola ne alterano la polarizzabilità facendola oscillare nel tempo.

Nell'espressione precedente α_0 rappresenta il valore della polarizzabilità nella posizione di equilibrio mentre

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$$

fornisce la variazione della polarizzabilità in funzione della distorsione nucleare q nel punto di equilibrio [25].

Sostituiamo l'espressione di α in quella per P e studiamo quali sono gli effetti dovuti alle vibrazioni atomiche sul momento di dipolo della molecola omopolare, limitandoci anche qui al caso unidimensionale. Il momento di dipolo elettrico sarà allora:

$$P = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t + \varphi) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

con qualche semplice calcolo si perviene alla forma definitiva:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t + \varphi] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t - \varphi] \}$$

Come era stato anticipato prima, la luce diffusa avrà allora una componente a frequenza ν_0 dovuta allo *scattering* Rayleigh (in fase con la radiazione incidente) e le componenti *Stokes*, a $\nu_0 - \nu_{vib}$, e *anti-Stokes*, a $\nu_0 + \nu_{vib}$, che sono dovute allo scattering Raman e presentano lo stesso sfasamento φ (in modulo) rispetto alla luce incidente.

È da osservare che la diffusione Rayleigh è un effetto molto più efficace rispetto a quello Raman e, infatti, a quest'ultimo è associata un'intensità più piccola di un fattore compreso tra $10^8 \div 10^5$ rispetto a quella diffusa in modo elastico.

L'intensità $I(\nu)$ della luce emessa da questo dipolo oscillante sarà, come prima, proporzionale a $|P|^2$ e dipenderà dalla quarta potenza della frequenza. L'espressione corretta è:

$$I = \frac{16\pi^4}{3c^2} E_0^2 \left\{ \nu_0^4 \alpha_0^2 \cos^2(2\pi\nu_0 t) + (\nu_0 + \nu_{vib})^4 \cdot \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \frac{q_0}{2} \right]^2 \cdot \cos^2[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t + \varphi] \right\} + \frac{16\pi^4}{3c^2} E_0^2 \left\{ (\nu_0 - \nu_{vib})^4 \cdot \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \frac{q_0}{2} \right]^2 \cdot \cos^2[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t - \varphi] \right\} + \text{cross.term}$$

l'intensità media dovuta ai termini in croce è nulla, mentre il rapporto previsto tra le intensità delle righe Raman è:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left[\frac{V_0 - V_{vib}}{V_0 + V_{vib}} \right]^4 < 1$$

Quest'ultimo risultato, tuttavia, è in disaccordo con le evidenze sperimentali: sebbene le intensità dipendano sempre dalla quarta potenza della frequenza, le esperienze di *scattering* Raman mostrano una tendenza opposta, ovvero le linee *Stokes* risultano essere più intense di quelle *anti-Stokes*. Per ovviare a questa incongruenza, che è dovuta alla trattazione classica dello *scattering* Raman, si introduce la trattazione quanto-meccanica per la quale si può descrivere l'effetto Raman in termini dell'interazione tra il quanto di energia associato all'onda elettromagnetica incidente e la molecola che produce *scattering* attraverso un processo del secondo ordine. In questo caso, il gap tra i livelli $v = 0$ e $v = 1$ è riportato come numero d'onda $\bar{\nu} = \nu/c$ (cm^{-1}) dove c è la velocità della luce misurata in cm/sec .

Quando una molecola viene investita da una radiazione elettromagnetica nel *range* visibile (e. g. $\nu_0 \approx 6 \cdot 10^{14}$, luce verde), il sistema dal livello di *ground* elettronico sarà stimolato ad eseguire una transizione verso i livelli elettronici eccitati. Tuttavia, come menzionato all'inizio della trattazione, il passaggio da uno stato elettronico ad un altro potrà avvenire solo se il quanto di energia scambiato tra l'onda e la molecola è pari alla differenza di energia tra gli stati elettronici considerati. In caso contrario, il sistema potrà essere eccitato ad un livello energetico virtuale m dal quale decadrà velocemente al livello elettronico *ground* (stato vibrazionale $v = 0$) emettendo un fotone di frequenza ν_0 pari a quella incidente e ciò sarà visibile come riga Rayleigh. Diversamente, se lo stato finale è diverso dallo stato iniziale, la diffusione è anelastica e avviene lo *scattering* Raman. Questi processi sono schematizzati nella Fig. 1.6, in cui le radiazioni Stokes e anti-Stokes sono, ad esempio, originate rispettivamente dai processi: (stato vibrazionale *ground*) \rightarrow (stato virtuale) \rightarrow (primo stato vibrazionale eccitato) e (primo stato virtuale eccitato) \rightarrow stato virtuale \rightarrow stato vibrazionale *ground*. Le linee Stokes sono più intense di

Introduzione e scopo del lavoro

quelle anti-Stokes perché generalmente lo stato vibrazionale ground è più popolato degli stadi a livello energetico maggiore, come naturale conseguenza della distribuzione di Boltzmann.

$$\frac{I_{\text{stokes}}}{I_{\text{anti-stokes}}} = \frac{(V_0 - \nu_{\text{vib}})^4}{(V_0 + \nu_{\text{vib}})^4} e^{\frac{h\nu_{\text{vib}}}{kT}}$$

Infine è opportuno notare che l'intensità di un segnale Raman oltre ad avere una dipendenza naturale dalla frequenza di scattering ν , è legata alle caratteristiche dell'apparato strumentale che a loro volta possono dipendere dalla ν stessa; l'equazione per $I(\nu)$ e la seguente [25]:

$$I(\nu) = k(\nu) A(\nu) \nu^4 I_0 J(\nu) C$$

in cui $K(\nu)$ è la risposta dello spettrometro, $A(\nu)$ è l'assorbimento del mezzo, I è l'intensità della radiazione incidente, $J(\nu)$ è un parametro di *scattering* molare e, infine, C è la concentrazione di *scatteratori* nel campione.

In generale, poiché la polarizzazione della molecola dipende sia dalla direzione del campo elettrico che da quella del legame chimico, la polarizzabilità α non è uno scalare ma è il tensore polarizzabilità. Allora la relazione tra \mathbf{P} ed \mathbf{E} tenendo conto delle considerazioni appena fatte, è:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Questo aspetto introduce ulteriore complessità alla trattazione completa ma permette di osservare che lo scattering Raman dipende anche dall'orientazione relativa dello *scatteratore* rispetto alla eventuale polarizzazione della luce incidente.

1.7 Cenni teorici sulla spettroscopia fotoelettronica a raggi X

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) appartiene alla classe dei metodi di caratterizzazione superficiale basati sullo studio dell'energia degli elettroni emessi dalla superficie di un campione verso l'ambiente esterno in condizioni di vuoto molto spinto. La XPS è una tecnica altamente superficiale che fornisce importanti informazioni in relazione allo stato chimico degli elementi (stato di valenza e tipo di ambiente chimico circostante). Sebbene i raggi X possano penetrare all'interno del campione ad una profondità dell'ordine dei millimetri, il segnale fotoelettronico misurato è originato dallo *scattering* anelastico degli elettroni negli strati più esterni del campione (profondità di circa 50 Å).

Tale spettroscopia si basa sull'effetto fotoelettrico scoperto da Hertz nel 1887 [26] e provato matematicamente da Einstein nel 1905 [27]: quando un materiale è investito da fotoni dotati di energia maggiore di quella di legame degli elettroni, esiste una probabilità non remota che il fotone venga assorbito e che l'elettrone venga espulso (Fig. 1.7).

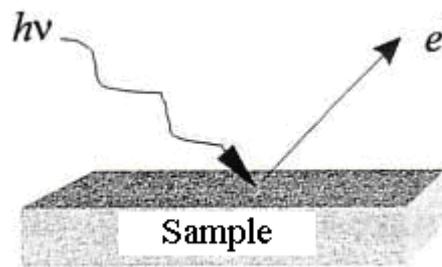


Fig. 1.7 Effetto fotoelettrico

Per un atomo che si trova allo stato di aggregazione gassoso, l'energia cinetica (KE) del fotoelettrone emesso è data, nell'approssimazione monoelettronica, dall'equazione di Einstein:

$$KE = h\nu - BE$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, BE l'energia di legame dell'elettrone, riferita al livello del vuoto e KE l'energia cinetica dell'elettrone espulso. Una descrizione schematica del processo è riportata in Fig. 1.7

In fase gassosa, BE è uguale all'energia di ionizzazione (approssimazione di Koopmans), allo stato solido, invece, è più conveniente fare riferimento al livello di Fermi e il bilancio energetico diviene:

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

dove ϕ è un fattore di correzione che rappresenta la funzione di lavoro. In questo caso, la funzione lavoro tiene conto di diversi aspetti:

- l'energia necessaria ad trasferire un elettrone dal più alto livello di energia occupato in un solido (Livello di Fermi) al livello del vuoto
- l'ambiente elettrostatico in cui l'elettrone è generato (e misurato)
- fattori di correzione dovuti allo strumento di misura.

La funzione di lavoro caratteristica di un materiale può essere alterata da modifiche nella natura chimica della superficie.

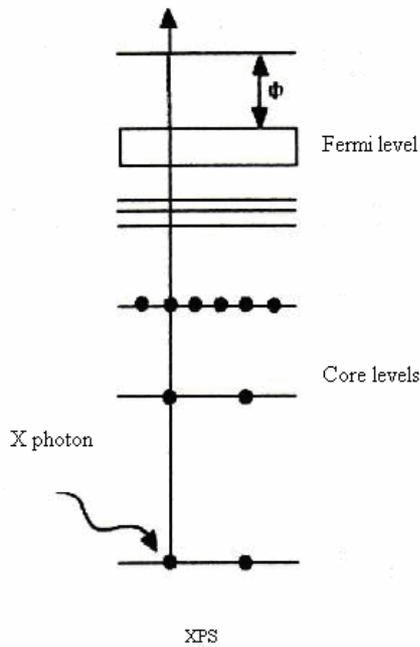


Fig. 1.8 Schematizzazione del processo XPS

La Fig. 1.8 mostra una rappresentazione schematica del processo XPS. Poiché i livelli energetici sono quantizzati, è possibile, per ciascun elemento chimico, associare un'energia di legame caratteristica ad ogni orbitale di nocciolo. Questa importante posizione consente di poter associare in maniera univoca e ben definita un particolare picco XPS ad una specie chimica. Inoltre, per ciascun elemento chimico, l'intensità del segnale è correlata alla sua concentrazione sulla superficie del campione.

È interessante sottolineare che le energie di legame osservate dipendono anche dallo stato di ossidazione e dall'ambiente chimico circostante. Un cambiamento di questi aspetti dà vita a piccole traslazioni nella posizione del picco (i cosiddetti "*chemical shift*")

Durante il processo di foto-ionizzazione si assiste alla formazione di buche elettroniche nei livelli di nocciolo che possono ricombinarsi con elettroni

provenienti da stati energetici più elevati, in accordo col fatto che sussiste la presenza di due fenomeni competitivi:

- emissione Auger, in cui l'energia in eccesso è rilasciata a un elettrone (elettrone di Auger) che viene quindi emesso (decadimento non radiativo), Fig. 1.9 (a)
- fluorescenza di raggi X, in cui l'energia in eccesso è emessa sotto forma di fotoni (decadimento radiativo), Fig. 1.9 (b)

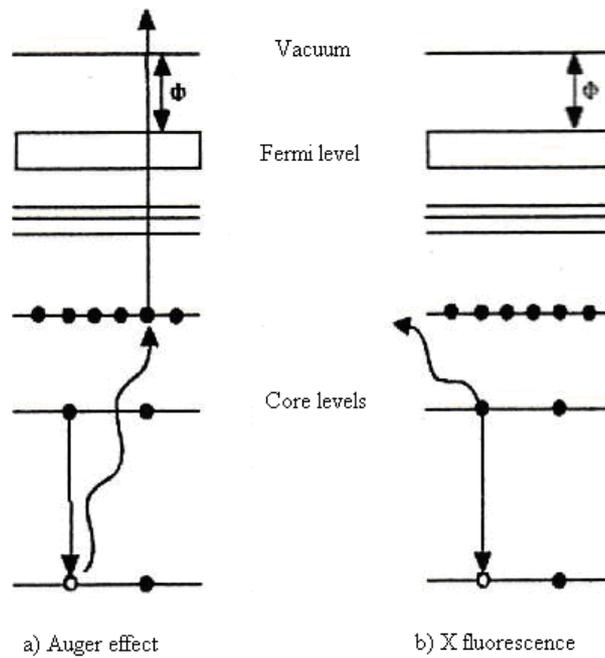


Fig. 1.9 Rappresentazione schematica dell'effetto Auger (a) e della fluorescenza di raggi X (b)

L'energia cinetica degli elettroni di Auger dipende esclusivamente dalle energie dei livelli coinvolti (caratteristici di ogni elemento e dello stato di valenza) ed è pertanto indipendente dall'energia dei fotoni: questo aspetto permette di distinguere gli elettroni di Auger dai fotoelettroni.

Un tipico spettro XP appare come un grafico in cui l'asse delle ascisse è riferito alla BE, espressa in eV, mentre in ordinata sono riportate le intensità dei picchi XP. Il background solitamente aumenta con la BE a causa dello *scattering* anelastico dei fotoelettroni.

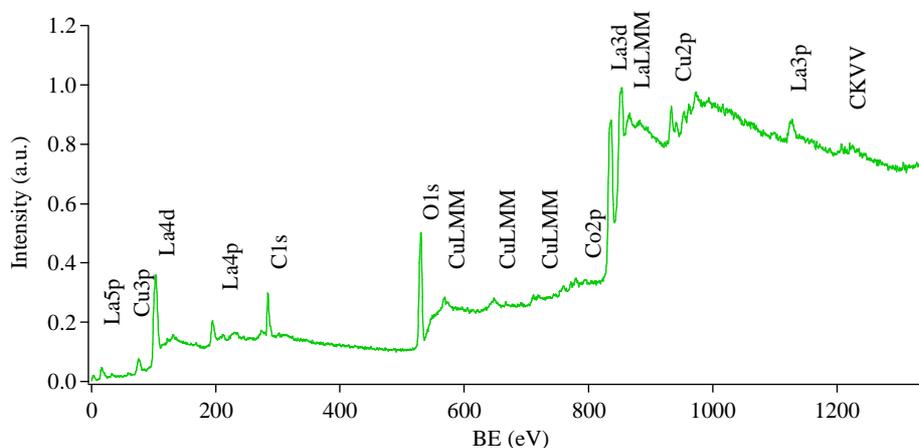


Figura 1.10 Esempio di uno spettro XP esteso.

Nello spettro riportato in fig. 1.10 sono ben evidenti le bande dovute ai fotoelettroni provenienti dai livelli di nocciolo (La5p, Cu3p, C1s...) e i picchi dovuti all'effetto Auger (CuLMM, CKVV, ...): la cosiddetta "struttura primaria" di uno spettro. I picchi fotoelettronici sono indicati con una sigla alfanumerica che comprende il simbolo chimico dell'elemento, seguito dal livello occupato dall'elettrone emesso. Per quanto concerne gli elettroni di Auger, invece, si usa menzionare i livelli coinvolti nel processo di decadimento.

Oltre alla "struttura primaria", è possibile ottenere informazioni molto più dettagliate, delineare, cioè, la "struttura secondaria" di un campione, analizzando la posizione e la forma delle bande fotoelettroniche. Tale indagine coinvolge i picchi di intensità minore che si formano in seguito alla radiazione (picchi satellitari – che si osservano se la sorgente non è monocromatica – o picchi fantasma – che sono originati dalla contaminazione della sorgente) o segnali derivanti da processi multi-

elettronici, quali ad esempio lo shake up, lo shake off o la scissione dei multipletti. Lo shake up e lo shake off scaturiscono dall'interazione di un fotoelettrone con elettroni della banda di valenza, la scissione del multipletto avviene qualora siano presenti elettroni spaiati.

Le misure possono essere inficiate da effetti di caricamento superficiale, ad esempio i materiali isolanti, se bombardati da radiazioni X, acquisiscono una carica superficiale. La carica positiva fa sì che gli elettroni emessi perdano un'aliquota di KE che fa registrare una BE all'apparenza superiore di quella reale. Per ovviare a tale problematica, si ricorre all'utilizzo della BE del C 1s (285 eV) come riferimento. In questo modo, la differenza tra la posizione (ossia la BE) della banda C1s misurata e quella sopracitata di 285 eV consente di risalire al valore di caricamento.

Infine, l'analisi XPS permette di determinare le quantità relative degli elementi presenti sulla superficie del campione investigato.

In generale, l'intensità delle bande fotoelettroniche dipende da svariati altri fattori, alcuni dei quali specifici del campione (composizione, sezione trasversale differenziale, probabilità di fuga di elettroni senza perdite), altri dovuti a caratteristiche dello strumento (flusso di raggi X, angolo solido di accettazione dell'analizzatore elettronico, efficienza di investigazione dello strumento), ragioni per cui le misure vanno lette in termini relativi e non assoluti [29]

1.8 Il *Full factorial design* a due livelli

Per interpretare i valori ottenuti al variare delle condizioni operative, ci si è avvalsi di un'indagine sperimentale di tipo "fattoriale pieno" a due livelli sulle variabili investigate, in accordo con la metodologia descritta da Box e Hunter [30-31]. Tale procedura è molto utilizzata per indagare l'effetto che più variabili operative hanno sulla proprietà in esame. L'analisi serve ad evidenziare i contributi delle variabili, la migliore combinazione e le eventuali interazioni tra di esse. Per esporre il metodo, è riportato un esempio. Si supponga di voler determinare l'andamento della proprietà P in funzione di tre variabili (x, y, z). Per ciascuna variabile vengono scelti due livelli, uno inferiore (indicato con -) e uno superiore

(denominato +). I livelli costituiscono i due estremi dell'intervallo di variazione della variabile considerata. Ad esempio, in questo caso avremo:

$$x, x_+$$

$$y, y_+$$

$$z, z_+$$

Il numero di campioni esaminati è uguale ad L^k , dove L è il numero di livelli ($L=2$) e K è il numero di variabili (in questo caso $k = 3$). Le analisi saranno dunque condotte su otto campioni. Gli otto differenti set di condizioni operative (denominati A, B, C, D, E, F, G, H) sono rappresentati nella tabella 1.2, denominata “matrice dei contrasti”.

Tab. 1.2 Matrice dei contrasti

	x	y	z	x y	x z	y z	P
A	-	-	-	+	+	+	P_A
B	+	-	-	-	-	+	P_B
C	-	+	-	-	+	-	P_C
D	+	+	-	+	-	-	P_D
E	-	-	+	+	-	-	P_E
F	+	-	+	-	+	-	P_F
G	-	+	+	-	-	+	P_G
H	+	+	+	+	+	+	P_H
main effect	P_x	P_y	P_z	Effetto interaz xy	Effetto interaz xz	Effetto interaz yz	P_{medio}

Ogni riga della matrice caratterizza un determinato set di condizioni. Le prime 3 colonne della matrice dei contrasti servono per il calcolo degli effetti principali di

x, y e z; le colonne identificate con le sigle “xy”, “xz”, “yz” servono per il calcolo delle interazioni binarie tra le variabili. Nell’ultima colonna della matrice è riportata la stringa di valori medi che la proprietà P assume per ogni set di condizioni operative.

1.8.1 Calcolo dell’effetto principale (misurazione delle medie individuali degli effetti).

Dalla tabella 1.2, si evince che i primi due termini (A e B) restituiscono valori diversi di P (P_A e P_B), sebbene, al di là degli errori legati agli esperimenti, i due set di condizioni differiscano tra loro solo per la variabile x; y e z sono identici per ambedue i casi. La differenza

$$P_B - P_A \text{ (} y_-; z_- = \text{cost)}$$

fornisce, pertanto, una delle quattro misure dell’effetto della variabile x sulla proprietà P. Come è evidente dalla tabella 1.2, le altre tre sono date dalle rimanenti combinazioni di y e z:

$$P_D - P_C \text{ (} y_+; z_- = \text{cost)}$$

$$P_F - P_E \text{ (} y_-; z_+ = \text{cost)}$$

$$P_H - P_G \text{ (} y_+; z_+ = \text{cost)}$$

La media di queste 4 quantità è chiamata “effetto principale” di x e viene indicata con P_x . Ripetendo la procedura anche per le altre due variabili, si ottengono gli effetti principali di y e z. È interessante notare come l’effetto principale di una variabile, in un design a due livelli, altro non sia che la differenza tra due medie, l’una relativa al livello superiore di una variabile, l’altra relativa al livello inferiore. Il grafico riportato in fig. 1.11 mostra l’effetto principale delle variabili x, y e z sulla proprietà P. P_x fornisce una misura dell’incremento che la proprietà P subisce quando x varia dal livello inferiore (x_-) al livello superiore (x_+), in tal caso è evidente che la variabile x esercita l’influenza maggiore e che tale influenza è positiva. È possibile risalire ad una gerarchia delle variabili: nel caso in esame, ad esempio, $P_x > P_y > P_z$, inoltre, P_x e P_z esercitano un’influenza positiva, ossia un aumento di x, o equivalentemente di z, determina un aumento di P, mentre y influenza negativamente la proprietà P.

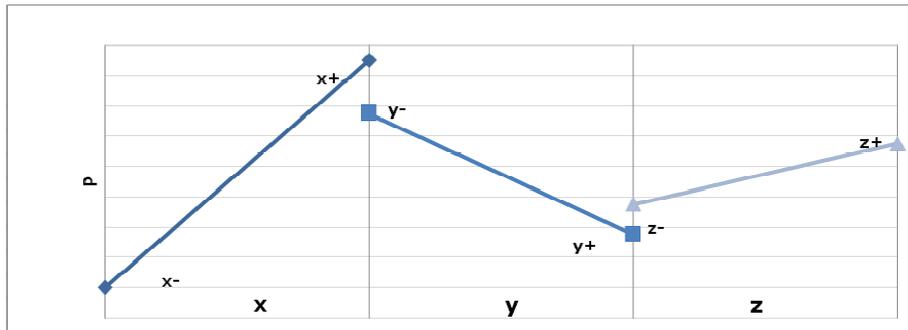


Fig. 1.11 Main effect di ciascuna variabile

1.8.2 Calcolo delle interazioni tra le variabili

L'effetto principale fornisce una descrizione incompleta dell'influenza che la variabile x esercita sulla proprietà P : occorre considerare anche l'effetto delle interazioni tra le variabili sulla proprietà P . Per il calcolo delle interazioni è necessario considerare la seconda parte della matrice dei contrasti riportata in tabella 1.2. L'interazione tra le variabili x e y si ottiene moltiplicando la stringa di segni relativa alla variabile x ($-+--+--+$) per la stringa relativa a y ($--+--+$); la stringa risultante ($+--+--+$) viene associata alla colonna di valori ($P_A P_B P_C P_D P_E P_F P_G P_H$)

Si ottiene, pertanto,

$$P_A - P_B - P_C + P_D + P_E - P_F - P_G + P_H$$

Che costituisce la misura dell'effetto dell'interazione tra x e y .

Per il calcolo delle altre interazioni si procede in modo analogo. Nell'esempio riportato in fig. 1.12, è possibile notare come l'effetto di x su P sia maggiore se la variabile z è al suo livello inferiore (z_-) rispetto a quanto accade se essa si trova al livello superiore (z_+) e, al contempo, come la proprietà P misurata a z_+ = cost sia più alta della P misurata con z_- = cost in tutto l'intervallo aperto di estremi (x_- , x_+). Quando $x=x_+$, invece, $P(x_+, z_-) = P(x_+, z_+)$

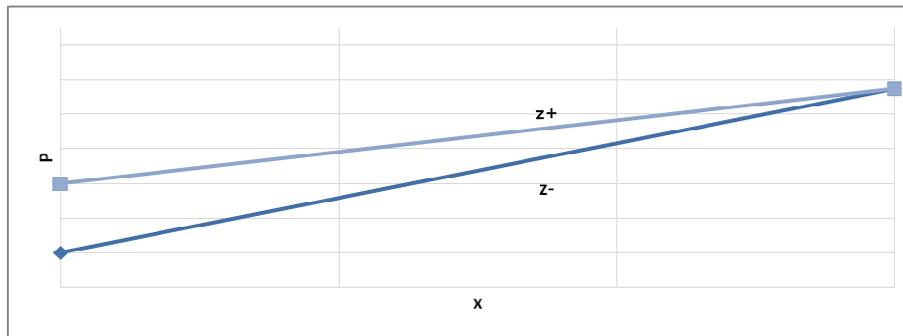


Fig. 1.12 Interazione x-z sulla generica proprietà p

1.8.3 Stima della varianza dell'errore e degli errori standard degli effetti

L'effetto principale di una variabile è detto statisticamente significativo se il suo valore è pari ad almeno il doppio dell'errore standard dell'effetto, calcolato mediante l'analisi della varianza.

Si supponga che il valor medio di ogni set di condizioni scaturisca, nel caso in esame, da n esperimenti sulla stessa tipologia di campioni. La varianza stimata per un sistema con 8 gradi di libertà è ricavata dalla formula:

$$s^2 = \Sigma (s_i^2 / g) = \Sigma (d_i^2 / 2g);$$

dove d rappresenta la differenza tra i valori massimo e minimo registrati nel corso delle prove per ogni condizione, s_i sono le varianze stimate per un generico set di condizioni, come illustrato in tab. 1.4 e g è il numero di gradi di libertà del sistema, in questo caso $g = 8$.

Tab. 1.4 Calcolo della varianza

Tipologia di condizioni	Valore medio	Valore max	Valore min	d	$S_i^2 = d_i^2/2$
A	P_A	$P_{A,M}$	$P_{A,m}$	d_A	S_A^2
B	P_B	$P_{B,M}$	$P_{B,m}$	d_B	S_B^2
C	P_C	$P_{C,M}$	$P_{C,m}$	d_C	S_C^2
D	P_D	$P_{D,M}$	$P_{D,m}$	d_D	S_D^2
E	P_E	$P_{E,M}$	$P_{E,m}$	d_E	S_E^2
F	P_F	$P_{F,M}$	$P_{F,m}$	d_F	S_F^2
G	P_G	$P_{G,M}$	$P_{G,m}$	d_G	S_G^2
H	P_H	$P_{H,M}$	$P_{H,m}$	d_H	S_H^2

La varianza media di un effetto è data dalla formula:

$$V(\text{Effetto}) = (1/g + 1/g) s^2 = (2/g) (\Sigma (d_i^2 / 2g));$$

l'errore standard di un effetto è invece:

$$SE = [V(\text{Effetto})]^{0.5}.$$

1.8.4 Interpretazione dei risultati

Di norma un effetto è statisticamente significativo se il suo valore è di almeno 2-3 volte maggiore dell'errore standard. Un metodo più rigoroso si basa, invece, sul cosiddetto "t-test".

La funzione $t = \text{effetto principale} / \text{errore standard}$, stabilisce per assegnato numero di gradi di libertà di un sistema, una distribuzione a campana, dalla quale dedurre, per il livello di confidenza prescelto, il valore di t a partire dal quale è possibile attribuire significatività statistica all'effetto considerato. Nel caso di $g = 8$, con un livello di confidenza del 95%, il t-test restituisce un valore pari a $t = 2.3$, ossia solo gli effetti pari a 2.3 volte l'errore standard sono considerati significativi [30-31].

1.9 Scopo del lavoro

Il presente lavoro di tesi si propone di realizzare materiali multifunzionali a matrice polimerica termoplastica e rinforzati con nanotubi di carbonio. Per migliorare il grado di dispersione della carica all'interno di matrici polari si è scelto di sottoporre dei CNT modello (CNT SA) ad un trattamento in plasma in grado di creare una superficie idrofilica. Le reazioni verranno condotte al variare di tre parametri di processo, qui di seguito elencati.

- Potenza di plasma
- Gas utilizzato
- Tempo di residenza all'interno del reattore

Sui campioni verrà effettuata un'analisi spettroscopica Raman, corroborata di misure XPS per stabilire il livello di funzionalizzazione raggiunto per ciascun tipo di trattamento.

L'interpretazione dei risultati si baserà su un'analisi statistica di tipo Full Factorial a due livelli allo scopo di ottimizzare il processo, esaminando il contributo di ciascuna variabile e delle interazioni binarie tra le stesse al grado di funzionalizzazione finale. I campioni maggiormente funzionalizzati verranno selezionati come agenti rinforzanti per due *tecnopolimeri* quali la poliammide 6 e il policarbonato allo scopo di realizzare materiali dotati di prestazioni meccaniche elevate e di proprietà elettriche e/o antistatiche. L'individuazione dell'optimum operativo per la funzionalizzazione dei CNT verrà anche utilizzato per la funzionalizzazione mediante plasma di CNT dotati di grado di purezza e fattore di forma maggiore (CNT B2PC2).

Le miscele verranno effettuate con l'ausilio di un miscelatore discontinuo per diverse combinazioni delle variabili qui di seguito elencate:

- Frazione ponderale di riempitivo
- Tipologia di riempitivo
- Potenza di plasma
- Gas utilizzato

Sui materiali ottenuti verrà effettuata una caratterizzazione meccanica (tramite prove di trazione e impatto), termomeccanica (tramite prove di HDT e DMTA) ed elettrica. I dati saranno analizzati ed elaborati sia in maniera tradizionale, indagando separatamente l'effetto che le variabili sortiscono sulle proprietà dei materiali, che statistica, ricorrendo ad una modellazione di tipo fattoriale a due livelli, al fine di valutare l'effetto che la combinazione di più variabili ha sulle proprietà del sistema investigato.

Lo studio della morfologia delle superfici di frattura sarà condotto mediante analisi di microscopia elettronica a scansione e trasmissione.

Bibliografia capitolo 1

- [1] La Mantia FP, Lo Verso S., Dintcheva N. Tz., *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, 909
- [2] Schubert, Marie-Alexandra Neouze and Ulrich. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Chemical Monthly*. 2008.
- [3] Zdenko Spitalskya, Dimitrios Tasisb, Konstantinos Papagelisb, Costas Galiotis. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2009.
- [4] Ferencz S. Denes, Sorin Manolache. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*. 2004.
- [5] Wolf, R. A. Unique atmospheric plasma surface pretreatment approach for improving adhesion. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2007.
- [6] Bhoj, A. N. e Kushner, M. J. Repetitively pulsed atmospheric pressure discharge treatment of rough polymer surfaces: II. Treatment of microbeads in He/NH₃/H₂O and He/O₂/H₂O mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008.
- [7] Mac Rae. Plasma arc process system, reactors and applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1989.
- [8] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)* **363**, 603 (1993)

- [10] C. H. Olk, J. P. Heremans, *J. Mater. Res.* **9**, 259–262 (1994)
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): *Carbon Nanotubes*,
[12] *Topics Appl. Phys.* **80**, 11–28 (2001)-Springer-Verlag Berlin Heidelberg
2001
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **33**, 883–891(1995)
- [14] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*
60, 2204–2206 (1992)
- [15] T. Dumitrică, T. Belytschko, B.I. Yakobson: *J. Chem. Phys.* **118**, 9485
(2003)
- [16] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, R.S. Ruoff: *Phys. Rev. B* **65**,
235430 (2002)
- [17] P. Lauginie, J. Conard: *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1949 (1997)
- [18] M.B. Nardelli, B.I. Yakobson, J. Bernholc: *Phys. Rev. B* **57**, R4277
(1998)
- [19] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): *Carbon
Nanotubes*, *Topics Appl. Phys.* **80**, 1–9 (2001)
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes
and Carbon Nanotubes* (Academic, New York 1996)
- [21] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B* **45**, 6234 (1992)

- [22] Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 1853-1859
- [23] Homenick CM, Lawson G, Adronov A. *Polym Rev* 2007;47:265–90.
- [24] H. Herman. Plasma-sprayed coatings. *Sci. Am.* 1989.
- [25] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press (2003).
- [26] H. Hertz, *Ann Physik.* 1887, 31, 983
- [27] Einstein, A.; *Ann. Physik*, 1905, 17,132
- [28] C.S. Fadley, *Electron Spectroscopy: theory, techniques and Applications* vol 2 C.R. Brundle and A.D. Baker Eds Academic Press 1978 Chapter 1
- [29] Shirley, D. A.; *Phys. Rev. B* 1972, 5, 4709
- [30] GEP Box, JS Hunter, WG Hunter. *Statistics for experimenters.* 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons; 2005.
- [31] M Morreale, R Scaffaro, A Maio, FP La Mantia. Mechanical behaviour of Mater-Bi /wood flour composites: A statistical approach. *Composites: Part A* 39 (2008) 1537–1546

2 STATO DELL'ARTE

2.1 La funzionalizzazione dei CNT

2.1.1 Funzionalizzazione covalente

Wu et al.[1] hanno effettuato una funzionalizzazione dei CNT con un metodo *grafting to* basata sulla reazione di addizione nucleofila di carboanioni polimerici generati da reagenti organometallici come il butil-litio. I MWCNT sono stati inizialmente ossidati mediante HNO_3 per ottenere la formazione di gruppi carbossilici sulle pareti, e in seguito trattati con SOCl_2 in modo da sostituire i carbossili con gruppi cloruro-acilici [2] (Fig. 2.1).



Fig. 2.1 Ossidazione e successiva sostituzione nucleofila dei gruppi carbossilici di un CNT [2]

Il successivo passaggio mira a legare covalentemente gli anioni di polistiril-litio ai MWCNT mediante un'ulteriore sostituzione nucleofila a temperatura ambiente [3]. Attraverso un approccio differente, Chattopadhyay et al. [4] hanno preparato sali di CNT trattando SWCNT con litio in ammoniaca liquida, successivamente fatti reagire con acido ω -bromocarbossilico per ottenere la formazione di gruppi carbossilici sulle pareti dei SWCNT. Questi sono stati in seguito funzionalizzati reagendo con catene di PEG terminate da gruppi amminici, conseguendo così una buona solubilità in acqua. Koshio et al. [5] hanno studiato l'effetto dell'ultrasonificazione sul legame covalente fra il polimero e i CNT, notando che il processo portò alla creazione di parecchi difetti sulle pareti dei suddetti che

potevano agire come siti attivi per la formazione del legame fra i nanotubi e le macromolecole polimeriche. La spettroscopia FT-IR ha messo in luce una buona adesione della carica con la matrice. La funzionalizzazione dei CNT tramite metodo *grafting from* può essere effettuata mediante la polimerizzazione per apertura di anello (ROP, *ring opening polymerization*). Qu et al. [6] hanno effettuato l'attacco covalente di ϵ -caprolattame su SWCNT, mediante il meccanismo di ossidazione e acilazione (con cloruro di tionile).

La reazione è stata eseguita a 110 °C e in seguito è stata iniziata la ROP anionica, mediante ϵ -caprolattame e sodio in atmosfera di azoto a 140 °C, dando come risultato SWCNT funzionalizzati con macromolecole poliammidiche solubili in acido formico. Queste tecniche di funzionalizzazione garantiscono una buona adesione dei nanotubi alla matrice polimerica; di contro, gli ossidanti utilizzati sono aggressivi e responsabili della distruzione di gran parte dei CNT e del deterioramento delle loro proprietà meccaniche [7-8]. Lee *et al.* hanno sperimentato la polimerizzazione di glicole etilenico (EG) e acido tereftalico (TPA) in presenza di MWCNT tal quali con lo scopo di ottenere un nanocomposito MWCNT/PET [9]. I CNT sono stati funzionalizzati inizialmente con gruppi metossibenzoici via alchilazione di Friedel-Crafts in acido polifosforico, successivamente dispersi in EG e infine si è praticata la policondensazione di EG e TPA. La calorimetria a scansione differenziale (DSC) ha mostrato che i nanotubi modificati risultano essere un ottimo agente nucleante per la cristallizzazione del PET.

2.1.2 Funzionalizzazione non covalente

Questa tecnica desta particolare interesse poiché non compromette le proprietà fisiche dei CNT ma ne migliora la solubilità e la lavorabilità. Tale approccio ricorre all'uso di surfattanti capaci di consentire il trasferimento dei CNT in fase acquosa. Studi condotti negli anni passati hanno dimostrato che le interazioni che si vengono a creare tra la componente idrofobica delle micelle e i CNT sono notevolmente più forti se sono coinvolte molecole dotate di gruppi aromatici piuttosto che alifatici [10-12]. Lee *et al.* [13] hanno sintetizzato una molecola anfifilica *ad hoc*, l'oligotiofene-PEG, per disperdere i SWCNT in una matrice di PEG, sfruttandone

l'atossicità per applicazioni biomedicali. La funzionalizzazione non covalente dota i nanotubi di buona solubilità, d'altra parte il suo grosso svantaggio è quello di essere inapplicabile su scala industriale per i suoi alti costi e per problematiche legate all'impatto ambientale. Altresì, un'ulteriore pecca di tale tecnica risiede nel rischio di una modesta efficienza di trasferimento degli sforzi matrice-carica, in ragione del fatto che spesso l'interazione tra i CNT e le molecole che li rivestono sia debole.

2.1.3 Funzionalizzazione via *Dry Chemistry*

Tra le tecniche che non prevedono l'utilizzo di solventi, le più interessanti sono il trattamento al plasma e l'irraggiamento con raggi UV.

Il primo costituisce uno strumento molto efficace, poiché rende possibile un'ampia gamma di modifiche di superfici polimeriche, manipolando 4 variabili fondamentali: tipo di gas, tempo di esposizione, potenza e portata di flusso del gas. L'innesto di funzioni ossigenate (tipicamente carbossili, carbonili, ossidrili) è deputato al plasma con ossigeno o aria, quello di terminazioni azotate (ammine, immine, etc.) richiede di solito l'uso di azoto o miscela di idrogeno e azoto (*forming gas*). Chen *et al.* [14] hanno modificato le pareti dei CNT introducendo gruppi ossigenati (Fig. 2.2) mediante plasma utilizzando una miscela Ar/O₂. Rispetto agli altri metodi di funzionalizzazione mediante solvente, il trattamento al plasma è migliore in quanto necessita di tempi di reazione minori, ha un bassissimo impatto ambientale poiché non produce specie inquinanti, offre la possibilità di essere utilizzato su scala industriale e non apporta grossi danni alla struttura dei CNT [15]. Tramite il trattamento al plasma si può attivare la superficie provvedendo all'innesto diretto di funzionalità specifiche (funzionalizzazione di grado zero) o, facendo ricorso ad una modifica articolata in più passaggi (attivazione con plasma e deposizione in fase di ripressurizzazione, o *venting*), è possibile far accrescere sul substrato svariate molecole e/o catene polimeriche [16].

Le modifiche impartite mediante interventi al plasma assicurano una penetrazione dell'ordine dei 10 nm; il ricorso a tale tecnica, pertanto, scongiura il pericolo di cambiamenti strutturali nel *bulk* delle particelle (o dei polimeri) [17].

Inoltre, non coinvolgendo solvente, la tecnica di modifica tramite plasma elimina le difficoltà che si riscontrano nella filtrazione e purificazione dei prodotti di reazione, tale aspetto diviene fondamentale nel caso delle nanoparticelle.

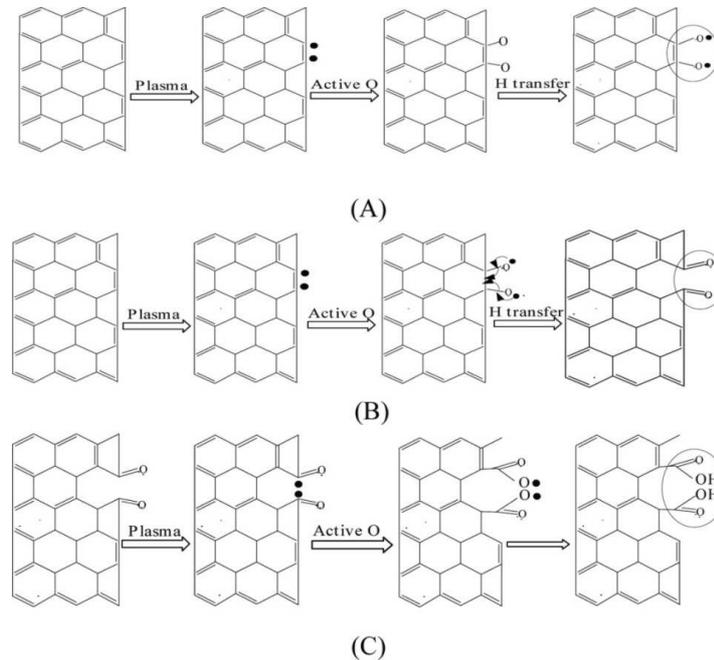


Fig. 2.2 Possibili meccanismi di ossidazione dei CNT: (A) generazione di legami C-O; (B) generazione di legami C=O; (C) generazione di legami O-C=O [14]

2.2 Nanocompositi polimero-CNT

L'utilizzo dei CNT come nanocarica offre grandi possibilità nello sviluppo di nanocompositi innovativi. Recentemente, i compositi polimero CNT hanno attratto grande attenzione grazie alle loro uniche proprietà meccaniche (Tab. 1) [18-20], superficiali e multifunzionali e alle forti interazioni matrice-rinforzo [21]. Al giorno d'oggi le tematiche principali in studio sono il miglioramento della dispersione e dell'allineamento dei CNT all'interno della matrice polimerica durante la lavorazione del nanocomposito.

Tab.1.1 Proprietà di SWCNT e MWCNT [18-20].

Proprietà	SWCNT	MWCNT
Sforzo a rottura (GPa)	50-500	10-60
Modulo elastico (GPa)	800-1000	300-1000
Allungamento a rottura (%)	5,8%	-
Stabilità termica (in aria)	>700 °C	>700 °C
Conducibilità elettrica (S/m)	10 ⁶	10 ⁶
Densità (g/cm ³)	1,3-1,5	1,8-2
Area superficiale (m ² /g)	10-20	10-20

Le tecniche più utilizzate per la preparazione di tali materiali sono la miscelazione in soluzione, la miscelazione da fuso, la polimerizzazione *in situ*, la polverizzazione allo stato solido e la tecnologia "latex".

Miscelazione in soluzione: È il metodo più comune, consiste nella miscelazione dei due componenti in un solvente che successivamente viene fatto evaporare, in modo da ottenere un film composito [22]. La miscelazione è in genere eseguita tramite sonicazione, il cui svantaggio principale è quello di ridurre la lunghezza dei CNT a causa delle alte temperature e pressioni locali (5000 K e 500 atm) [23], causandone il deterioramento delle proprietà meccaniche. Inoltre, poiché l'evaporazione causa la riaggregazione dei CNT all'interno del film composito, viene spesso usato un surfattante, ad esempio il sodio dodecilsulfonato (SDS) [24], per facilitare l'operazione di dispersione nella soluzione. Per quanto riguarda la fabbricazione di compositi CNT-matrice termoplastica, Jin et al. [25] hanno utilizzato un metodo che consiste nella miscelazione in soluzione, rimozione del solvente e essiccazione. Il polimero, poliidrossiamminoetere (PHAE) e i CNT sono stati dissolti in cloroformio e versati in uno stampo di Teflon, successivamente la soluzione è stata asciugata a temperatura ambiente. La stiratura a 100 °C di strisce sottili di composito ha causato l'orientazione dei CNT lungo l'asse della tensione.

Utilizzando una tecnica di calandratura, Geng et al. [26] hanno preparato film compositi di polietilenoossido e CNT fluorati. Il sistema di calandratura consisteva in due rulli a distanza relativa variabile. Una sospensione di CNT/polimero veniva fatta gocciolare su un rullo rotante, mentre un film solido di composito si formava durante l'evaporazione del solvente. Poiché questa metodologia causa la riaggregazione dei CNT all'interno della matrice polimerica, Winey et al. [27] hanno studiato un metodo di produzione di nanocompositi alternativo che consisteva nella dispersione individuale dei CNT, chiamato coagulazione. Dopo la miscelazione in soluzione, la sospensione PMMA/CNT veniva fatta gocciolare in una larga quantità di acqua in modo tale da ottenere la precipitazione istantanea delle catene polimeriche. Le catene precipitate hanno intrappolato le nanoparticelle prevenendo la loro riagglomerazione. Dopo la filtrazione e l'asciugatura in alto vuoto, il nanocomposito ottenuto mostrava CNT distribuiti omogeneamente.

La coagulazione è stata sfruttata anche per creare una funzionalizzazione periodica dei CNT sfruttando l'attitudine di polimeri semicristallini (come ad esempio il polietilene) a cristallizzare sulle pareti dei CNT [28-29]

Miscelazione da fuso: Rappresenta la tecnologia che ha più affinità con le tecniche di produzione industriale, poiché non richiede l'uso di alcun solvente o surfattante e può essere realizzata in continuo tramite estrusori o miscelatori. Prevede l'utilizzo di elevate temperature combinate a elevati sforzi di taglio per ottenere la dispersione dei CNT all'interno della matrice [30]. Questo metodo comporta la fusione del polimero, e i nanotubi vengono in seguito dispersi nel fuso polimerico grazie agli sforzi di taglio generati all'interno delle apparecchiature utilizzate. Lo svantaggio principale di questa tecnica è la degradazione del composito in seguito alla lavorazione per effetto della combinazione di alta temperatura e gradienti di taglio (degradazione termo-ossidativa). Inoltre è limitata alla preparazione di compositi con bassi contenuti di nanotubi a causa dell'elevata viscosità osservata nei sistemi ad elevate percentuali di CNT [31].

Uno fra i primi studi sulla miscelazione da fuso di CNT e PMMA è stato eseguito da Winey et al. [32]. CNT e PMMA sono stati inizialmente miscelati in dimetilformamide (DMF), la sospensione risultante è stata disposta su piatti di

teflon e asciugata. I film risultanti sono stati rotti in piccoli pezzi, pressofusi per ottenere la formazione di un nuovo film. Il processo di macinazione e pressofusione è stato ripetuto per 25 volte, successivamente il composito è stato filato a rapporti di stiro crescenti, le fibre così prodotte hanno mostrato modulo elastico e tensione a rottura crescenti all'aumentare del rapporto di stiro e della frazione in peso di CNT. Per quanto riguarda la fabbricazione di compositi su larga scala, Potschke et al. [33] hanno realizzato batch da 1 kg di composito MWCNT/policarbonato mediante estrusione e pressofusione. Misure reologiche a 260 °C hanno mostrato che la viscosità aumenta significativamente con la concentrazione dei CNT nel composito, specialmente per frazioni ponderali di CNT maggiori o uguali al 2%. Utilizzando un altro approccio, Goh et al. [34] hanno miscelato PMMA e MWCNT in un miscelatore discontinuo a 120 rpm e 200 °C, la miscela è stata in seguito pressofusa a 210 °C in una pressa idraulica al fine di ottenere film compositi. Le immagini ottenute mediante microscopia elettronica hanno mostrato una buona dispersione dei nanotubi all'interno della matrice polimerica.

Polimerizzazione *in situ*: Questa tecnica sfrutta la dispersione dei CNT in un monomero, seguita dalla polimerizzazione di quest'ultimo. Il vantaggio principale di questo metodo è la produzione di CNT funzionalizzati con catene polimeriche miscelati con polimero puro. Inoltre, a causa delle piccole dimensioni dei monomeri, la omogeneità del composito risultante è decisamente migliore rispetto a quella ottenuta tramite l'utilizzo delle altre tecniche [35-37]. La polimerizzazione *in situ* è stata applicata per la prima volta nella sintesi di compositi di PMMA [38], utilizzando 2,2¹-diazoisobutylonitrile (AIBN). Gli autori hanno ipotizzato che i legami π - π del reticolo dei CNT sono stati aperti dai radicali dell'iniziatore e in seguito le nanostrutture hanno partecipato alla polimerizzazione bloccando la formazione di radicali. In questo modo però, miscelando simultaneamente tutti i reagenti, la crescita di catene polimeriche sarebbe inibita poiché la maggior parte dei radicali verrebbe consumata dai CNT. Gongy et al. [39] hanno studiato la dispersione dei CNT in monomeri epossidici viscosi tramite calandratura. Inizialmente le nanoparticelle sono state miscelate manualmente nella resine e successivamente la dispersione è stata omogeneizzata mediante una calandra a tre

rulli. La sospensione è stata raccolta e miscelata con l'agente reticolante, il composito così ottenuto ha mostrato una buona dispersione dei CNT.

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 bivate [40]. 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 [41]. Un processo di questo tipo è stato utilizzato per produrre un composito CNT/polipropilene [42], il polimero e la nanocarica sono stati sottoposti a un processo di polverizzazione meccanica, la polvere è stata successivamente miscelata da fuso mediante un masticatore bivate al fine di ottenere un composito omogeneo. La lunghezza dei nanotubi, con questa tecnica, è stata ridotta da del 50-75%.

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 [43]. 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 [44].

Allineamento dei CNT nella matrice

Analogamente alle fibre composite tradizionali, sia le proprietà meccaniche sia le proprietà funzionali (ottiche, elettriche, magnetiche) dei nanocompositi polimero/CNT sono direttamente collegate all'allineamento nanotubi di carbonio all'interno della matrice polimerica. L'allineamento dei CNT può essere effettuato prima che questi vengano miscelati al polimero (*ex situ*) mediante tecniche di

filtrazione o accrescimento isodirezionale degli stessi [45-46], ovvero durante la preparazione del nanocomposito tramite l'applicazione di una forza lungo una determinata direzione. Per quanto riguarda quest'ultimo metodo, Haggemuller et al. [47] hanno preparato fibre composite di PMMA/SWCNT in flusso elongazionale. Dai risultati si evince che il modulo elastico, lo sforzo a rottura e la dispersione dei CNT aumentano all'aumentare del rapporto di stiro. Oltre alle fibre, sono stati preparati anche dei film dello stesso nanocomposito, mostrando una conducibilità elettrica maggiore nella direzione del flusso rispetto a quella riscontrata nella direzione perpendicolare al flusso. Altri studi effettuati sull'allineamento dei CNT tramite forze uniassiali [48-50] indicano questo metodo il più facile per la produzione di compositi ad alte prestazioni su scala industriale.

2.2.1 Proprietà e applicazioni dei nanocompositi polimero-CNT

Proprietà meccaniche

L'incorporamento di CNT in una matrice polimerica può innalzare notevolmente le proprietà meccaniche in termini di modulo elastico e sforzo a rottura. Cadeck et al [51] hanno mostrato che l'aggiunta dell'1% di MWCNT a una matrice di polivinilalcol (PVA) ne aumenta il modulo elastico del 180% e lo sforzo a rottura del 160%. Generalmente l'inclusione di CNT all'interno della matrice porta a una diminuzione della resilienza del materiale [52-53], Georga e Cohen [54] hanno ipotizzato un meccanismo di rottura secondo cui l'orientazione dei CNT normale rispetto alla direzione di crescita della frattura infragilisce il nanocomposito, causando la propagazione della frattura fragile. Tuttavia è stato mostrato che caricando con l'1% di MWCNT una matrice di UHMWPE (polietilene a peso molecolare ultra alto) si ottiene un aumento della resilienza del 150% e del 104% della duttilità, grazie alla migliore mobilità delle catene macromolecolari causata dai CNT [55].

Proprietà elettriche

La prima applicazione commerciale di questi nanocompositi è il loro utilizzo come materiali conduttivi [56]. La GE Plastics utilizza CNT dispersi in una miscela di poli(fenilenossido) (PPO)-poliammide (PA) come attuatori negli specchietti retrovisori dei veicoli Ford [57]. In questo modo sono stati rimpiazzati i microcompositi precedentemente utilizzati i quali, per raggiungere proprietà elettriche soddisfacenti, richiedevano una carica del 15%, conseguendo scarse proprietà meccaniche e alta densità. Coleman et al. [58] hanno mostrato che la conducibilità elettrica del poli(p-fenilenevinilene-co-2,5-diotossi-m-fenilenevinilene) (PMPV) aumenta di 10 ordini di grandezza quando gli viene aggiunto l'8% in peso di CNT, dato che fornisce informazioni sul raggiungimento della soglia di percolazione [59]. Anche in questo caso l'allineamento dei CNT cambia drasticamente le proprietà elettriche dei nanocompositi: nei compositi epossido/MWCNT con i CNT allineati da un campo magnetico di 25 T è stata riscontrata una conducibilità elettrica più alta del 35% rispetto a quella che si ha negli stessi compositi che non hanno subito un trattamento di allineamento dei CNT [60], influenzando dunque il valore della soglia di percolazione [61].

Proprietà termiche

L'aggiunta di CNT può aumentare la temperatura di transizione vetrosa e di decomposizione termica della matrice polimerica a causa del loro effetto costringente delle macromolecole, contribuendo quindi a risolvere il problema della stabilità termica delle materie plastiche. Dati sperimentali riportano che la temperatura di transizione vetrosa del PMMA aumenta di circa 40 °C in seguito all'aggiunta dell'1% in peso di MWCNT [62], probabilmente grazie alla loro funzione da agenti di nucleazione che aumenta il grado di cristallizzazione del polimero. Kashiwagi et al. [63] hanno mostrato come la temperatura di decomposizione di un nanocomposito polipropilene (PP)/MWCNT (2% vol.) aumenti di 12 °C rispetto al PP puro, oltre a una diminuzione del grado di rilascio del calore, che rende il nanocomposito un buon ritardante di fiamma. Inoltre, l'incorporamento di CNT a una matrice polimerica ne aumenta notevolmente la conducibilità termica.

Biercuck et al. [64] hanno riscontrato che l'1% in peso di MWCNT disperso in una matrice epossidica porta a un aumento della conducibilità termica del 70% a 40 K e del 125% a temperatura ambiente. Questi risultati mostrano che i nanocompositi polimero/CNT possono trovare utilizzo come circuiti stampati, connettori, pozzetti termometrici, e per il packaging di dispositivi elettronici.

Proprietà ottiche e fotovoltaiche

Un'altra applicazione tecnologica importante dei CNT è nel campo dei diodi ad emissione di luce organici (OLED). Il vantaggio degli OLED costituiti da polimeri coniugati sono bassi costi di produzione, basso voltaggio di esercizio, ottima processabilità e flessibilità. Tuttavia questi sono contraddistinti da una scarsa efficienza quantica e scarsa stabilità, che ne limitano le applicazioni e lo sviluppo. Kim et al. [65] hanno osservato come un nanocomposito PMPV caricato con lo 0,2% in peso di SWCNT abbia un'efficienza quantica 2-3 volte maggiore rispetto a quella della singola matrice, risultato confermato da altri studi effettuati [66-67].

I CNT migliorano anche le proprietà dei dispositivi fotovoltaici organici, dopando con il 6% in peso di MWCNT funzionalizzati, la fotosensibilità dell'ossido di titanio-ftalocianina (TiOPc) quando esposta a lunghezze d'onda di 570 nm (spettro della luce visibile) aumenta di cinque volte [68]. Visti i risultati in questo campo, è immediato ipotizzare il grande contributo che i nanocompositi polimero/CNT possano dare allo sviluppo di pannelli fotovoltaici di nuova generazione caratterizzati da basso costo e alte prestazioni [69].

2.2.2 I nanocompositi PA6/CNT

Diversi autori [70-73] hanno preparato compositi PA6/CNT mediante miscelazione da fuso. I CNT sono stati purificati in HCl e successivamente funzionalizzati in riflusso di HNO₃. Le prove meccaniche hanno messo in luce che l'aggiunta del 2% in peso di nanocarica porta ad un aumento del modulo elastico di oltre il 100% se comparato al polimero vergine.

Chen et al. hanno rinforzato la PA6 con CNT che sono stati funzionalizzati con terminazioni amminiche mediante un meccanismo di ossidazione, acilazione (con SOCl₂) e in reazione con esametilendiammina. I risultati hanno rimarcato che sino

ad un tenore di CNT-NH₂ dello 0.5% le proprietà meccaniche e termomeccaniche dei compositi migliorano notevolmente, presumibilmente in virtù della reazione chimica tra i carbossili della PA6 e le ammine dei CNT. [73].

Xia *et al.* hanno sintetizzato CNT incapsulati all'interno di polimeri mediante reazioni di polimerizzazione in situ assistite da ultrasuoni. I CNT incapsulati sono stati utilizzati come agenti rinforzanti per la PA6. Il modulo di Young è cresciuto in maniera apprezzabile con l'aggiunta dell' 1 wt % di CNT [74].

Dintcheva *et al.* [75] hanno studiato l'effetto del flusso elongazionale sulle proprietà meccaniche e morfologiche di fibre a base di PA 6/CNT. Hanno ravvisato che l'addizione di CNT non ha determinato apprezzabili miglioramenti nelle proprietà meccaniche delle fibre ma l'effetto del flusso elongazionale ha contribuito alla formazione di strutture di tipo *shish-kebab*.

Li e Shimizu [76] hanno realizzato un nanocomposito conduttivo a base di poli(vinildiene fluoruro) (PVDF)/PA6/CNT mediante la formazione di una struttura co-continua in cui i nanotubi erano localizzati unicamente nella fase PA6, costituendo nanodomini dispersi nella fase PVDF.

Phang *et al.* [77] hanno studiato il comportamento alla cristallizzazione del sistema PA 6/CNT notando che l'addizione di nanotubi inibiva la formazione di cristalliti γ promuovendo solo la nucleazione della fase α .

Schartel *et al.* hanno realizzato nanocompositi PA6/CNT che hanno mostrato ottime potenzialità come ritardanti di fiamma, grazie all'attitudine dei CNT a costituire un network per tenori di carica superiori al 5% in peso [78].

Meng *et al.* hanno studiato il comportamento alla frizione di nanocompositi PA6/CNT. I CNT, in virtù del loro effetto rinforzante e autolubrificante hanno ridotto il coefficiente di frizione sia nelle condizioni di scivolamento a secco che in quelle di lubrificazione con acqua [79].

Kodgire *et al.* hanno sperimentato la possibilità di controllare lo stato della dispersione dei CNT all'interno della PA6 mediante la conducibilità elettrica. La dispersione omogenea dei CNT è stata assicurata dall'aggiunta di 6-ammino esanoato di sodio (6-AHA) che ha giocato un ruolo chiave nel miglioramento delle

proprietà elettriche e meccaniche poiché la parte cationica ha causato la disaggregazione dei nanotubi mediante interazioni $\text{Na}^+-\pi$, mentre la parte anionica ha formato legami ammidici con i carbossili liberi della PA6 [80].

Hanno realizzato mediante *electrospinning* fibre di PA6 rinforzate con CNT carbossilati e hanno testato tali materiali come scaffold per la crescita cellulare. I risultati delle prove biologiche hanno evidenziato come i materiali così prodotti fossero idonei alla proliferazione di osteoblasti, presumibilmente in virtù della rugosità dei nanotubi e del loro alto grado di allineamento lungo l'asse delle fibre [81].

Deng et al. [82] hanno valutato l'effetto della carbossilazione dei CNT sulle proprietà meccaniche di compositi a base di PA6, notando che i CNT funzionalizzati hanno fatto registrare valori più alti sia nel modulo elastico che nelle proprietà a rottura.

Zhou et al. [83] hanno sperimentato l'aggiunta di CNT con terminazioni amminiche alla PA6, ravvisando un netto miglioramento delle prestazioni meccaniche e la formazione di strutture assimilabili alla morfologia di tipo *shish-kebab*.

2.2.3 I nanocompositi Policarbonato/CNT

Potschke *et al.* hanno esaminato le proprietà reologiche di un PC caricato con CNT in un ampio intervallo di concentrazione di carica (da 0.5 a 15%) e ravvisato il raggiungimento della soglia di percolazione reologica intorno al 2% di CNT. Oltre questo valore di concentrazione, infatti, le curve di viscosità esibiscono caratteristiche marcatamente non newtoniane e ciò è ascrivibile alla formazione di un network di CNT che immobilizza le catene polimeriche. Il sistema investigato presentava soglia di percolazione reologica ed elettrica praticamente coincidenti. [84]

Potschke *et al.* hanno preparato nanocompositi PC/CNT a vari tenori di carica, studiando l'effetto dei CNT sulle proprietà elettriche e morfologiche del sistema.

Hanno ravvisato che il raggiungimento della soglia di percolazione elettrica viene conseguito con l'aggiunta di un tenore di carica compreso tra 2 e 5% wt. Hanno altresì investigato lo stato della dispersione dei CNT e l'eventuale presenza di fenomeni di segregazione superficiale tramite TEM e AFM [85].

Gli stessi autori hanno anche sperimentato l'aggiunta di HDPE ad un nanocomposito PC+CNT 2% per sfruttare la formazione di una morfologia co-continua ed ottenere compositi conduttivi a bassi tenori di CNT. I risultati hanno mostrato che la miscela HDPE/PC+CNT al 70% di HDPE è dotata di proprietà conduttive nonostante la frazione ponderale di CNT in questo caso sia dello 0.41% e che i CNT formino ponti tra le due fasi [85].

U. A. Handge *et al.* hanno studiato la reologia elongazionale e la morfologia di un PC caricato col 2% di CNT e hanno correlato il raggiungimento della soglia di percolazione elettrica all'allineamento di CNT isolati lungo la direzione del flusso. Hanno notato, inoltre, l'insorgenza di stress di soglia legati alla formazione di un network di CNT che ha irrigidito le catene polimeriche, impedendone il recupero dalla deformazione in seguito all'elongazione da fuso [86]

Lin *et al.* hanno studiato l'influenza del tipo di estrusore sulle soglie di percolazione geometrica, reologica ed elettrica dei nanocompositi PC/CNT [87]

Villmow *et al.* hanno sperimentato l'utilizzo di nanocompositi PC/CNT nell'ambito del *liquid sensing*. Monitorando l'evoluzione della resistività durante il tempo di immersione dovuta allo *swelling* del materiale a contatto con diversi liquidi organici e studiando le cinetiche di diffusione delle molecole di solvente all'interno del nanocomposito, è possibile sviluppare sensori altamente sensibili nei confronti di specifici solventi [88].

Ki Hong Kim *et al.* hanno sintetizzato tre compatibilizzanti a base di poli-3-esil-tiofene agganciato a catene di PCL di diversa lunghezza per migliorare la dispersione dei CNT all'interno del PC mediante interazioni $\pi-\pi^*$, verificate mediante prove di fluorescenza. L'introduzione dei compatibilizzanti con minor grado di polimerizzazione del PCL ha portato ad un aumento delle proprietà elettriche e meccaniche dei nanocompositi [89].

Sung *et al.* hanno effettuato una caratterizzazione morfologica e dinamico-meccanica del sistema PC/CNT, notando che la ricottura induce una parziale cristallizzazione del PC sulle pareti dei CNT e che tale effetto è più evidente all'aumentare della concentrazione di CNT [90].

Pradhan *et al.* hanno notato che la risposta IR dei CNT in termini di conducibilità elettrica aumenta enormemente se incorporati in una matrice isolante quale il PC. Mentre l'effetto termico è il fattore predominante nella risposta di un film di soli CNT sollecitati con illuminazione IR, nel caso di nanocomposito a base di PC e CNT al 5%, il meccanismo predominante di risposta diventa quello fotonico [91].

Rios *et al.* hanno sviluppato un modello statistico di tipo DOE per l'ottimizzazione di diversi parametri di processo utilizzati nello stampaggio a iniezione di PC, PA6, PA66, PBT e HDPE [92].

Jung *et al.* hanno realizzato nanocompositi conduttivi rinforzando il PC con CNT funzionalizzati mediante un *coating* di polivinil alcool. I materiali ottenuti hanno altresì esibito un notevole aumento dell'allungamento a rottura rispetto al polimero tal quale [93].

Krause *et al.* hanno analizzato l'influenza della lavorazione sulla lunghezza dei CNT e la loro dispersione all'interno del PC, indagando anche il comportamento relativo alla percolazione [94].

King *et al.* hanno fatto un confronto tra CNT e *carbon black* (CB) impiegandoli come filler per il PC e hanno notato come la soglia di percolazione nel caso dei CNT sia notevolmente più bassa [95].

Maiti *et al.* hanno caricato il PC con CNT funzionalizzati – mediante polimerizzazione in situ – con PMMA a basso peso molecolare. Tale tecnica si è rivelata utile per ottenere nanocompositi moderatamente conduttivi ($3.74 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a bassissimi tenori di concentrazione di riempitivo [96].

Arjmand *et al.* hanno investigato le proprietà elettriche e di EMI shielding di nanocompositi contenenti PC e CNT [97]; i risultati dei test di efficienza di EMI *shielding* hanno messo in luce come tale proprietà aumentasse all'aumentare del tenore di carica.

Göldel *et al.* hanno realizzato compositi PC/CNT/SAN partendo da un masterbatch di CNT/SAN e sfruttando la migrazione dei nanotubi dalla fase SAN a quella PC [98].

Castillo *et al.* hanno investigato l'effetto dell'aggiunta di vari tipi di CNT sulle proprietà elettriche, meccaniche e morfologiche del PC [99].

Kuronuma *et al.* hanno studiato la propagazione della frattura di nanocompositi PC/CNT sollecitati a fatica [100].

Bibliografia capitolo 2

- [1] Wu W, Zhang S, Li Y, Li J, Liu L, Qin Y, et al. *Macromolecules* 2003;36:6286–8
- [2] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon: *Science* 282, 98 (1998)
- [3] Spitalsky Z, et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog Polym Sci* (2009)
- [4] Chattopadhyay J, Cortez FJ, Chakraborty S, Slater NKH, Billups WE. *Chem Mater* 2006;18:5864–8.
- [5] Koshio A, Yudasaka AM, Zhang M, Iijima S. *Nano Lett* 2001;1:361–3.
- [6] Qu et al. *Macromolecules* 2005, 38, 10328-10331
- [7] Sun YP, Fu K *Account Chem Res* 2002;35: 1096-104
- [8] Yan D, Yang G *Materials Letters* 2009;63: 298-300
- [9] Lee HJ, Oh SJ, Choi JY, Kim JW, Han J, Tan LS, et al. *Chem Mater* 2005;17:5057–64.
- [10] Petrov P, Stassin F, Pagnoulle C, Jerome *Chem Commun* 2003:2904–5.
- [11] Lou X, Daussin R, Cuenot S, Duwez AS, Pagnoulle C, Detrembleur C, et al. *Chem Mater* 2004;16(21):4005–11.
- [12] Chen RJ, Zhang Y, Wang D, Dai H J *Am Chem Soc* 2001;123(16):3838–3839.
- [13] Lee et al. *Carbon* 2008;44:656–60.
- [14] Chen et al. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 7659–7665
- [15] Ruelle, B.; Felten, A.; Ghijsen, J. *J.Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 045202.
- [16] Okpalugo, T. I. T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; Mclaughlin, J.; Brown, N. M. D. *Carbon* 2005, 43, 2951.
- [17] Yu, K.; Zhu, Z.; Zhang, Y.; Li, Q.; Wang, W.; Luo, L.; Yu, X.; Ma, H.; Li, Z.; Feng, T. *Appl. Surf. Sci.* 2004, 225, 380.
- [18] Chae HG, Liu J, Kumar S. *Carbon nanotubes properties and applications.*; 2006.

- [19] Ma C, Zhang W, Zhu Y, Ji L, Zhang R, Koratkar N, et al. *Carbon* 2008;46:706–10.
- [20] Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, GmbH & Co. KgaA; 2003.
- [21] X.L. Xie et al. *Materials Science and Engineering R* 49 (2005) 89–112
- [22] Jin L, Bower C, Zhou O. *Appl Phys Lett* 1998;73:1197–9.
- [23] Suslick KS. *Sonochemistry. Science* 1990;247:1439–45.
- [24] Shaffer MSP, Windle AH. *Adv Mater* 1999;11:937–41
- [25] Jin L, Bower C, Zhou O.. *Appl Phys Lett* 1998;73:1197–9.
- [26] Geng H, Rosen R, Zheng B, Shimoda H, Fleming L, Liu J, et al. *Adv Mater* 2002;14:1387–90.
- [27] Winey KI, Du F, Fischer JE. *J Polym Sci B* 2003;41:3333–8.
- [28] Li CY, Li L, Cai W, Kodjie SL, Tenneti KK. *Nanohybrid shishkebabs: periodically functionalized carbon nanotubes*. *Adv Mater* 2005;17:1198–202.
- [29] Hagenmueller R, Fischer JE, Winey KI. *Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: nucleating and templating polyethylene crystallites*. *Macromolecules* 2006;39:2964–71.
- [30] Cooper CA, Ravich D, Lips D, Mayer J, Wagner HD. *Compos Sci Technol* 2002;62:1105–12.
- [31] Zhang WD, Shen L, Phang IY, Liu T. *Macromolecules* 2004;37:256–9.
- [32] Haggmueller R, Gommans HH, Rinzler AG, Fischer JE, Winey Chem Phys Lett 2000;330:219–25.
- [33] Potschke P, Fornes TD, Paul DR. *Polymer* 2002;43:3247–55.
- [34] Jin Z, Pramoda KP, Xu G, Goh SH. *Chem Phys Lett* 2001;337:43–7.
- [35] Fan J, Wan M, Zhu D, Chang B, Pan Z, Xie S. *J Appl Polym Sci* 1999;74:2605–10.
- [36] Tang BZ, Xu H. *Macromolecules* 1999;32:2569–76.
- [37] Downs C, Nugent J, Ajayan PM, Duquette DJ, *Adv Mater* 1999;11:1028–31.

- [38] Jia Z, Wang Z, Xu C, Liang J, Wei B, Wu D, et al. *Mater Sci Eng An* 1999;271:395–400.
- [39] Gojny FH, Wichmann M, Kopke U, Fiedler B, Schulte K. *Comp Sci Technol* 2004;64:2363–71.
- [40] R. Zong, H. Cong, P. Hou, *Carbon* 41 (2003) CO1–CO851.
- [41] L.Y. Wang, J.P. Tu, W.X. Chen, Y.C. Wang, X.K. Liu, C. Olk, D.H. Cheng, X.B. Zhang, *Wear* 254 (2003) 1289–1293.
- [42] Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, et al. *Science* 2000;290:1331–4.
- [43] Assouline, E.; Wachtel, E.; Grigull, S.; Lustiger, A.; Wagner, H. D.; Marom, G. *Polymer* 2001, 42, 6231–6237.
- [44] Dasari, A.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W. *Macromolecules* 2007, 40, 123–130.
- [45] W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte, *Science* 268 (1995) 845.
- [46] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701.
- [47] R. Haggemuller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 219.
- [48] E.T. Thostenson, T.W. Chou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) L77.
- [49] B. Safadi, R. Andrews, E.A. Grulke, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 2660.
- [50] A.B. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, H. Hauge, R.E. Smalley, *Polymer* 44 (2003) 2373.
- [51] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5123.
- [52] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, *Polymer* 45 (2004) 739.
- [53] H. Miyagawa, L.T. Drzal, *Polymer* 45 (2004) 5163.
- [54] R.E. Georga, R.E. Cohen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 42 (2004) 2690.
- [55] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, P. Fournet, A. Cadek, S. Hutzler, S. Roth, W.J. Blau, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4024.
- [56] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* 297 (2002) 787.

- [57] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2001.
- [58] J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R.C. Barklie, *Phys. Rev. B* 58 (1998)
- [59] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, P. Fournet, A. Cadek, S. Hutzler, S. Roth, W.J. Blau, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4024.
- [60] E.S. Choi, J.S. Brooks, D.L. Eaton, M.S. Al-Haik, M.Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, K. Dahmen, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6034.
- [61] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, *Polymer* 40 (1999) 5967.
- [62] C. Velasco-Santos, A.L. Martı́nez-Hernańdez, F.T. Fisher, R. Ruoff, V.M. Castaño, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4470.
- [63] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid Commun.* 232 (2002) 761.
- [64] M.J. Biercuk, M.C. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2767.
- [65] J.Y. Kim, M. Kim, H. Kim, J. Joo, J.H. Choi, *Opt. Mater.* 21 (2002) 147.
- [66] J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R.C. Barklie, *Phys. Rev. B* 58 (1998)
- [67] H.S. Woo, R. Czerw, S. Webster, D.L. Carroll, J. Ballato, A.E. Strevens, D. O'Brien, W.J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1393.
- [68] L. Cao, H.Z. Chen, M. Wang, J.Z. Sun, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8971
- [69] E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 112.
- [70] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth *Polymer* 2004, 45, 739,
- [71] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, et al. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3712,
- [72] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. Zhang, *Macromolecules* 2004, 37, 7214

- [73] G. X. Chen, H. S. Kim, B. H. Park, J. S. Yoon. *Polymer* 2006, 47(13), 4760
- [74] H. Xi, Q. Wang, G. Qiu, *Chem. Mater.* 2003, 15(20), 3879
- [75] 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* (2011) 22(12), 1612–1619
- [76] Yongjin Li and Hiroshi Shimizu. *Macromolecules*, 2008, 41 (14), 5339–5344
- [77] Y. Phang, J. Ma, Lu S., Tianxi Liu, Wei-De Zhang. *Polym Int* 2006, 55 (1), 71–79.
- [78] B. Schartel, P. Potschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. *Eur Polym J.*, 41 (5) (2005), 1061-1070.
- [79] H Meng, GX Sui, GY Xie. *Compos Sci Technol*, 2009, 69 (5), 606-611.
- [80] P. V. Kodgire, A. R. Bhattacharyya, S. Bose, N. Gupta, A. R. Kulkarni, A. Misra. *Chem Phys Lett*, 432 (4-6), 2006, 480-485.
- [81] FZ Volpato, SLF Ramos, A Motta, C Migliaresi, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2011, 26: 35-47
- [82] H Deng, E Bilotti, R Zhang, K Wang, Q Zhang, T Peijs, Q Fu, *J Appl Polym Sci*, 120 (1), 2011, 133–140.
- [83] Q Zhou, YC Hu, XN Sun, YJ Weng, , *Advanced Materials Research*, 462, 2011, 287-290,
- [84] P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, *Eur Polym J*, 40 (2004) 137–148
- [85] P. Potschke, Arup R. Bhattacharyya, Andreas Janke, *Polymer* Volume 44, Issue 26, 2003, 8061-8069
- [86] U. A. Handge • P. Pötschke, *Rheol Acta* (2007) 46:889–898
- [87] Bin Lin, Uttandaraman Sundararaj, Petra Potschke, DOI: 10.1002/mame.200500335
- [88] Tobias Villmow, Sven Pegel, Petra Pötschke, Gert Heinrich, *Polymer* 52 (2011) 2276-2285

- [89] Ki Hong Kim, Won Ho Jo, Carbon 47 (2009) 1126 –1134
- [90] Y.T. Sung, C.K. Kum, H.S. Lee, N.S. Byon, H.G. Yoon, W.N. Kima, Polymer 46 (2005) 5656–5661
- [91] B. Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, J. Chen, Nano Lett., Vol. 8, No. 4, 2008
- [92] P. F. Rios, A. Ophir, S. Kenig, R. Efrati, L. Zonder, R. Popovitz-Biro, Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app
- [93] EH Jung, SI Cha, YJ Jeong, SH Hong, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011) 597-601
- [94] B Krause, T Villmow, R Boldt, M Mende, G Petzold, P Pötschke, Compos Sci Technol 71 (2011), 1145–1153
- [95] J King, MD Via, ME King, I Miskioglu, GR Bogucki. J Appl Polym Sci, 121, (2011) 2273–2281.
- [96] S Maiti, BB Khatua, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011), 8613-8620.
- [97] M Arjmandi, M Mahmoodi, GA Gelves, S Park, U Sundararaj, Carbon, 49 (2011), 3430–3440.
- [98] A Göldel, GR Kasaliwal, P Pötschke, G Heinrich, Polymer, 53 (2012), 411–421
- [99] FY Castillo, R Socher, B Krause, R Headrick, BP Grady, R Prada-Silvy, P Pötschke, Polymer, 52 (2011), 3835–3845
- [100] Y Kuronuma, Y Shindo, T Takeda, F Narita, Engineering Fracture Mechanics, 78 (2011), 3102–3110.

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali utilizzati

3.1.1 Le matrici polimeriche: PA 6 e PC

I polimeri selezionati come matrici per i nanotubi di carbonio sono stati la poliammide 6 e il policarbonato, due tecnopolimeri ad elevate prestazioni meccaniche.

La poliammide 6 (PA6) utilizzata in questo lavoro è un campione commerciale (Radilon S35 100 NAT, fornito da Radicinova, Italia). Ha una viscosità intrinseca (in acido solforico) di 3,4 dl/g.. Le proprietà della poliammide 6 fornite dal produttore sono riportate nella Tab.3.1.

Tab. 3.1 Proprietà della PA6

Densità (g/cm ³)	1,13
Sforzo a rottura (%)	78
Deformazione a rottura (%)	50
Modulo elastico (MPa)	2000
Modulo a flessione (MPa)	2500

Il policarbonato impiegato è un Lexan di grado HF 1110, le cui caratteristiche sono riportate in tab. 3.2.

Tab. 3.2 Proprietà del PC

Densità (g/cm ³)	1,13
T _g (°C)	148
M _w (g/mol)	36200
M _n (g/mol)	8700
M _w / M _n	4.16

Entrambi i polimeri sono stati preventivamente essiccati in stufa sottovuoto per 16 ore a 120 °C onde evitare la scissione idrolitica delle catene.

3.1.2 I nanotubi di carbonio: CNT SA e CNT B2PC2

Sono stati utilizzati due diversi tipi di CNT. Un campione di CNT commerciali distribuito dalla Sigma Aldrich (CNT SA), aventi le seguenti caratteristiche: L=5-9 μm , D=100-170 nm, purezza $\geq 90\%$ e un campione di CNT B2PC2, sintetizzati e purificati presso il Politecnico di Milano.

3.1.3 Sintesi dei CNT B2

I CNT sono stati prodotti mediante CVD in un reattore a letto fluido (Fig. 3.1 a) partendo da etilene come precursore idrocarburico, su catalizzatore a base di ferro supportato da allumina. L'impianto di sintesi dei nanotubi è costituito da un reattore tubolare in quarzo avente diametro interno di 15 cm, altezza di 100 cm e un volume interno pari a 17660 cm³ che consente una produttività di circa 500 g/h. A 25 cm dall'estremità inferiore del tubo è saldato un setto poroso sinterizzato in quarzo che funge da distributore dei gas. Il reattore è alloggiato in un forno a libro a 4 zone radianti termoregolabili, con potenza per singola zona pari a 1,25 kW (DHPP AMARC, mod. FE 1100-4), programmabile tramite centralina di comando che adotta un *loop* di controllo di tipo proporzionale-integrale-derivativo. La misurazione della temperatura viene effettuata in quattro altezze diverse del forno attraverso otto termocoppie che rilevano sia la temperatura di pelle esterna, sia la temperatura interna al reattore. La miscela gassosa viene alimentata dal basso ed il controllo delle portate dei singoli gas (etilene, idrogeno ed azoto) è effettuato mediante flussimetro digitale (Bronkhorst E-7500-RDD). La misura della concentrazione dei gas è effettuata in tempo reale tramite un gas-cromatografo (GC Agilent 3000).

All'estremità superiore del reattore è raccordato un tubo per convogliare i gas d'uscita in un gorgogliatore ad acqua al fine di evitare trascinamenti di polveri all'esterno del reattore e rientri di aria nel corso delle sintesi.

Le condizioni operative del protocollo standard di sintesi e quelle utilizzate per la sintesi del batch B2 sono riportate nella tab. 3.3

Tab. 3.3 Condizioni operative utilizzate

	Fe [g _{Fe} /g _{CTZ}]	T_{reaz} [°C]	y_{C₂H₂}	y_{H₂}	y_{N₂}	Q_{tot} [ccm]	m_{CTZ} [g]
Protocollo STD	10	650	0,11	0,44	0,44	18000	150
Batch B2	20	600	0,2	0,4	0,4	18000	100

3.1.4 Purificazione dei CNT B2

La purificazione dei nanotubi di carbonio avviene mediante un trattamento in fase liquida ad opera una soluzione di acido solforico. La reazione viene condotta all'interno di un reattore trifasico in cui la movimentazione del sistema è garantita da un flusso di azoto. Il sistema di purificazione (fig. 3.1 b) è composto da un reattore cilindrico in Pyrex alto 60 cm, con D_{int} di 15 cm. L'estremità inferiore del reattore è costituita da una semisfera cava munita di due rubinetti d'arresto con la spina conica in PTFE (uno per l'ingresso dell'inerte, l'altro per lo scarico della soluzione ossidante). Tra questa semisfera ed il corpo cilindrico è saldato un setto poroso che funge da distributore dell'azoto e, contemporaneamente, da setto filtrante. L'estremità superiore è costituita da un coperchio mobile flangiato in Pyrex dotato di due aperture: un collo conico dove si alloggia il refrigerante a ricadere e un manicotto filettato per l'inserimento a tenuta della guaina per la termocoppia. La tenuta della giunzione testa-corpo del reattore è assicurata mediante una guarnizione in Vyton ed una *clamp* metallica.

Il sistema è riscaldato attraverso due termo-nastri che avvolgono il corpo cilindrico del reattore e viene mantenuto a riflusso per l'intera durata della reazione; l'agitazione è garantita da un flusso di azoto regolato attraverso un rotometro e preriscaldato in un serbatoio-polmone collegato a sua volta ad uno dei due rubinetti posti all'estremità inferiore del reattore.

Le condizioni operative utilizzate per l'ottenimento del campione purificato B2PC2 sono riportate nella tabella 3.4.

Tab. 3.3 Condizioni operative per l'ottenimento del campione B2PC2

Campione	rapporto S/L*	H₂SO₄/H₂O [wt%]	T [°C]**	t_{reaz} [min]
B2PC2	1/36,67	45,45	120	150

*il rapporto S/L indica il rapporto in peso tra i nanotubi tal quali trattati e la soluzione utilizzata per la purificazione;

**il sistema viene mantenuto a riflusso durante l'intera operazione, quindi la T operativa corrisponde alla temperatura di ebollizione della soluzione.

L'analisi ICP/OES quantitativa degli elementi di interesse (Fe e Al) è stata condotta con uno strumento Perkin Elmer Optima 7000 e i risultati sono riportati in Tab. 3.5. I CNT B2PC2 mostrano una purezza del 99% circa.

Tab. 3.5 Analisi ICP/OES dei CNT B2 e B2PC2

Elemento	CNT B2 tal quali	CNT B2 P C2
Fe (%w)	3.21±0.01	<0.5
Al (%w)	10.0±0.5	<0.5

Il trattamento acido elimina la presenza di precursore a base di Al, e Fe. Il numero di pareti esterne e difetti strutturali tra cui *bending* e chiusure interne rimangono tal quali dopo il trattamento acido-ossidativo. Le principali caratteristiche dei CNT B2 e B2PC2 sono riportate in tab. 3.6.

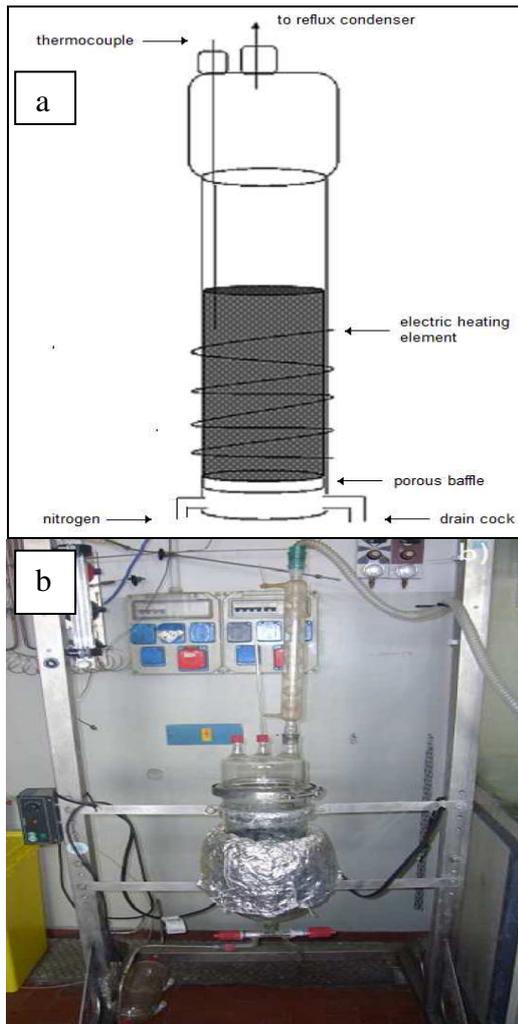


Fig. 3.1 Schematizzazione del processo (a) e reattore di purificazione (b)

Tab. 3.6 Caratteristiche dei CNT B2 e B2PC2

Campioni		B2	B2PC2
		Non trattato	H ₂ SO ₄ /H ₂ O 2h 30'
Numero <i>wall</i>		Da 9 a 20	Da 9 a 20
Distanza <i>interwall</i>		0,34-0,45	0,34-0,45
Diametro esterno (nm)		7 - 20	10 - 19
Diametro interno (nm)		3 - 11	4 - 10
Difetti		Bending	Bending
		chiusura interna	chiusura interna
		/	calotte chiuse
Residui		/	EDS su area 500 x 500 nm N, O
Residui carboniosi (da EDS)		Assenti	presenza strutture carboniose (<i>onion</i>)
<i>Cluster</i> metallici interni	EDS	Fe	Fe (tracce)
	Dimensioni (nm)	5 - 13	3 - 10

3.2 Funzionalizzazione dei CNT

I nanotubi sono stati essiccati in stufa sottovuoto per 16 ore a 120 °C. In seguito, sono stati dispersi in un mortaio, depositati su un vetro d'orologio e introdotti nel reattore.

Il sistema utilizzato è un reattore al plasma con anodo polarizzato in radiofrequenza, distribuito dalla Gambetti, Fig. 3.2. Esso è costituito da una camera cilindrica in acciaio inox del volume di 5,5 litri ed è dotato di una pompa da vuoto rotativa a due stadi Pfeiffer e due flussimetri di massa che consentono l'ingresso di uno o due gas o di una miscela dei due nelle quantità desiderate. Nella parte superiore sono posti gli elettrodi (di tipo *dark-shield*) e il generatore da 200 W e 13,56 MHz. Si sono adoperate diverse condizioni operative per studiare l'effetto del tempo di reazione, della tipologia di gas (in particolare pressione parziale di O₂) e della potenza sull'ossidazione delle nanoparticelle. In particolare, si è scelto di manipolare i tre parametri di processo nel seguente modo:

- Tempo del trattamento: da 120 a 600 secondi
- Potenza del trattamento: da 70 a 120 W
- Pressione = $5 \cdot 10^{-4}$ bar
- Atmosfere: aria, aria/ossigeno e ossigeno.



Fig. 3.2 Vista frontale del reattore a plasma "Tucano Gambetti"

Il processo di trattamento al plasma consta di 4 fasi:

- 1) Fase di vuoto, in cui la camera raggiunge la pressione fissata.
- 2) Stabilizzazione del gas entrante, della durata di pochi secondi.
- 3) Reazione al plasma, in cui gli elettrodi generano la scarica che eccita il gas producendo il plasma freddo.
- 4) Fase di recupero della pressione (*venting*) nella quale il sistema, terminata la reazione, si riporta alla pressione atmosferica tramite una valvola micrometrica.

Trattamento con aria. Il trattamento con aria è stato eseguito garantendo l'ingresso di aria nella camera del reattore, mediante una valvola micrometrica, con una portata di 7,5 sccm. Il plasma presentava un colore viola intenso durante tutta la durata della prova, Fig 3.3a.

Trattamento con ossigeno in presenza iniziale di aria. Il trattamento con aria/ossigeno è stato eseguito impostando l'ingresso di ossigeno (portata= 7,5 sccm) in un sistema sottovuoto ($P_0= 5 \cdot 10^{-4}$ bar di aria). Il plasma presentava dapprima un colore viola intenso (sintomatico della presenza di azoto e quindi di aria) che è andato progressivamente schiarendosi fino a diventare bianco intenso (dovuto alla presenza di ossigeno puro), all'incirca dopo 90 secondi, Fig. 3.3b.

Trattamento con ossigeno puro. Per far sì che nella camera vi fosse un'atmosfera di ossigeno puro, sono state apportate alcune modifiche al reattore: la valvola posteriore, che preleva l'aria dall'ambiente esterno nella fase di *venting*, è stata allacciata a una bombola di ossigeno. In questa prova si è operato nel seguente modo:

- Si sono inserite le polveri nella camera del reattore.
- Si è portato il sistema alla pressione di $5 \cdot 10^{-4}$ bar.
- Si è fatto un *venting* di ossigeno per far sì che la camera contenesse solo O₂
- La fase di vuoto e quella di reazione sono state condotte in maniera analoga ai casi precedenti ma impedendo l'ingresso di altri gas.

- Nella fase di *venting*, infine, la valvola di sfiato è stata scollegata dalla bombola di ossigeno e il sistema si è riportato alla pressione atmosferica riempiendosi nuovamente di aria.

Questa volta il plasma presentava, fin dall'inizio, un colore bianco intenso che è rimasto tale durante tutta la durata della prova, Fig. 3.3c. Inaspettatamente, però, il sistema di controllo del reattore non è stato in grado di mantenere la pressione programmata e il sistema si è portato a pressioni più basse del previsto (10^{-4} bar).

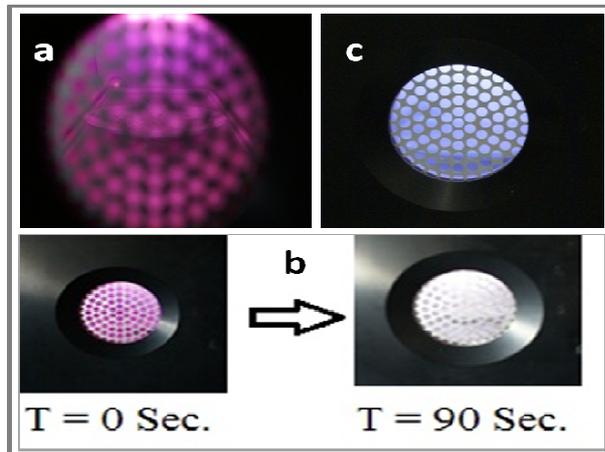


Fig.3.3 Immagine della camera del reattore al plasma, in esercizio, con un'atmosfera di aria (a), un'atmosfera di ossigeno in presenza iniziale di aria (b), un'atmosfera di O₂ puro.

Sui campioni CNT SA si è implementata un'analisi statistica di tipo Full factorial a due livelli per la selezione delle condizioni operative più interessanti da utilizzare poi per il trattamento dei CNT B2PC2 e per la realizzazione dei nanocompositi.

3.3 Preparazione dei nanocompositi

3.3.1 Lavorazione

Le miscele sono state preparate in un miscelatore discontinuo Brabender modello PLE 330, che dispone di una camera di miscelazione del volume di 50 cm³. Il controllo di temperatura avviene in due zone: nella parte posteriore e nella superficie frontale.

Durante la lavorazione viene misurata la coppia applicata sulle viti in rotazione, che consente di ottenere informazioni sulla viscosità del fuso e quindi su eventuali modifiche prodotte dalla lavorazione sul sistema (gelazione, ramificazione, degradazione, etc.). Tramite l'interfaccia collegabile ad un computer è possibile stilare grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del miscelatore e la temperatura del lavorato. I principali parametri da impostare sono la temperatura, il tempo e la velocità di miscelazione e il livello di riempimento della camera. Le miscele a matrice poliammidica sono state lavorate alla temperatura di 240 °C, la miscelazione di quelle a base di PC è avvenuta alla temperatura di 280 °C.

I materiali, premiscelati nelle quantità volute, sono stati caricati fino al totale riempimento della camera, ad una velocità dei rotori di circa 20 rpm e il tempo di carica non ha mai superato i 2-3 minuti. Caricato il materiale, la camera è stata chiusa e la velocità è stata portata a regime al valore di 64 rpm. Al raggiungimento di un valore costante del momento torcente, i rotori sono stati arrestati e il materiale è stato prelevato. Il materiale è stato utilizzato solo se prelevato entro due minuti dal termine della miscelazione, allo scopo di scongiurare il rischio di una termodegradazione del polimero.

3.3.2 Stampaggio a compressione e realizzazione dei provini

Il materiale estratto dal miscelatore è stato ridotto in granuli e sottoposto ad un'operazione di stampaggio a compressione, per mezzo di una pressa Carver, dotata di due piastre riscaldate alla temperatura desiderata (di norma superiore di 5-10 °C alla temperatura di lavorazione delle miscele) tra le quali è posto lo stampo (di apposita geometria) contenente il materiale. Per facilitare le operazioni di estrazione della piastrina si è provveduto all'applicazione di uno spray a base di teflon sulle pareti dello stampo stesso e all'interposizione di fogli di materiale antiaderente tra stampo e piastre, come illustrato in fig. 3.4. Il tempo di stampaggio, variabile in funzione della geometria dello stampo, mediamente si aggira attorno ai 2-3 minuti.

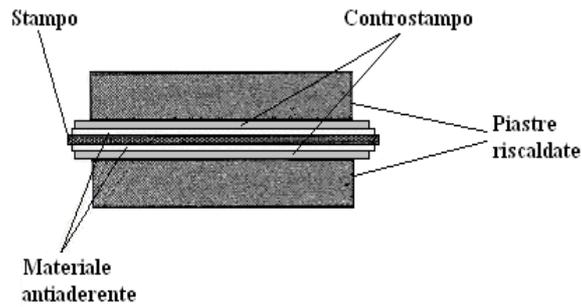


Fig. 3.4 Schema della pressa da laboratorio Carver

3.3.3 Filatura dei nanocompositi a base poliammidica

Le fibre di nanocomposito sono state preparate mediante filatura da fuso in un viscosimetro a capillare CEAST Rheoscope 1000 (Fig. 3.5). Il fuso polimerico viene spinto da un pistone verso un capillare, e in uscita viene avvolto in una bobina tramite una puleggia. Durante lo stiro non isoterma il polimero solidifica e le macromolecole si orientano lungo la direzione del flusso.

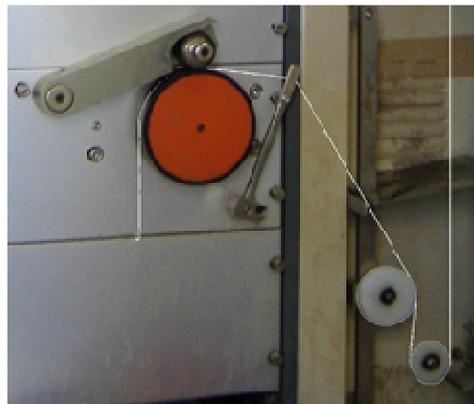


Fig. 3.5 Ceast Rheoscope 1000

L'operazione è stata eseguita a 240 °C a diverse velocità del pistone per ottenere dati sulla reologia del nanocomposito, e a 5 mm/min e 10 rpm per ottenere fibre di nanocomposito a diametro costante per le prove meccaniche.

3.4 Caratterizzazione dei CNT

3.4.1 Test di dispersione

Una misura indiretta e qualitativa del carattere idrofilico dei nanotubi trattati è fornita dalla capacità che tali particelle possiedono di disperdersi in soluzione acquosa. CNT SA tal quali e trattati al plasma in aria e ossigeno sono stati dispersi in acqua distillata (0.5 g/l) e posti a sonicazione per 15 minuti. La stabilità delle dispersioni è stata analizzata per venti giorni.

3.4.2 Analisi spettroscopiche: FT-IR, Raman e XPS

3.4.2.1 L'analisi FT-IR

L'analisi FT-IR è stata condotta su CNT tal quali, A-f-CNT e O-f-CNT.

1 mg di CNT è stato disperso assieme a 99 mg di KBr in un mortaio; la polvere è stata introdotta all'interno di una pastigliatrice e pressata. Le pastiglie così ricavate sono state analizzate mediante uno spettrofotometro Perkin-Elmer FT-IR/NIR Spectrum, gli spettri sono stati registrati nell'intervallo $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

3.4.2.2 L'analisi Raman

L'acquisizione degli spettri Raman è stata effettuata con uno spettrofotometro micro Raman Bruker SENTERRA a temperatura ambiente ed eccitazione nella banda del visibile.

La rivelazione degli spettri Raman necessita di un apparato sperimentale in cui siano presenti

- una sorgente eccitatrice
- un apparato di focalizzazione sul campione
- un sistema per la raccolta del segnale diffuso
- un sistema di filtraggio della riga Rayleigh
- un apparato dispersivo (spettrografo)
- un rivelatore

La sorgente di eccitazione del campione è costituita da un laser a diodo di frequenza $\nu_0 = 532\text{ nm}$ che lavora alla massima potenza di 20 mW.

Lo spettrometro è collegato ad un computer; un *software* permette di coordinare le varie fasi di misura e di impostare e variare i diversi parametri per l'acquisizione degli spettri.

Nella spettroscopia Raman, la scelta del laser come sorgente eccitatrice è dovuta alle caratteristiche del fascio laser quali monocromaticità, direzionalità, alta brillantezza e polarizzazione; il diametro molto piccolo del fascio (1-2 mm) permette inoltre di focalizzare il flusso luminoso al limite di diffrazione (nel micro-Raman $\approx 2\mu\text{m}$).

Nella scelta dell'energia di eccitazione bisogna tener conto di alcuni fattori: l'intensità delle bande Raman varia con la quarta potenza della frequenza eccitatrice ed il limite di diffrazione dello spot laser dipende dalla lunghezza d'onda della luce eccitatrice. Nella scelta della radiazione eccitatrice è quindi vantaggioso l'utilizzo di alte frequenze. L'unico inconveniente è che, alle alte frequenze, l'energia dei fotoni può essere tale da eccitare i livelli elettronici dando luogo ad una fluorescenza che potrebbe mascherare l'effetto Raman.

Da qui la scelta della lunghezza d'onda eccitatrice di 532 nm che risulta efficace per l'acquisizione degli spettri.

La funzione principale del sistema ottico è di assicurare condizioni ottimali per l'illuminazione del campione e di focalizzare la radiazione diffusa sulla fenditura di ingresso dello spettrografo.

La spettroscopia micro-Raman utilizza un microscopio per focalizzare la radiazione proveniente dal laser sul campione e raccoglierne la luce diffusa.

Lo spettrometro utilizzato in laboratorio monta un microscopio ottico Olympus BX51 dotato di due obiettivi (20x e 50x).

E' possibile osservare il campione direttamente attraverso l'oculare o tramite una telecamera; quest'ultima consente inoltre di focalizzare il fascio laser sul punto desiderato.

La possibilità di eccitare molecole con un fascio laser attraverso un microscopio permette di analizzare porzioni di campione molto piccole, raggiungendo risoluzioni laterali spaziali dell'ordine del micrometro.

L'apparecchiatura dispone inoltre di un sistema di apertura ibrido costituito da una stringa di fori (*pinhole*) e fenditure (*slit*) che consentono di settare le misure in modalità confocale o non confocale.

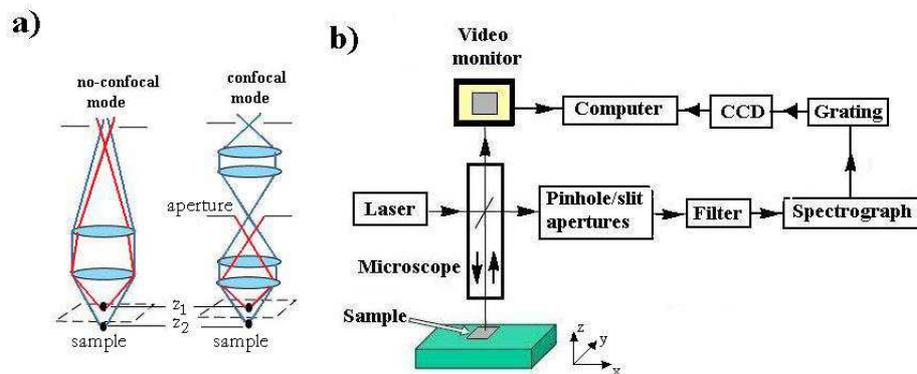


Fig. 3.6 Schematizzazione della differenza tra ottica confocale e non confocale (a) , schematizzazione dello spettrofotometro μ -Raman Bruker-Senterra (b) [1].

In particolare, possono essere selezionate differenti aperture di *pinhole* (25 e 50 μm) quando si lavora in modalità confocale e aperture di feritoia di 25x1000 e 50x1000 μm nella modalità non confocale. In Fig. 3.6 (a) è illustrata la differenza tra microscopia confocale e tradizionale (non confocale). Nella modalità non confocale, figura a sinistra, la radiazione è messa a fuoco con l'obiettivo del microscopio sulla regione desiderata del campione. Le radiazioni luminose diffuse da due punti a differente profondità del campione sono indicate con z_1 (rosso) e z_2 (blu). Se entrambi i punti sono all'interno del volume messo a fuoco, lo spettro risultante sarà la media degli spettri di tutti i punti tra z_1 e z_2 . Nella modalità confocale, illustrazione a destra, è posta un'apertura in un piano di immagine remoto per ridurre la profondità di campo. Nell'esempio riportato, l'apertura blocca la luce Raman scatterata da z_2 e così facendo lo spettro acquisito è relativo solo al punto z_1 . Più in generale, il sistema spettrofotometrico registra solo le radiazioni Raman a fuoco e sull'asse e blocca quelle fuori fuoco e fuori asse. Il risultato è che la tecnica confocale consente di restringere la profondità di campo a una regione più piccola di

quella che si ottiene con metodi tradizionali e permette di stilare il profilo di profondità di un campione acquisendo successivamente spettri alla stessa posizione (nel piano xy) ma a diversa profondità (altezza z) [1].

Uno schema semplificato dello spettrofotometro utilizzato in questo lavoro di tesi è riportato nella Fig. 3.6 (b). il raggio laser colpisce il campione, la cui posizione può essere controllata manualmente lungo le direzioni x e y ruotando le manopole corrispondenti con *step* di $100\ \mu\text{m}$, mentre i movimenti lungo l'asse z sono resi possibili da due manopole per l'aggiustamento del fuoco (*step* di $0.1\ \mu\text{m}$). una testata trinoculare standard consente di vedere il campione o sul monitor o attraverso il binocolo. La luce diffusa dal campione, in geometria a retrodiffusione, passa attraverso l'obiettivo del microscopio, che mette a fuoco la luce sui *pinhole* (confocale) o sulle aperture di feritoia (non confocale). La focalizzazione della luce sul campione e la raccolta del segnale diffuso avvengono tramite un sistema ottico.

Il segnale diffuso viene disperso attraverso uno spettrografo ed inviato ad un rivelatore costituito da un dispositivo ad accoppiamento di carica CCD (*charge couple device*), raffreddato termoelettricamente e mantenuto alla temperatura costante di $-50\ ^\circ\text{C}$.

La radiazione diffusa dal campione, sebbene separata per dispersione dalle componenti anelastiche, necessita, comunque, di una severa azione di reiezione dell'eccitazione in quanto l'intensità delle risonanze Raman risultano di circa sei ordini di grandezza meno intense della riga Rayleigh. L'apparecchiatura dispone, infatti, di un filtro ottico ND.

È possibile scegliere tra due risoluzioni spettrali: $3\text{-}5\ \text{cm}^{-1}$ (alta risoluzione, HR) e $9\text{-}15\ \text{cm}^{-1}$ (bassa risoluzione, LR).

In quest'ultimo caso, può essere selezionato solo il *range* spettrale che va dai 40 ai $4000\ \text{cm}^{-1}$ (l'intero spettro dello spettrometro). Nel caso di HR possono essere selezionati tre diversi intervalli spettrali che combinati assieme coprono quasi per intero lo spettro fino a $4000\ \text{cm}^{-1}$.

I parametri scelti in questo lavoro di tesi per l'acquisizione degli spettri Raman dei CNT sono: obiettivo 20x, apertura di feritoia $50\times 1000\ \mu\text{m}$, risoluzione spettrale 9-15

cm^{-1} , range 40-4000 cm^{-1} e potenza di 20 mW. Il tempo di integrazione del CCD è stato scelto opportunamente di volta in volta.

3.4.2.2 L'analisi XPS

Gli spettri XPS sono stati registrati mediante uno strumento Perkin-Elmer PHI 5600, che utilizza una sorgente Al standard a una potenza di 300 W e una tensione di circa 15 kV. La pressione durante le misure è stata intorno ai $3-4 \times 10^{-9}$ mbar.

Uno schema semplificato a blocchi dello spettrometro è riportato in fig. 3.7.

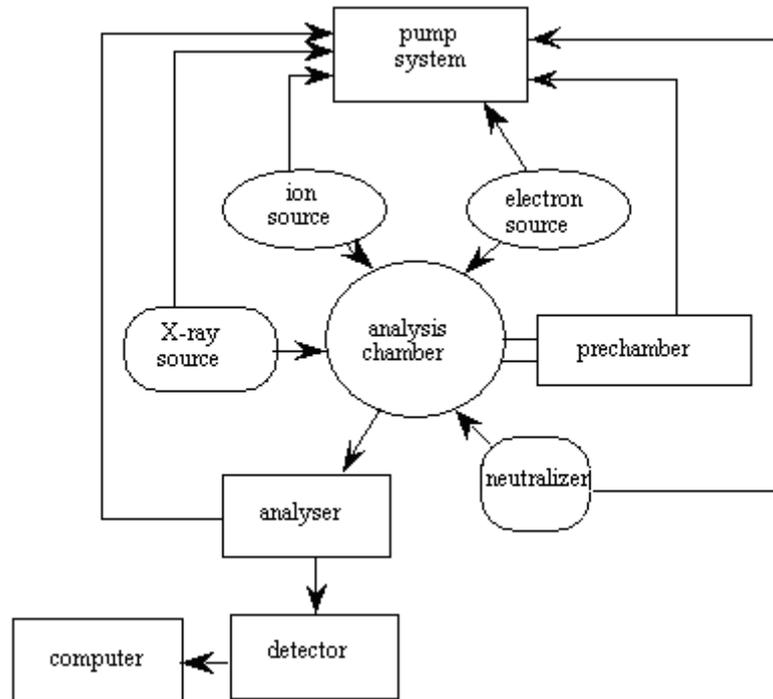


Fig. 3.7 Schematizzazione dello spettrometro Perkin Elmer Φ 5600ci Multi Technique System.

Il meccanismo di funzionamento di uno spettrometro fotoelettronico è sintetizzabile nel seguente modo: la sorgente di ionizzazione (ossia la sorgente di radiazione X) viene utilizzata per irradiare il campione. A causa di questo processo di ionizzazione, il campione emette elettroni che, attraverso un'opportuna fenditura, raggiungono un analizzatore elettrostatico di energie cinetiche. I fotoelettroni selezionati dall'analizzatore vengono introdotti, tramite un'altra fenditura, nel rivelatore ove sono trasformati in segnale elettrico amplificato e rilevato mediante un software. Tutto il sistema si trova in regime di ultra alto vuoto (10^{-9} Pa).

L'esigenza di operare in condizioni di vuoto elevato sono dettate sostanzialmente da due ragioni in particolare: minimizzare i fenomeni di collisione degli elettroni emessi dal campione con molecole di gas (scongiurare la perdita di elettroni e dunque di sensibilità) ed evitare la contaminazione superficiale (in regime di altissimo vuoto, i tempi necessari per l'accumulo di contaminanti sono molto più elevati dei tempi sperimentali di acquisizione del segnale fotoelettronico) [2-3].

Lo strumento dispone di una sorgente di raggi X, costituita da anodi di Mg e Al, una camera per il campione, un rivelatore (analizzatore emisferico), una sorgente di ioni per lo *sputtering* e un sistema di pompaggio.

Lo spettrometro è stato calibrato assumendo la *binding energy* (BE) del picco Au 4f_{7/2} 84.0 eV rispetto al Livello di Fermi.

Gli spettri estesi (survey) sono stati registrati in un intervallo di energia pari a 0-1350 eV, 0.025 s.step⁻¹ (tempo di acquisizione per ogni canale). Gli spettri di dettaglio in alta risoluzione sono stati acquisiti per le singole regioni con i seguenti parametri: 11.75 eV pass energy, 0.2 eV step, 0.1 s.step⁻¹; quelli in altissima risoluzione con i seguenti parametri: 5.75 eV pass energy, 0.05 eV step, 0.2 s.step⁻¹. La deviazione standard per i valori di BE degli spettri XPS è stata determinata, mediante misure su rame, essere pari a 0.05 eV. La percentuale atomica è stata calcolata mediante i fattori di sensibilità PHI dopo sottrazione del fondo (tipo Shirley). Il *fitting* dei dati sperimentali è stato eseguito mediante funzioni di Voight [4-5].

3.4.3 Analisi morfologica

Le micrografie TEM sono state acquisite con un microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) JEM-2100 (JEOL, Japan) ad una tensione acceleratrice pari a 200 kV. Ciascun campione è stato disperso in 2 ml di 2-isopropanolo e sonicato per 5'. Una goccia di ciascuna soluzione è stata depositata su una griglia di nichel da 300 mesh "holey carbon coated".

L'analisi SEM è stata condotta tramite un microscopio a scansione elettronica (SEM) FEI Quanta 200 ESEM. Le particelle sono state deposte su dischetti adesivi di carbonio.

3.5 Caratterizzazione meccanica, termomeccanica e dinamico-meccanica dei nanocompositi

La caratterizzazione meccanica dei biocompositi è stata determinata mediante tre tipi di prove:

- Prove di trazione, dalle quali sono stati misurati **modulo elastico**, **sforzo** ed **allungamento a rottura**;
- Prove di impatto, dalle quali si è rilevata la **resilienza**;
- Prove di resistenza termomeccanica, nell'ambito delle quali si è misurato un indice di distorsione termica, denominato HDT.
- Analisi termo-dinamico-meccanica (DMTA) eseguita con test di flessione in modalità *single-cantilever*, dai quali sono state derivate due grandezze fondamentali: il **modulo conservativo** E' e il **fattore di perdita** denominato $\tan \delta$, che forniscono rispettivamente informazioni sulla componente elastica del materiale (componente reale del modulo complesso E^*) e sul rapporto fra l'energia dissipata e l'energia potenziale massima conservata per ogni ciclo. [6]

3.5.1 Prove di trazione

Le prove di trazione sono state condotte su

- provini di forma prismatica a sezione rettangolare, aventi lunghezza di 90 mm, larghezza di 10 mm e spessore variabile da 0.3 a 0,5 mm (ASTM D882);
- fibre di diametro compreso tra 50 e 60 μm , ottenute mediante filatura a velocità costante.

In ambedue i casi, il tratto utile, pari alla distanza iniziale dei morsetti della macchina (un dinamometro Instron 3365), misurava 30 mm.

I test sono stati condotti con una velocità iniziale della traversa di 1 mm/min per i primi due millimetri, in modo da avere una misura più precisa del modulo e, successivamente, una velocità di 100 mm/min fino alla rottura del provino, per ottenere i dati su sforzo e deformazione a rottura.

Su ogni materiale sono state condotte non meno di 10-15 prove, al fine di garantire un'adeguata riproducibilità.

3.5.2 Prove di impatto

Le prove ad impatto sono state effettuate per mezzo di una apparecchiatura CEAST mod.6545/000, dotata di un pendolo universale digitale.

I provini sono stati fustellati in modo tale da avere dimensioni 12,7 mm x 70 mm x 3 mm ed intagliati in mezzeria per mezzo di una fresa manuale (mod. 6530/000, CEAST ITALIA) in conformità alla norma ASTM D256. Su ogni tipo di materiale sono state condotte almeno 10 prove, al fine di ottenere un'adeguata riproducibilità.

3.5.3 HDT

La determinazione della HDT è stata condotta con l'ausilio di un'apparecchiatura CEAST ITALIA mod. 6505/000 su provini aventi dimensioni 120 mm x 15 mm x 3 mm, in conformità con la norma ASTM D 2990-77.

3.5.4 DMTA

L'analisi dinamico-termo-meccanica (DMTA) è un efficace strumento di indagine che ci consente di valutare la risposta meccanica di un materiale viscoelastico sottoposto a una deformazione sinusoidale. In particolare questa tecnica consente di misurare proprietà intrinseche del materiale, quali l'andamento del modulo di rigidità in funzione della temperatura, la temperatura di transizione vetrosa e le temperature corrispondenti ad altri movimenti molecolari risultanti da una mobilità a livello locale di piccole entità di gruppi molecolari specifici. Il principio per analizzare le misure si basa sul fatto che quando un polimero viene sottoposto ad analisi dinamico-meccanica, in corrispondenza dell'attivazione di ogni fenomeno di rilassamento, legato ad uno specifico moto molecolare, vi è dissipazione di energia meccanica. Il modulo dissipativo E'' e la $\tan \delta$ mostrano un massimo, mentre il modulo conservativo elastico E' subisce una variazione a scalino più o meno brusca.

In questo lavoro di tesi l'analisi termo-dinamico-meccanica è stata effettuata con l'ausilio di un DMTA V RHEOMETRIC SCIENTIFIC, illustrato in Fig. 3.8 a. Si è scelto di sottoporre i nanocompositi a matrice PC a test dinamici di flessione in modalità *single cantilever*. Il provino (spesso 4 mm, lungo 35 mm, largo 8 mm) è stato montato sui due morsetti della macchina di prova, vedi fig. 3.8 b, sottoposto ad un lieve precarico di trazione e chiuso all'interno della camera termostata in flusso di azoto che isola termicamente il sistema dall'ambiente esterno. Il test è stato eseguito con modalità *Temperature sweep* in un intervallo di temperatura compreso fra 50°C e 200°C con una velocità di riscaldamento di 5 °C/min. L'ampiezza massima della deformazione che è stata applicata al provino è dello 0.1%, la frequenza è stata settata ad 1 Hz (6.28 rad/s). L'andamento del modulo conservativo E' e del fattore di perdita $\tan \delta$ sono stati riportati in un grafico in funzione della temperatura.

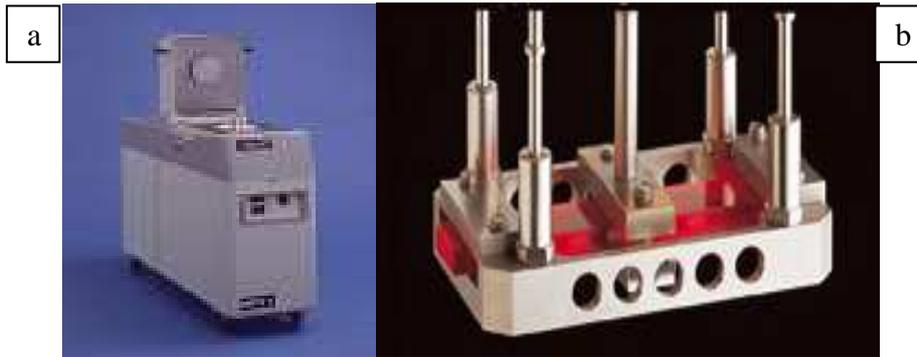


Fig. 3.8 L'apparecchiatura DMTA V utilizzata in questo lavoro (a), portacampione per la modalità di prova *single cantilever* (b).

3.6 Analisi morfologica

L'analisi morfologica dei nanocompositi a base di PA 6 è stata eseguita tramite un microscopio a scansione elettronica (SEM) FEI Quanta 200 ESEM. I campioni ricavati sono stati ottenuti mediante frattura fragile delle fibre in azoto liquido e successivamente resi conduttivi tramite doratura. I nanocompositi a base di PC sono stati analizzati mediante microscopio a scansione elettronica (SEM) ZEISS EVO. Si sono eseguite anche analisi direttamente sulle superfici di frattura di campioni di fibre e laminati sottoposti precedentemente a test di trazione.

Laminati a base di PC e fibre a base di PA 6 sono stati anche sottoposti ad analisi TEM. Le fibre (PA6 – CNT) sono state immerse in resina epossidica e, dopo la solidificazione, sono state tagliate con un Ultra-Cryo-Microtomo in *slice* di 100 nm di spessore. I campioni di nanocompositi laminati (PC – CNT) sono stati tagliati, invece, in *slice* di 150 nm di spessore. Sia nel caso delle fibre che dei laminati, le *slice* sono state trasferite in griglie “*lacey carbon*” da 3 mm di rame e analizzate con un microscopio elettronico a trasmissione (JEOL 2100) operante a 200 KV.

3.7 Proprietà elettriche

Lo scopo della caratterizzazione elettrica è osservare il comportamento dei compositi contenenti nanotubi di carbonio, quando sono sottoposti a sollecitazioni di tipo elettrico in modo da poter valutare le loro proprietà di conduzione.

La relazione fisica tra differenza di potenziale, corrente e resistenza elettrica è definita dalla Legge di Ohm, che indica la relazione di proporzionalità che esiste tra la differenza di potenziale elettrico ΔV [Volt] e la corrente elettrica I [Ampere], data dal valore della resistenza elettrica R [Ω]:

$$\Delta V = R * I$$

Poiché la resistenza è funzione della geometria del campione è necessaria la determinazione di una proprietà fisica che la esprima unicamente come proprietà del materiale. Questa grandezza è la resistività elettrica ρ [Ω m], legata in maniera

proporzionale alla resistenza dal rapporto tra la lunghezza del provino L [m] e la sua sezione S [m²]:

$$R = \rho (L/S)$$

Per la realizzazione delle prove elettriche è stato utilizzato un multimetro modello KEITHLEY 2612. La particolare cella utilizzata, mostrata in fig. 3.9, è composta da quattro punte collegate al multimetro attraverso dei morsetti.



Fig. 3.9 Cella quadripolare utilizzata per i test di conducibilità

Bibliografia del capitolo 3

- [1] Vaccaro, G., *Structural Modication Processes in Bulk and Nano-sized Amorphous SiO₂ Systems*, PhD Thesis (2012)
- [2] Hertz, H., *Ann. Physik*, **1887**, 31, 983
- [3] Einstein, A., *Ann. Physik*, **1905**, 17,132
- [4] C.S. Fadley in *Electron Spectroscopy: theory, techniques and Applications* vol 2, C.R. Brundle and A.D. Baker Eds, Academic Press **1978** Chapter 1;
- [5] Shirley, D. A.; *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 4709
- [6] Murayama, T. *Dynamical Mechanical Alalysis of Polymeric Material;* Elesevier: Amsterdam, 1978

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Le nanoparticelle

La funzionalizzazione dei CNT è stata ottimizzata assumendo come modello una tipologia di CNT relativamente economica (denominata CNT SA) e l'individuazione dell'optimum operativo ha influenzato i criteri di scelta da seguire per la realizzazione di nanocompositi a base di CNT B2PC2 sintetizzati *ad hoc* dal Politecnico di Milano nell'ambito di una collaborazione per la realizzazione di materiali avanzati a matrice polimerica.

4.1.1 Test di dispersione

La stabilità della dispersione dei CNT in un solvente polare fornisce un'informazione qualitativa sull'idrofilicità delle nanoparticelle ed è un fattore-chiave nell'ottenimento di una dispersione uniforme della carica nanometrica all'interno di matrici polimeriche polari.

La fig. 4.1 mostra le dispersioni in acqua di CNT SA tal quali, trattati al plasma in aria (A-f-CNT SA) e ossigeno (O-f-CNT SA) 2 ore dopo la sonicazione e 20 giorni dopo. I risultati evidenziano come i CNT tal quali abbiano una scarsa stabilità in acqua e sedimentino poco dopo la sonicazione.

Una tendenza opposta è invece esibita dai CNT funzionalizzati, a prescindere dal tipo di gas utilizzato per il trattamento al plasma. Come già emerso in altri lavori [1], questo fenomeno è presumibilmente dovuto alla formazione di terminazioni idrofiliche (-COOH, -OH) che, presenti in forma dissociata, stabilizzerebbero i nanotubi mediante un meccanismo elettrostatico, prevenendo (come nel caso degli O-f-CNT) o limitando (A-f-CNT) la formazione di aggregati.

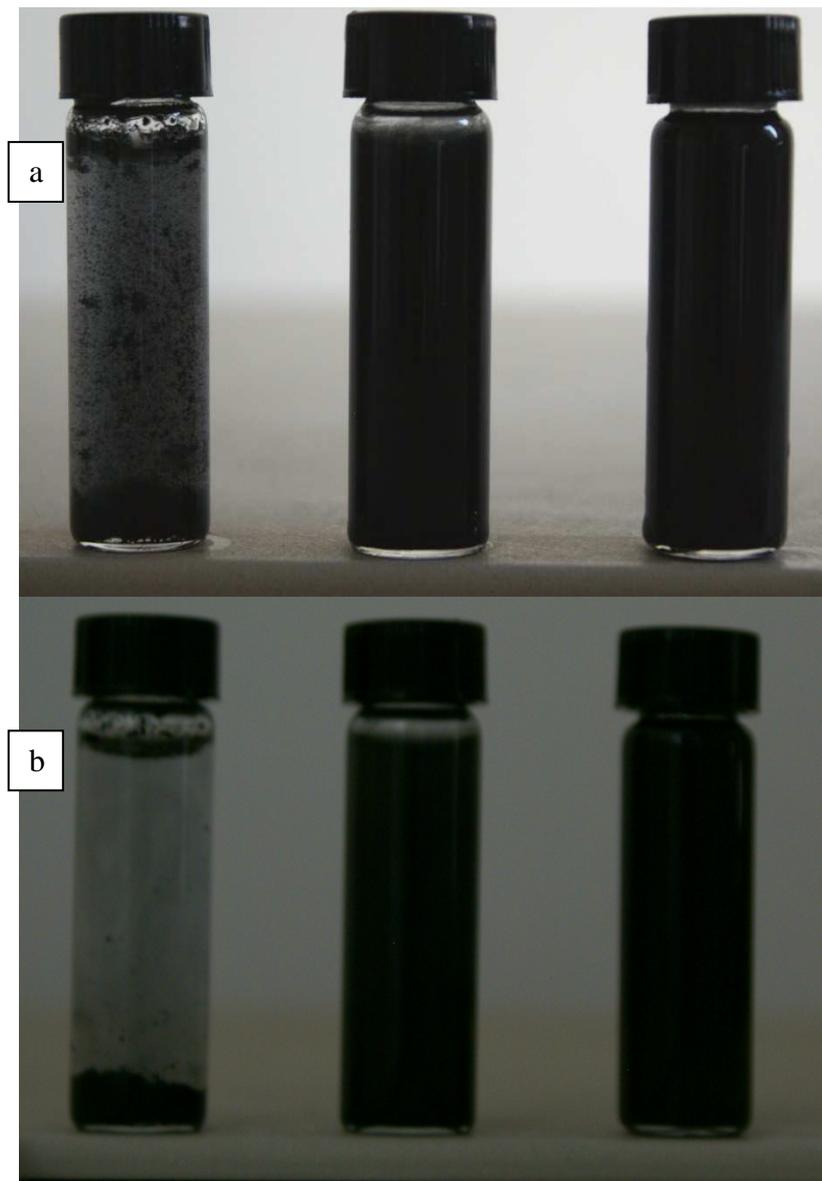


Fig. 4.1 Stabilità delle dispersioni in acqua di CNT SA, A-f-CNT SA, O-f-CNT SA dopo 2 ore (a) e dopo 20 giorni (b)

Risultati e discussione

La Fig. 4.2 illustra le micrografie TEM delle dispersioni di CNT SA tal quali, A-f-CNT SA e O-f-CNT SA in 2-isopropanolo.

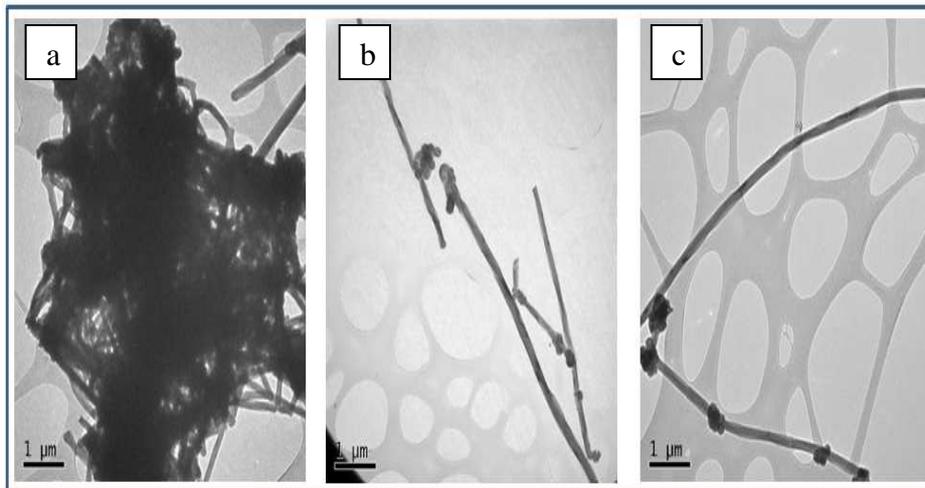


Fig. 4.2 Micografie TEM delle dispersioni di CNT SA tal quali, A-f-CNT SA e O-f-CNT SA in 2-isopropanolo.

I CNT tal quali (Fig. 4.2 a) sono evidentemente aggregati in *bundle*, ciascun CNT ha un diametro variabile tra 200 e 400 nm e una lunghezza di circa 1-10 μm .

A-f-CNT, Fig. 4.2 b, e O-f-CNT, Fig. 4.2 c, hanno sostanzialmente le stesse dimensioni, e una morfologia superficiale simile ai nanotubi tal quali, confermando quindi che il trattamento al plasma non danneggia la struttura dei CNT.

Ad ogni modo, si registra la presenza di pochi aggregati nel caso di A-f-CNT (fig. 4.2 b) ed è stato addirittura possibile ravvisare la presenza di parecchi nanotubi isolate nel caso di O-f-CNT.

Ancora una volta, si suppone che la stabilizzazione delle sospensioni colloidali sia da attribuire alla presenza di gruppi funzionali ossigenati [1-3].

4.1.2 Analisi spettroscopica

Nella fig. 4.3 sono riportati gli spettri FT-IR di CNT tal quali (a) A-f-CNT (b) e O-f-CNT (c) trattati a 120 W per 10 minuti. In accordo con la letteratura scientifica, gli spettri dei CNT hanno esibito una cattiva linea di base. Gli spettri relativi ai CNT funzionalizzati presentano regioni variegata nell'intervallo tra i 1500 e i 1750 cm^{-1}

(tipico dei carbonili e dei carbossili) ma le bande di assorbimento sono poco definite e gli spettri si rivelano di difficile interpretazione. Ciononostante, la banda a 1580 cm^{-1} (attribuita al modo fononico IR-attivo dei nanotubi [3-6]) è presente in tutt'e tre i campioni. I campioni funzionalizzati hanno fatto emergere alcune sostanziali differenze rispetto ai CNT tal quali. In particolare, nel range $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, è possibile osservare un segnale diverso rispetto allo spettro dei CNT tal quali. In accordo con precedenti lavori [16], questa banda spanciata potrebbe essere attribuita alla formazione di carbossilati e carbonili. Le due bande a 1600 cm^{-1} (C=O) e 1100 cm^{-1} (C—O), corrispondono allo *stretching* degli acidi carbossilici (-COOH). La banda spanciata localizzata a 3500 cm^{-1} può essere attribuita, invece, al *bending* degli ossidrili [3-4].

Tuttavia, dall'analisi FTIR non può essere tratta alcuna conclusione in merito al grado di funzionalizzazione dei campioni e tale tecnica non si rivela particolarmente adeguata per l'investigazione dei sistemi in oggetto.

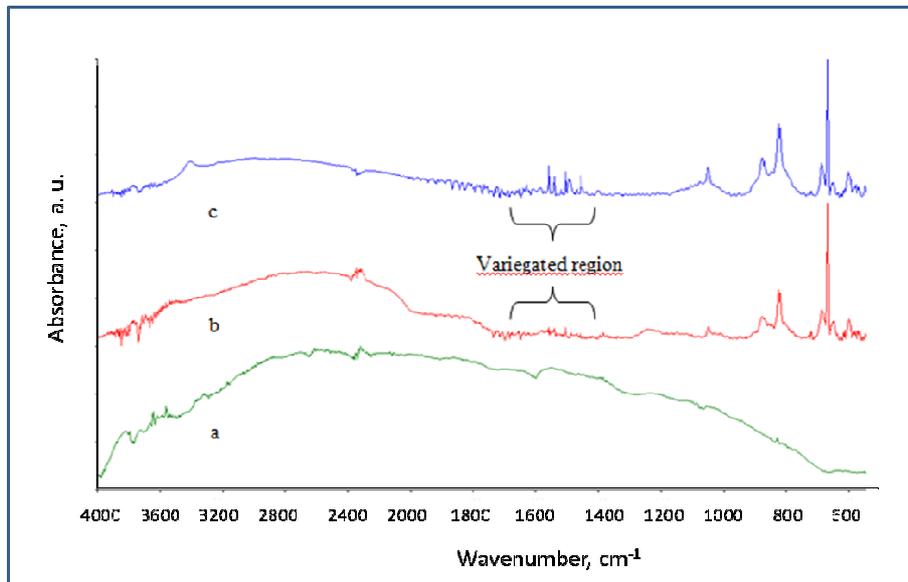


Fig. 4.3 Spettri FT-IR di CNT tal quali (a), A-f-CNT (b), O-f-CNT (c)

In Fig. 4.4 sono riportati gli spettri Raman di CNT, A-f-CNT and O-f-CNT, normalizzati rispetto all'ampiezza della banda G. In tutti e tre i campioni è possibile

Risultati e discussione

ravvisare bande localizzate a 1339, 1569, 2680 and 3220 cm^{-1} , in ottimo accordo con le strutture tipicamente associate, rispettivamente, alle bande D, G, G' e 2G, [5-6]. È bene notare come gli spettri siano, per numeri d'onda maggiori di 2300 cm^{-1} , praticamente coincidenti, a dispetto dei trattamenti subiti dai campioni esaminati. In altre parole, la normalizzazione dei differenti spettri potrebbe essere effettuata indistintamente usando come riferimento la banda G' o quella 2G in luogo della banda G. Ciò conferisce, naturalmente, alta riproducibilità a questo tipo di misura.

Degno di particolare attenzione è il rapporto tra le ampiezze delle bande D e G (IG/ID). Tale rapporto, infatti, può essere connesso al grado di funzionalizzazione dei CNT perché tiene conto del diverso modo vibrazionale degli atomi di carbonio ove siano presenti dei difetti introdotti durante i trattamenti di funzionalizzazione (ossigeno o eteroatomi che perturbano la struttura sp^2 di memoria grafenica dei CNT), [5-6]. In particolare, la banda G è associata allo stretching del legame C-C nei materiali grafenici (ibridizzati sp^2) mentre la banda D è associata ai fononi localizzati agli estremi della zona di Brillouin (disordine nei cristalli sp^2 dei materiali grafenici). Da un confronto degli spettri di CNT tal quali e funzionalizzati, emerge in maniera netta (Fig. 4.4) che il rapporto ID/IG cresce sensibilmente dopo la funzionalizzazione. In particolare, ID/IG per il campione O-f-CNT è notevolmente maggiore di quello misurato nei CNT tal quali. In Fig. 4.5 è riportato l'andamento del rapporto ID/IG in funzione della potenza per campioni trattati con diverso tipo di gas. Tale parametro cresce in maniera monotona per gli O-f-CNT, mentre presenta un massimo a 100 W nel caso di A-f-CNT.

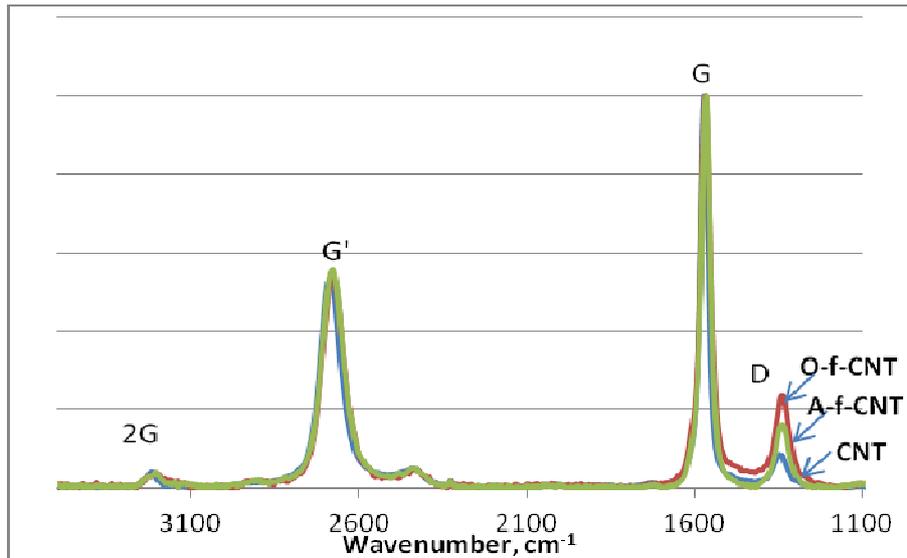


Fig. 4.4 Spettri Raman di CNT, A-f-CNT e O-f-CNT (120 W, 10 min)

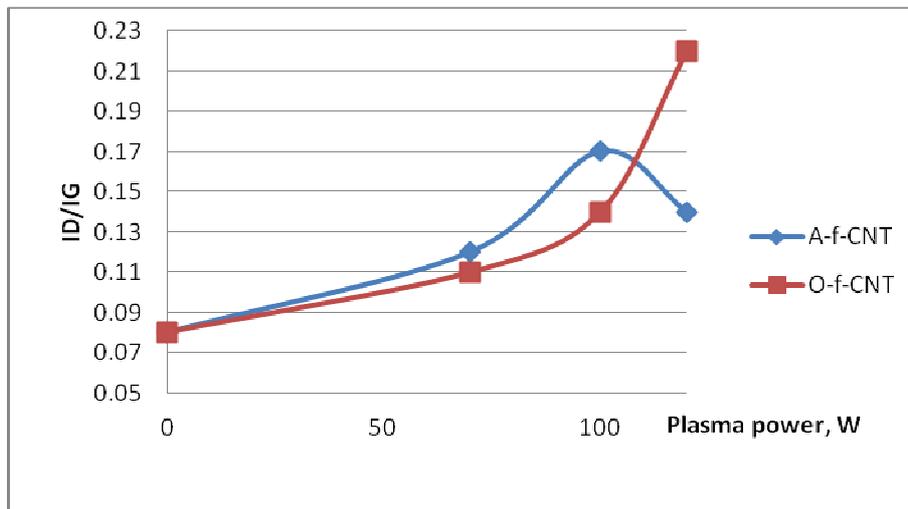


Fig. 4.5 Andamento di ID/IG in funzione di P per A-f-CNT e O-f-CNT.

Una spiegazione di questo differente comportamento della funzione ID/IG potrebbe risiedere nel meccanismo di modifica che viene impartito sui CNT durante il trattamento al plasma. È ben noto in letteratura [5-6], e riassunto nello schema di Fig. 4.6, che durante il processo di plasma avvengono due fenomeni che hanno un impatto antitetico sul valore ID/IG: (i) la formazione di gruppi ossigenati, (ii) la

Risultati e discussione

rimozione di gruppi ossigenati che vengono gassificate sotto forma di CO e CO₂ (che rappresenta l'ultimo stadio dell'ossidazione del C). La conversione del carbonio sp² in sp³ dovuto all'innesto di terminazioni ossigenate sulle pareti dei CNT comporta un incremento del rapporto ID/IG; d'altro canto, la gassificazione del carbonio amorfo e, generalmente, delle pareti esterne dei CNT causa un decremento del sopracitato rapporto [5-6].

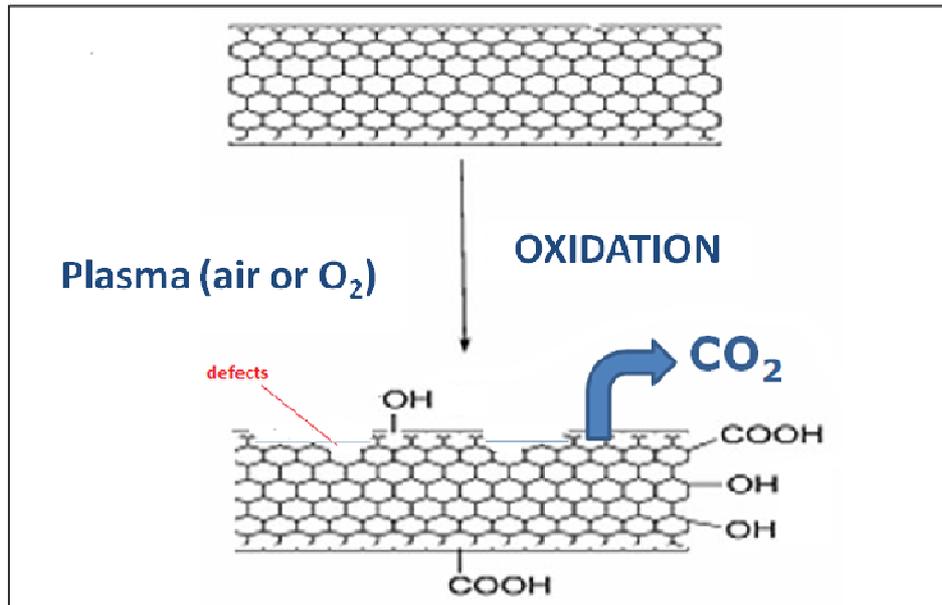


Fig. 4.6 Possibile meccanismo di modifica mediante plasma: *grafting* di gruppi ossigenati e ablazione di prodotti carboniosi (convertiti a CO₂)

Nel caso dei campioni A-f-CNT, si potrebbe supporre che, al di sotto dei 100 W, la cinetica di formazione delle funzioni ossigenate (strettamente connesse ai difetti) sia più rapida di quella dell'ablazione superficiale. Diversamente, quando il mezzo di reazione è l'ossigeno, i campioni denominati O-f-CNT mostrano un aumento monotono di ID/IG in tutto l'intervallo di potenza investigato. In questo caso, pertanto, è lecito supporre che la cinetica di formazione dei difetti sui quali avviene il *grafting* di gruppi -OH, -COOH e C=O sia più rapida di quella associata alla rimozione degli strati esterni dei CNT. La morfologia delle punte, ispezionata

tramite TEM e riportata nella fig. 4.7a-d, mette in evidenza come effettivamente al trattamento con plasma segue un'ablazione degli strati più esterni dei CNT. L'immagine in dettaglio nella fig. 4.7d mette in luce fenomeni di erosione, specie se confrontata con la morfologia dei CNT SA non trattati, in cui è evidente la presenza di un agglomerato, presumibilmente una particella di catalizzatore incapsulata all'interno o un ripiegamento di strutture carboniose. Dopo il trattamento si assiste a una levigazione della superficie oltre che ad un assottigliamento, evidenziato anche nelle micrografie TEM di fig. 4.8 a-b, in cui è possibile notare la differenza di diametro in alta risoluzione di NT con dimensioni molto diverse, nella prima micrografia un quarto della testa di un grande nanotubo non funzionalizzato dove si può apprezzare lo spessore di tutte le pareti (~ 50 nm); nella seconda la testa chiusa di un piccolo O-f-CNT a 13 pareti. Anche le micrografie SEM, riportate in fig. 4.8 c-d, confermano un sostanziale assottigliamento dei nanotubi in seguito all'azione del plasma ma anche una distribuzione molto elevata di diametri tra i CNT SA che non consente di poter attestare con certezza che vi sia una netta diminuzione di diametro e quindi di ablazione in seguito al trattamento.

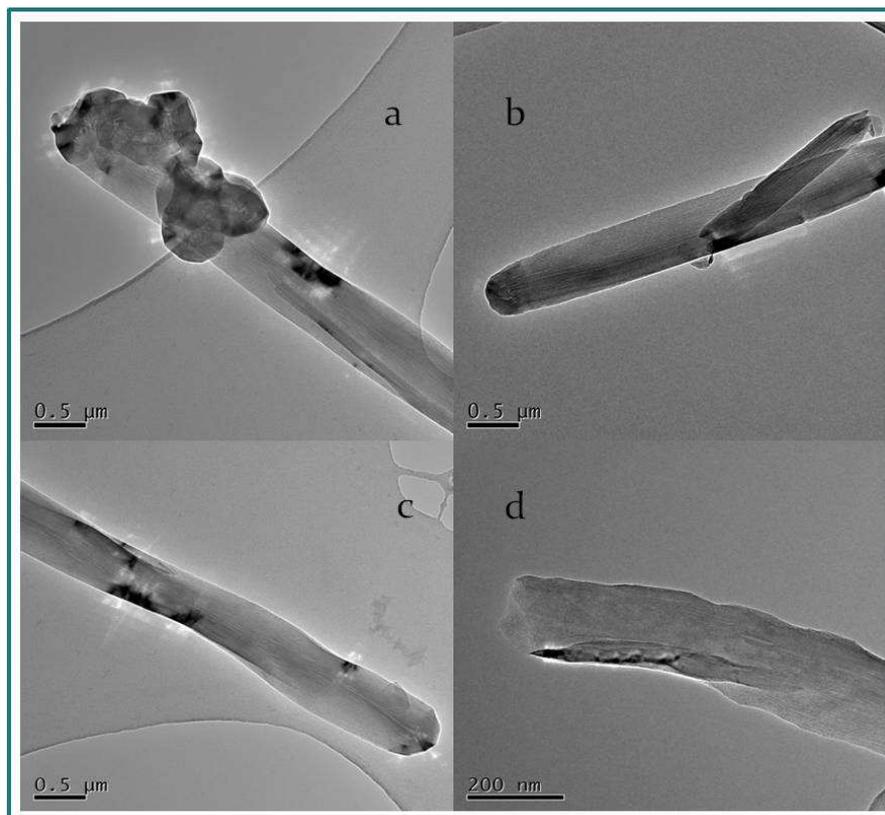


Figura 4.7- Micrografie TEM delle punte dei CNT SA tal quali (a), A-f-CNT (b) e due casi di O-f-CNT a due diversi ingrandimenti (c-d).

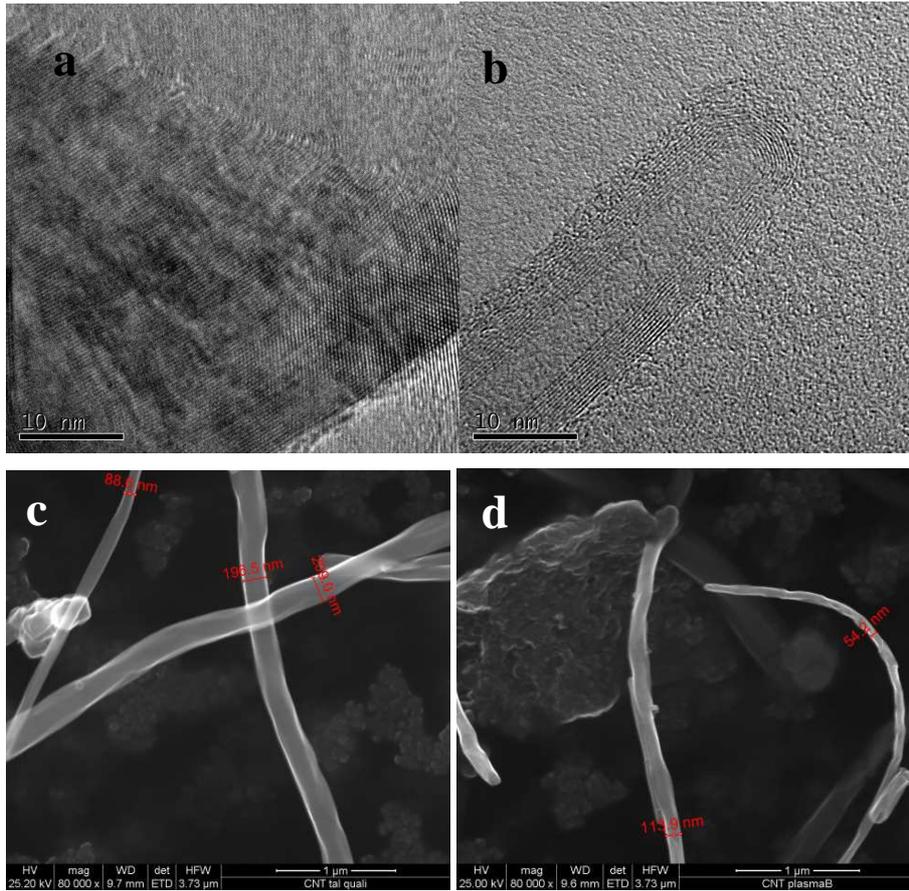


Figura 4.8- Micrografie HR TEM di CNT SA tal quali (a) e O-f-CNT (b), Micrografie SEM di CNT SA tal quali (c), O-f-CNT (d)

Risultati e discussione

Benché la spettroscopia Raman fornisca informazioni ben più dettagliate e precise della spettroscopia FTIR, si è deciso di validare tale tecnica di misura mediante raffronto congiunto con XPS, che consente un'ispezione quantitativa, diretta e prettamente superficiale.

In Fig. 4.9 a sono riportati gli spettri XPS estesi di CNT, A-f-CNT e O-f-CNT (gli ultimi due trattati a 120 W per 600 s) mentre nella Fig. 4.9 b sono raffigurati gli spettri ottenuti in alta risoluzione (HR XPS) rispetto a O1s; in Tab. 4.1 è riportata l'analisi elementare dei 3 campioni. L'ossigeno è presente in quantità esigue nei CNT tal quali. Le tracce di O₂ rilevate sono presumibilmente dovute alla preparazione, alla manipolazione e alla blanda ossidazione dei materiali a contatto con l'aria prima della loro commercializzazione [1-20] e in accordo con quanto emerso dalla caratterizzazione EDS, riportata nelle fig. 4.10 a-b-c, l'ossigeno è presente sia nelle punte che sulle pareti.

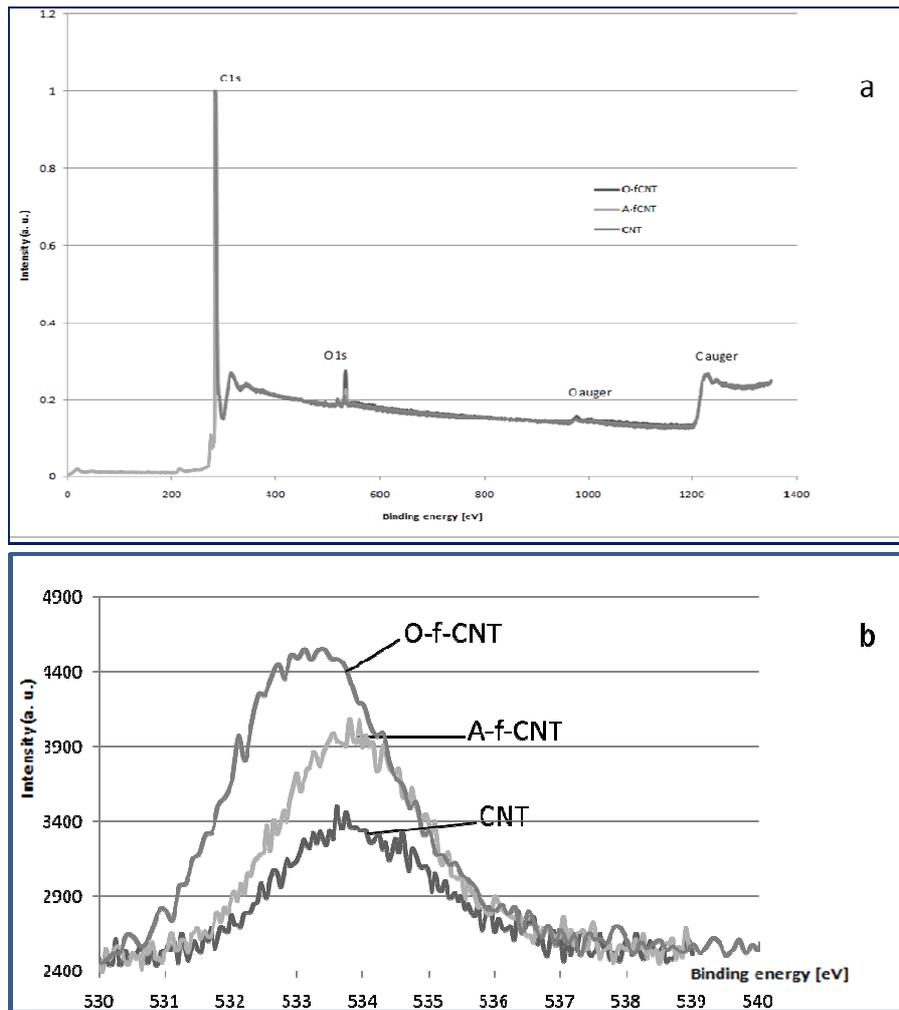


Fig. 4.9 Spettri XPS estesi (a) e ad alta risoluzione (b) di CNT, A-f-CNT e O-f-CNT (SA)

Tab. 4.1 Analisi elementare di CNT, A-f-CNT e O-f-CNT ottenuta mediante XPS

campione	C, %	O, %
CNT SA	98.7	1.3
A-f-CNT SA	94	6
O-f-CNT SA	90.6	9.4

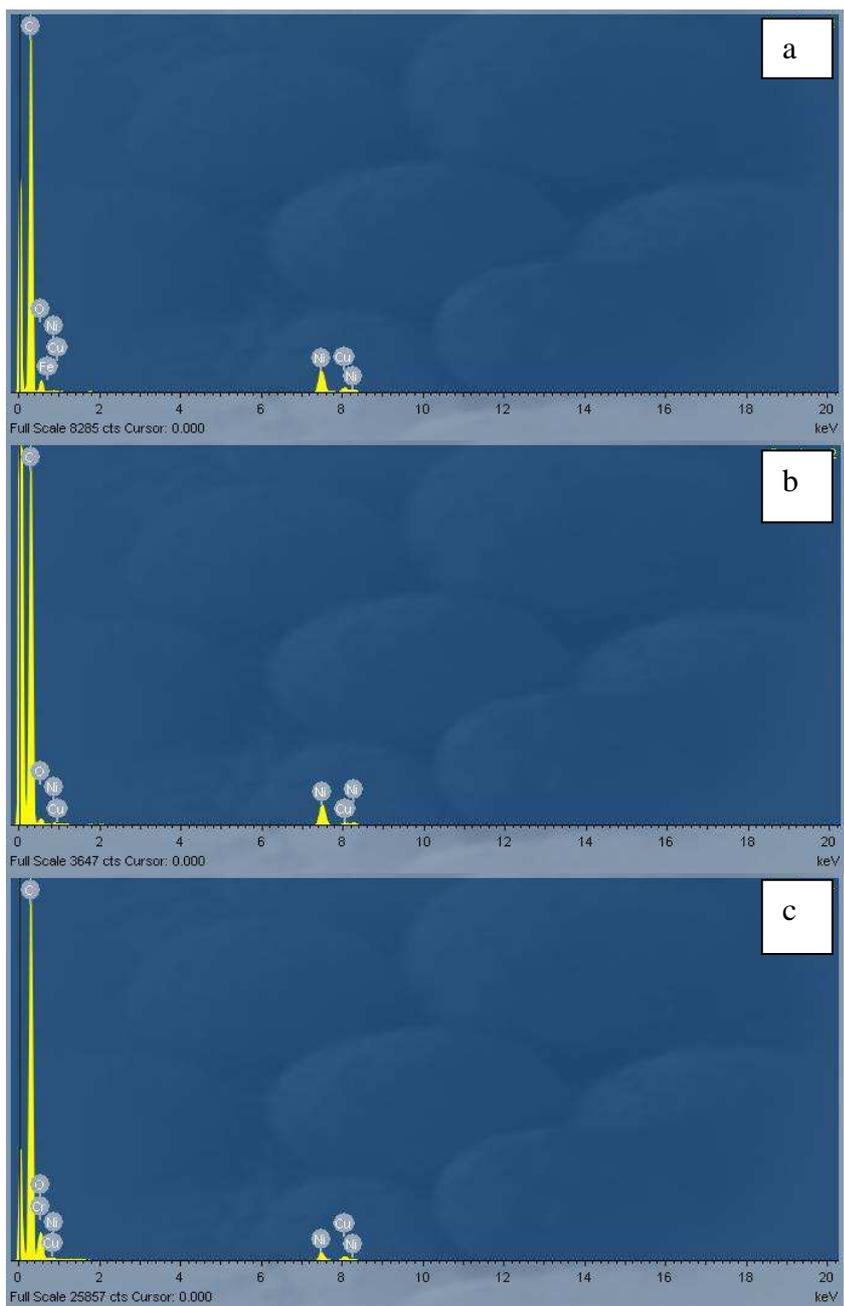


Fig. 4.10 Spettri EDS di CNT (a), A-f-CNT (b) e O-f-CNT (c) SA

In Fig. 4.11 a-c sono raffigurati gli spettri ad alta risoluzione del C1s e le relative deconvoluzioni per i campioni CNT, A-f-CNT e O-f-CNTs.

Mediante un'analisi di questi spettri è possibile individuare i differenti contributi delle diverse specie chimiche al segnale globale del carbonio, in particolare: C-C, C=C, e C-H (284.8 eV); C-O (286.3 eV); O-C=O (289.290 eV); *shake-up* elettronico $\pi-\pi^*$ (292 eV) ascritto agli anelli fenilici intatti della struttura dei CNT [21-24].

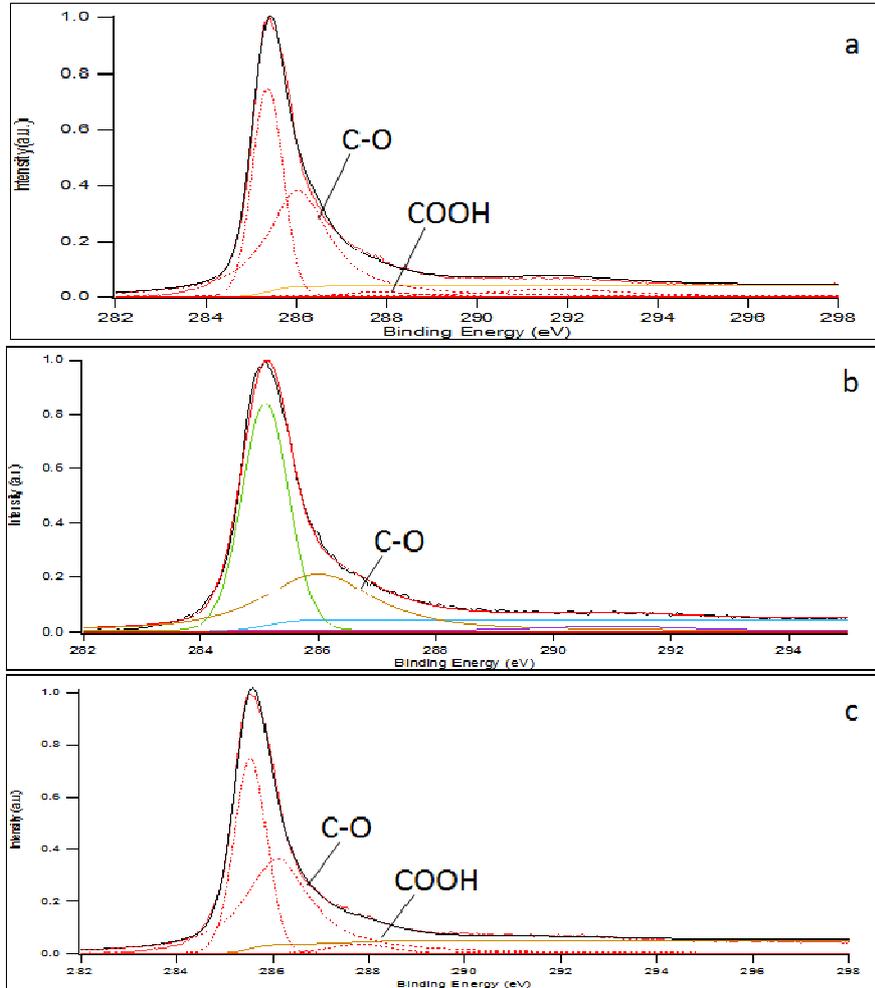


Fig. 4.11 Spettri XPS ad alta risoluzione (C 1s) di CNTs (a), A-f-CNTs (b) e O-f-CNTs (c)

Risultati e discussione

I risultati, riassunti in Tab. 4.2, evidenziano che dopo un trattamento in plasma di aria a 120 W, si assiste a una dissoluzione quasi totale dei carbossili (ultimo stadio di ossidazione prima della gassificazione sotto forma di CO₂, Fig. 4.6). in virtù di tale fenomeno di ablazione, vengono portati alla luce nuovi (e inalterati) anelli fenilici degli strati sottostanti che si traducono in un aumento del segnale dovuto allo *shake-up* elettronico $\pi-\pi^*$. È possibile osservare (Fig. 4.12) una stretta correlazione tra l'aumento di ossigeno totale (misurato tramite XPS) e l'aumento del rapporto ID/IG (ottenuto mediante Raman). Questo importante risultato consente di utilizzare quest'ultimo parametro come misura del livello di funzionalizzazione.

Tab. 4.2 Valori normalizzati delle concentrazioni dei diversi contributi del C 1s atomico

Componenti	Posiz. (eV)	Concentrazione atomica (%)		
		CNT	A-f-CNT	O-f-CNT
C-C, C=C, C-H	285.4	49	52	37
C-O	286	45	43	54
O-C=O	287.8	2	-	6
	291.8	4	5	3
$\pi-\pi^*$				

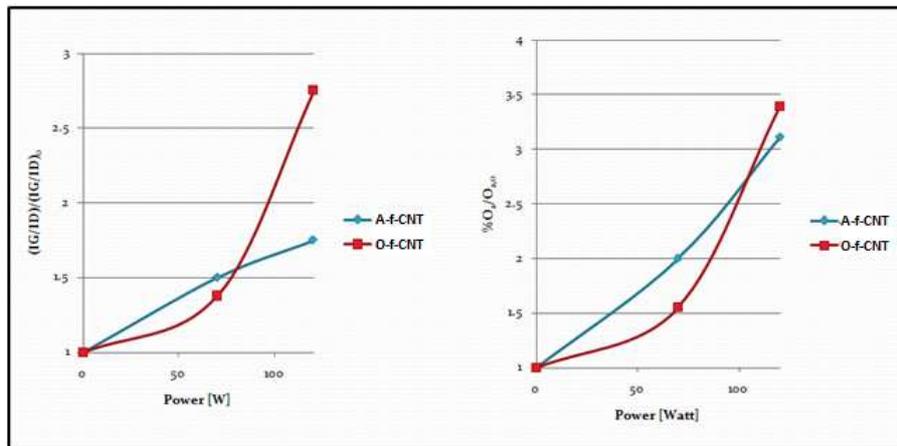


Fig. 4.12 Confronto tra l'incremento relativo di ID/IG (misurato tramite Raman) e l'incremento relativo di ossigeno (XPS)

4.1.3 Ottimizzazione statistica del processo

Si è deciso di interpretare i dati facendo ricorso ad un'indagine statistica di tipo *Full Factorial* a due livelli. Nel caso in questione si è investigato l'effetto che tre variabili di processo (potenza di plasma, tempo di residenza dei CNT nel reattore e gas utilizzato) e le loro mutue interazioni sortiscono sul grado di funzionalizzazione dei campioni. Il numero di campioni esaminati è, pertanto, 8 (maggiori dettagli sono esposti nella sezione introduttiva).

Per ciascun campione si è eseguita una mappatura Raman al fine di misurare il valore medio e le deviazioni standard (con particolare attenzione ai valori minimo e massimo) di ID/IG (Tab. 4.3), l'analisi della varianza è riportata in tab. 4.4 e la soglia minima di significatività per ciascun effetto (al netto del rumore) è riportata nella tab. 4.5, tenendo conto della varianza dell'effetto e del numero di gradi di libertà (8) del sistema in esame. La matrice dei contrasti, riportata in tab. 4.6, consente di valutare il peso di ciascun effetto e delle tre interazioni binarie tra le variabili. Un effetto è definito significativo se maggiore della soglia minima di significatività. In questo caso, tutte le variabili principali sono significative ma solo l'interazione potenza-tipo di gas gode di netta significatività statistica, appena al di

Risultati e discussione

sopra della soglia minima si colloca l'interazione tra tipo di gas e tempo di trattamento, mentre non è statisticamente interessante l'interazione tra potenza e tempo di trattamento. La mappa delle mutue interazioni tra le variabili è riportata nelle tre figure 4.14-4.16. Il miglior set di condizioni operative è risultato essere, dunque, il seguente: potenza=120 W, tempo=600 secondi, ossigeno.

Tab. 4.3 Le 8 condizioni sperimentali esaminate

	Potenza [W]	Tipo di gas	Tempo [s]	ID/IG	min	max
A	70	A	120	0.09	0.084	0.104
B	120	A	600	0.14	0.130	0.150
C	70	O	120	0.12	0.095	0.126
D	120	O	120	0.16	0.158	0.163
E	70	A	600	0.1	0.092	0.110
F	120	A	120	0.11	0.093	0.122
G	70	O	600	0.11	0.104	0.120
H	120	O	600	0.22	0.217	0.234

Tab. 4.4 Calcolo della varianza

Campione	min	max	d_i^2	$d_i^2/2g$
A	0.084	0.104	0.0004	0.000025
B	0.130	0.150	0.0004	0.000025
C	0.095	0.126	0.000961	6.0063E-05
D	0.158	0.163	0.000025	1.5625E-06
E	0.092	0.110	0.000324	0.00002025
F	0.093	0.122	0.000841	5.2563E-05
G	0.104	0.120	0.000256	0.000016
H	0.217	0.234	0.000289	1.8063E-05

Tab. 4.5 Risultati della ANOVA: soglia minima di significatività per ciascuna variabile principale

s ²	0.0002185
V(E)	4.37E-05
SE	0.006611
Soglia minima di significatività	0.015204

Tab. 4.6 Matrice dei contrasti

	1	2	3	1 2	1 3	2 3	ID/IG
A	-	-	-	+	+	+	0.09
B	+	-	-	-	-	+	0.14
C	-	+	-	-	+	-	0.12
D	+	+	-	+	-	-	0.16
E	-	-	+	+	-	-	0.1
F	+	-	+	-	+	-	0.11
G	-	+	+	-	-	+	0.11
H	+	+	+	+	+	+	0.22
main effect	0.0525	0.0425	0.0225	0.005	0.0075	0.0175	0.13

Risultati e discussione

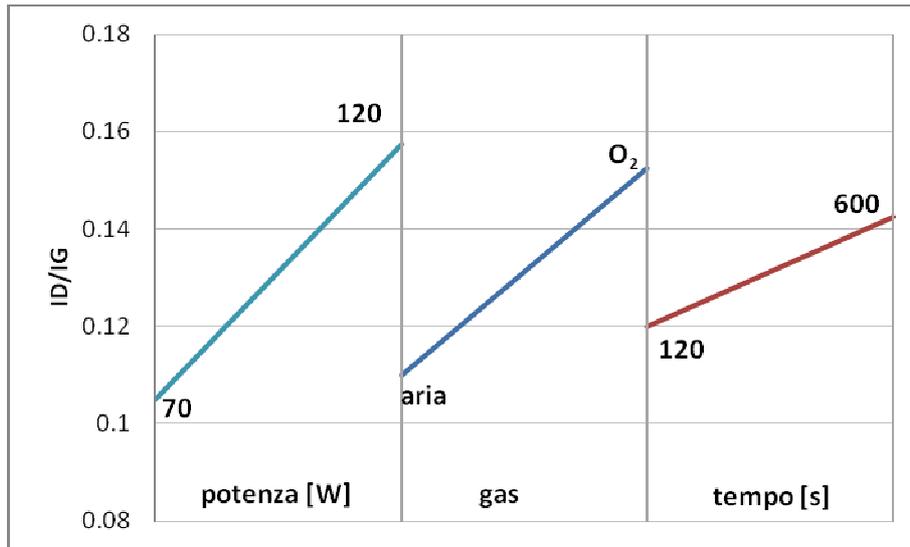


Fig. 4.13 Effetto di potenza, gas e tempo di reazione sull'andamento di ID/IG

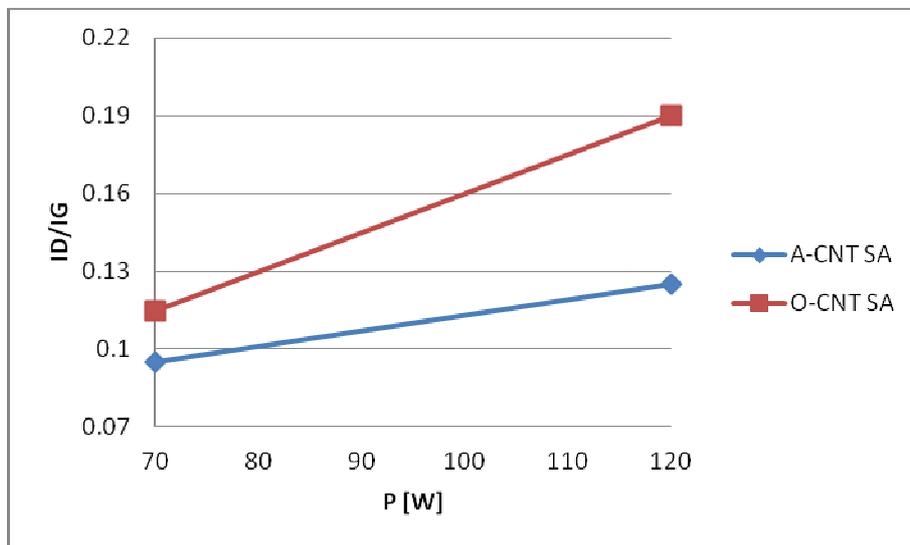


Fig. 4.14 Interazione potenza-tipo di gas

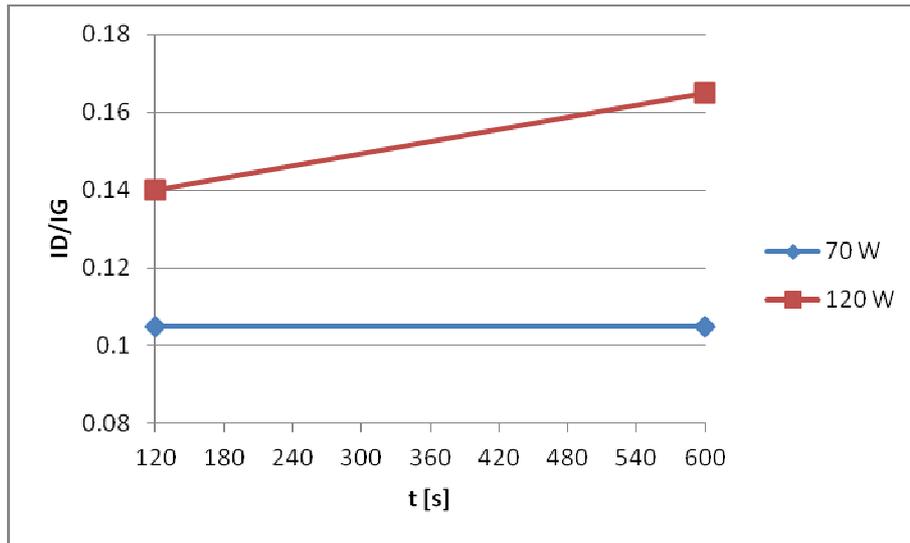


Fig. 4.15 Interazione potenza-tempo di reazione

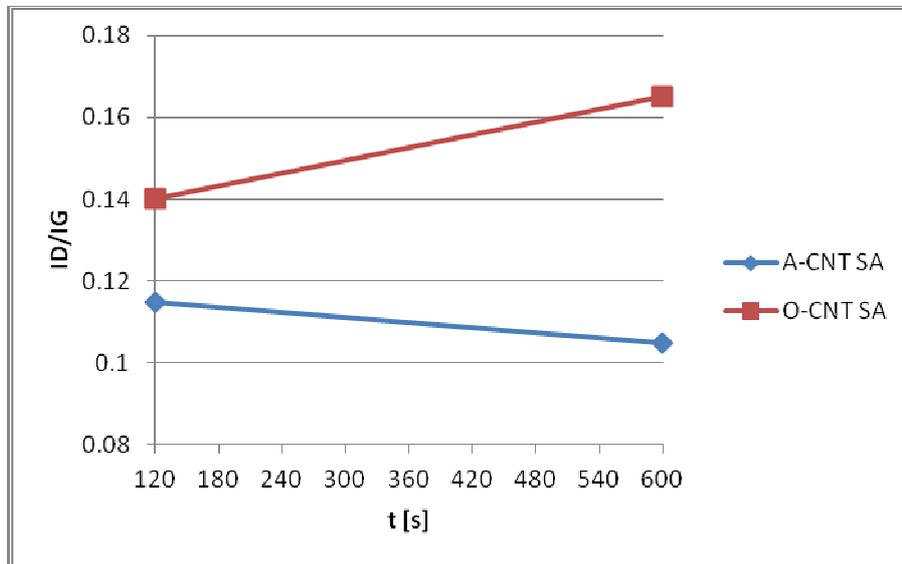


Fig. 4.16 Interazione gas utilizzato-tempo di reazione

4.1.4 Funzionalizzazione dei B2PC2

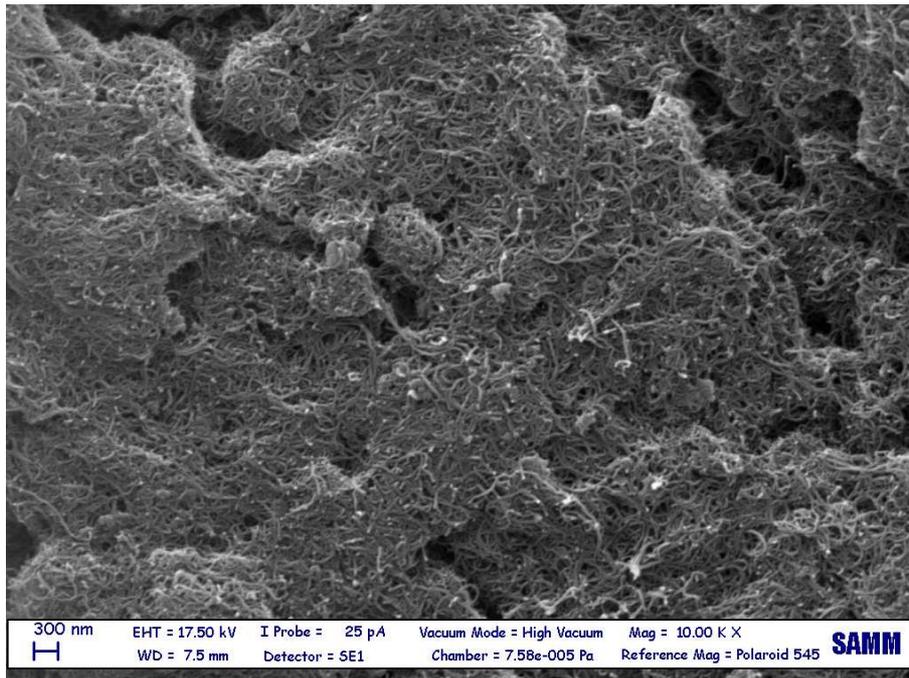


Fig. 4.17 Micrografia SEM dei CNT B2PC2

I CNT B2PC2, fig. 4.17, sono stati funzionalizzati nelle condizioni suggerite dall'analisi statistica dei dati relativi ai CNT SA (120 W, per 10 minuti in atmosfera di ossigeno). Le misure Raman sono state condotte in 5 punti diversi del campione. Gli spettri risultanti sono stati elaborati mediante sottrazione della linea di base e raddrizzamento e quindi diagrammati in fig. 4.18.

La normalizzazione rispetto all'ampiezza della banda G ha potuto consentire un'analisi diretta del rapporto ID/IG per il campione tal quale e per quello non trattato. In particolare, Fig. 4.19, è chiaramente visibile che le variazioni nel modo vibrazionale introdotte dal trattamento al plasma sono considerevoli. Il campione B2PC2 ha inizialmente un rapporto ID/IG inferiore all'unità (0.994); nel campione O-f-B2PC2 la banda D supera in intensità la banda G e il loro rapporto diviene 1.354. Il rapporto ID/IG osservato nei CNT SA prima e dopo la funzionalizzazione è

notevolmente più piccolo. È ragionevole supporre che nel caso dei CNT B2PC2 la purificazione in soluzione di acido solforico che ha eliminato il carbonio amorfo e introdotto composti ossigenati, tipicamente carbossili e carbonili sulla superficie, abbia giocato un ruolo preminente nell'ottenimento di materiali con una banda D di intensità comparabile alla banda G e più facili da funzionalizzare nelle presenti modalità di esercizio. Ciononostante, è possibile notare come l'evoluzione del rapporto ID/IG dopo il trattamento al plasma, riportato in fig. 4.20, segua grossomodo per i CNT B2PC2 lo stesso andamento osservato nel caso dei CNT SA

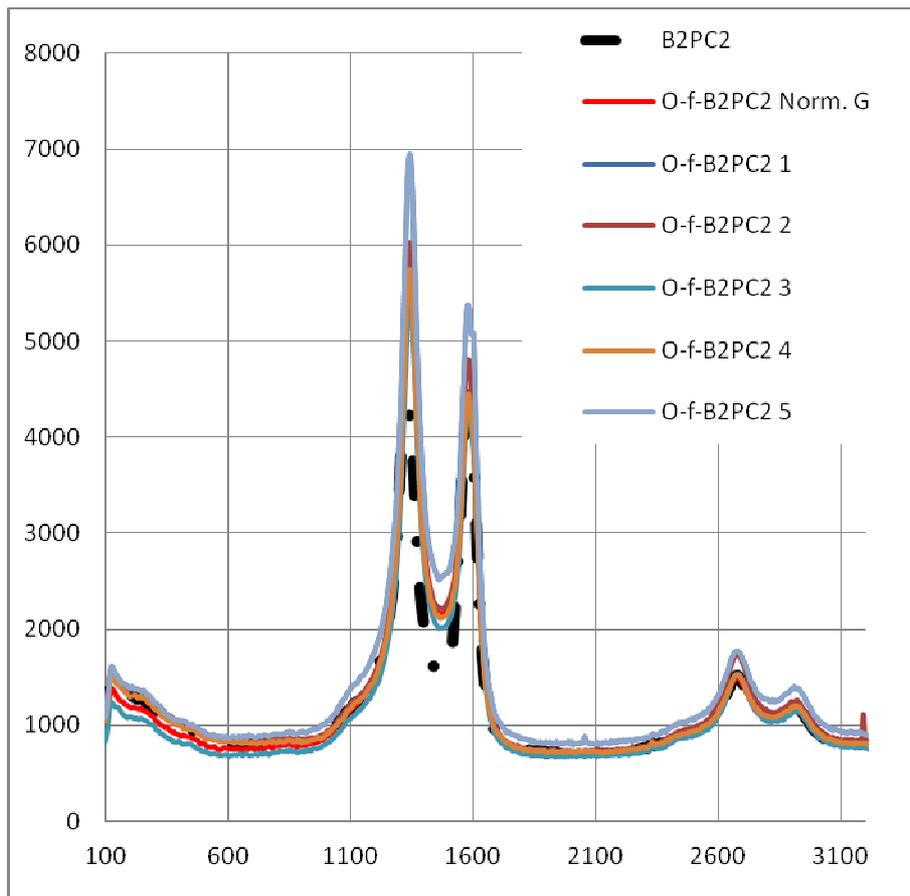


Fig. 4.18 Esempio di mappatura del campione O-f-B2PC2 (5 punti diversi) rispetto a B2PC2 tal quale (linea tratteggiata)

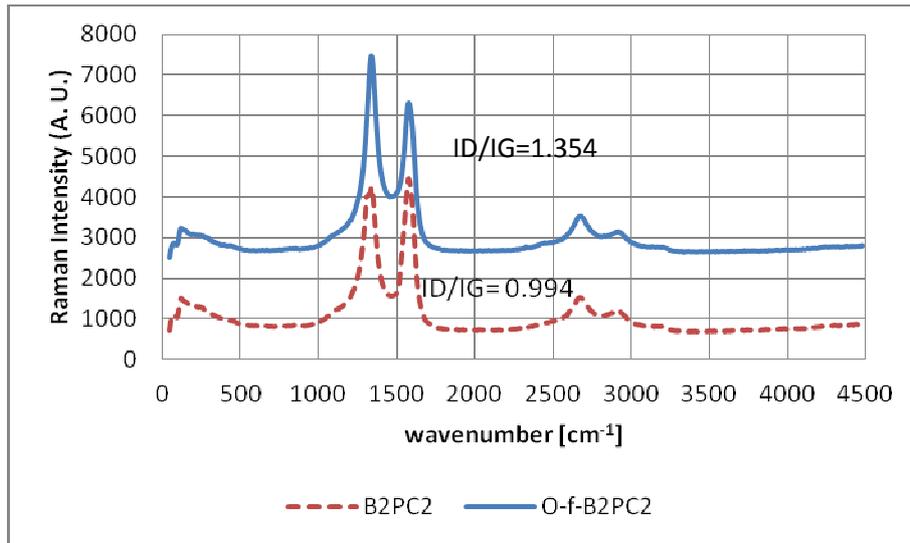


Fig. 4.19 Spettri Raman normalizzati rispetto alla banda G di O-f-B2PC2 rispetto a B2PC2 tal quale (linea tratteggiata)

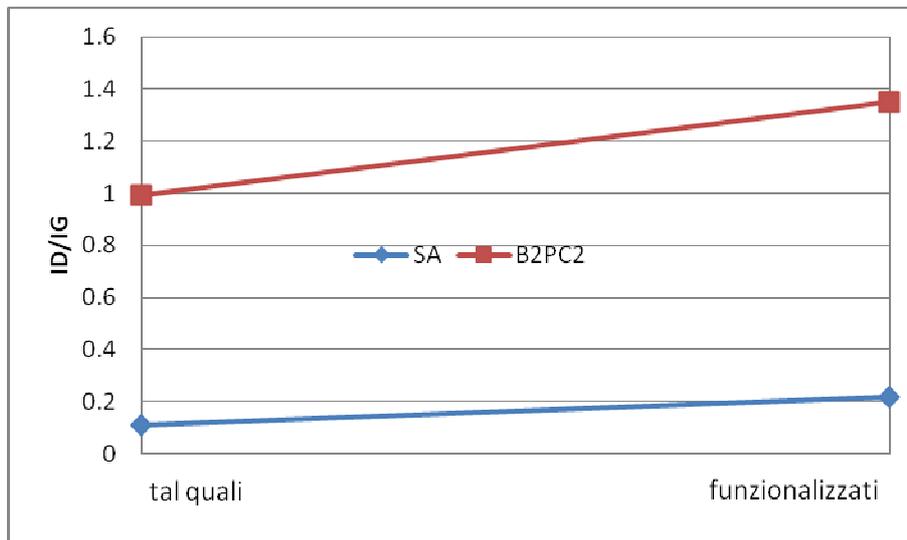


Fig. 4.20 Confronto tra l'evoluzione del rapporto ID/IG misurato sui CNT SA e B2PC2 dopo il trattamento in plasma di ossigeno a 120 W per 10 minuti.

4.2 I nanocompositi PA6/CNT SA

I CNT con ID/IG più alto sono stati selezionati come agenti di rinforzo per la realizzazione di nanocompositi a matrice poliammidica.

La caratterizzazione reologica dei sistemi è stata effettuata mediante misure di momento torcente durante la fase di miscelazione. In fig. 4.21 è riportato l'andamento del momento torcente in funzione del tempo di processing per PA6 pura e caricata con diverse concentrazioni di CNT SA funzionalizzati mediante plasma in diverse modalità (al variare di potenza e gas). Appare evidente che l'inclusione dei CNT porta ad un netto incremento della viscosità del sistema rispetto al polimero puro. I sistemi allo 0.5 e 1% di CNT si attestano a valori di momento torcente finale pressoché comparabili tra loro indipendentemente dal tipo di funzionalizzazione delle nanoparticelle, mentre l'introduzione di un tenore di carica pari al 2% in peso induce un netto aumento di tale proprietà.

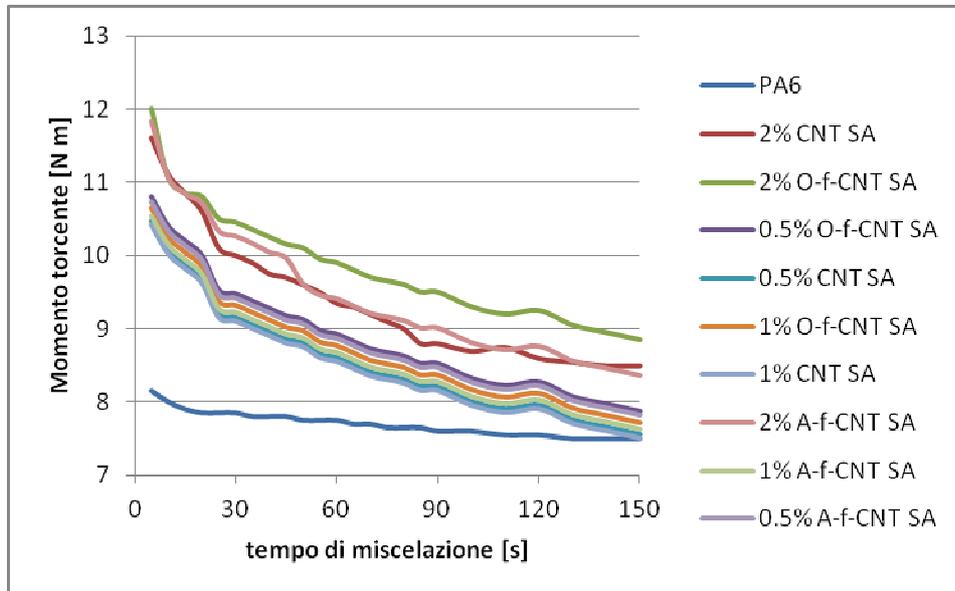


Fig. 4.21 Andamento del momento torcente in funzione del tempo di miscelazione per nanocompositi PA6-CNT

4.2.1 Caratterizzazione meccanica: test di trazione

I risultati emersi durante le prove di trazione sono riassunti nei tre grafici di fig. 4.22 a-c in cui sono riportati gli andamenti di modulo elastico, sforzo e deformazione a rottura in funzione della concentrazione di carica al variare delle condizioni utilizzate per la funzionalizzazione. Per confronto sono state misurate le proprietà meccaniche di trazione anche per il PA6 puro e caricato con CNT SA tal quali. A prescindere dal tipo di CNT utilizzato come rinforzo, il più netto incremento del modulo elastico si registra con l'aggiunta dello 0.5% di carica.

Frazioni ponderali di CNT superiori allo 0.5% portano ad un modesto incremento di tale proprietà e le curve di E in funzione della concentrazione di CNT tendono a raggiungere un plateau per tenori di carica superiori all'1%. L'aggiunta di una piccola quantità di CNT causa un aumento considerevole del modulo elastico dei nanocompositi; ciò è presumibilmente dovuto all'immobilizzazione delle catene polimeriche e, ovviamente, all'intrinseco effetto rinforzante dei CNT. Nel caso in cui essi siano funzionalizzati, tale effetto è più marcato: i nanocompositi a base di O-f-CNT fanno registrare un aumento del modulo dell'85% circa rispetto al polimero di partenza e del 30% rispetto ai compositi PA6/CNT. I compositi contenenti gli A-f-CNT hanno esibito delle proprietà meccaniche sostanzialmente simili (anche se lievemente inferiori) ai materiali contenenti O-f-CNT. Diverso è il caso dell'effetto del livello di potenza utilizzato nel trattamento dei CNT. I nanocompositi ottenuti con le nanoparticelle funzionalizzate a 70 W si attestano a valori di modulo elastico sensibilmente inferiori rispetto a quelli realizzati con CNT trattati a 120 W e sostanzialmente intermedi tra questi ultimi e i PA6/CNT.

Questo interessante aspetto può essere spiegato considerando che la presenza di gruppi idrofilici sulle pareti dei CNT possa promuovere l'adesione tra carica e matrice, inducendo un miglior trasferimento degli sforzi tra le due fasi, con delle ricadute positive sulle prestazioni meccaniche.

I risultati sono corroborati dall'analisi delle proprietà a rottura (4.22 b-c). In un materiale composito, solitamente, fattori come l'irrigidimento dovuto alla presenza di un riempitivo, la scarsa adesione interfacciale tra matrice e carica e la cattiva dispersione sono responsabili di una diminuzione di sforzo e deformazione a rottura.

Ciò si manifesta in maniera netta nel caso di addizione di CNT tal quali. Presumibilmente l'aumento della viscosità del fuso ha impedito la dispersione dei CNT all'interno della matrice, come riportato in un lavoro di Chen *et al.* su nanocompositi NH₂-MWCNT/PA6 [19] in cui si assisteva ad una diminuzione di sforzo e modulo. L'utilizzo di f-CNT, invece, porta alla realizzazione di nanocompositi che hanno sostanzialmente lo sforzo a rottura inalterato a qualsiasi concentrazione rispetto al polimero di partenza. Una possibile interpretazione di tale risultato potrebbe coinvolgere nuovamente la presenza di funzionalità ossigenate sulle pareti di f-CNT che si tradurrebbe in una migliore affinità con la matrice polare. L'allungamento a rottura diminuisce sensibilmente con l'introduzione di CNT e f-CNT ma è opportuno notare come il peggioramento di questa proprietà sia meno drammatico nel caso di utilizzo di f-CNT e che, ancora una volta, gli O-f-CNT preparati a 120 W hanno mostrato le migliori prestazioni.

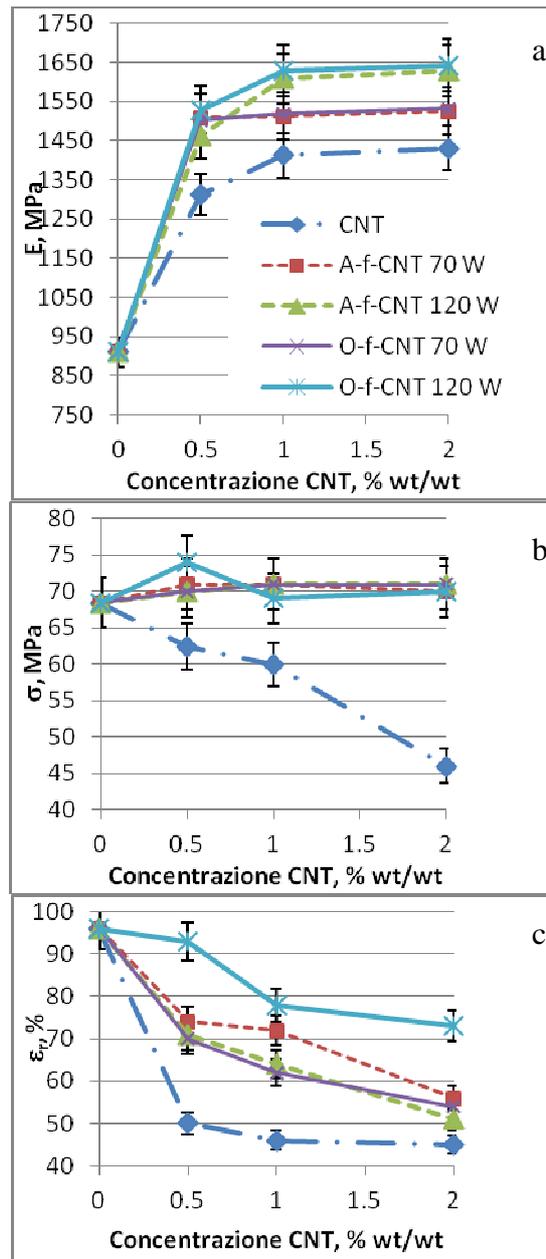


Fig. 4.22 Modulo elastico (a), sforzo (b) e deformazione a rottura (c) per diversi tipi di nanocompositi PA6/CNTs in funzione della concentrazione di carica (f-CNT modificati sotto diverse condizioni di plasma)

Il miglioramento della dispersione e dell'adesione interfacciale nei nanocompositi a base di f-CNT, sono stati confermati dall'analisi morfologica mediante SEM delle superfici di frattura (avvenuta in azoto liquido) dei materiali. Le micrografie illustrate in fig. 4.23 a-c si riferiscono rispettivamente alla superficie di frattura di PA6/CNT, PA6/A-f-CNT e PA6/O-f-CNT.

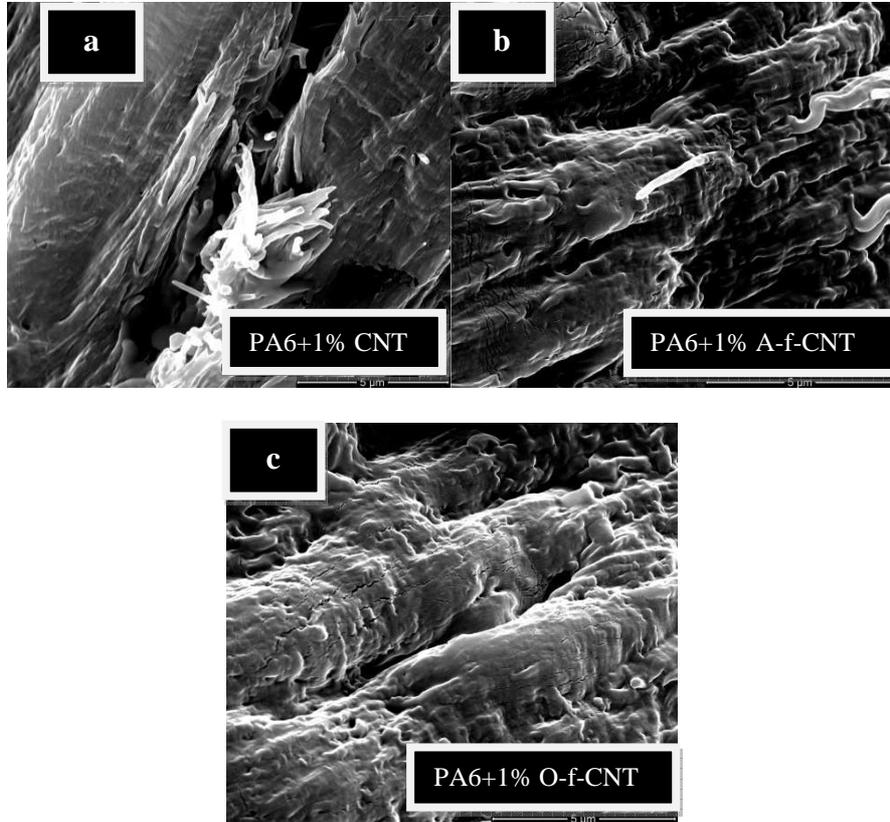


Fig. 4.23 Micrografie SEM di nanocompositi contenenti 1% di (a) CNT, (b) A-f-CNT, (c) O-f-CNT SA (trattati in plasma di O₂ a 120 W per 10 minuti)

La morfologia superficiale dei campioni mette in luce che il materiale contenente CNT tal quali presenta una carenza di adesione interfacciale matrice-carica e, inoltre, evidenza di aggregati. Al contrario, è ben evidente la buona bagnabilità di A-f-CNT e O-f-CNT che sono ben ricoperti dal polimero e uniformemente dispersi, in totale accordo coi risultati emersi nei test di trazione.

4.2.2 Prove di impatto (IZOD)

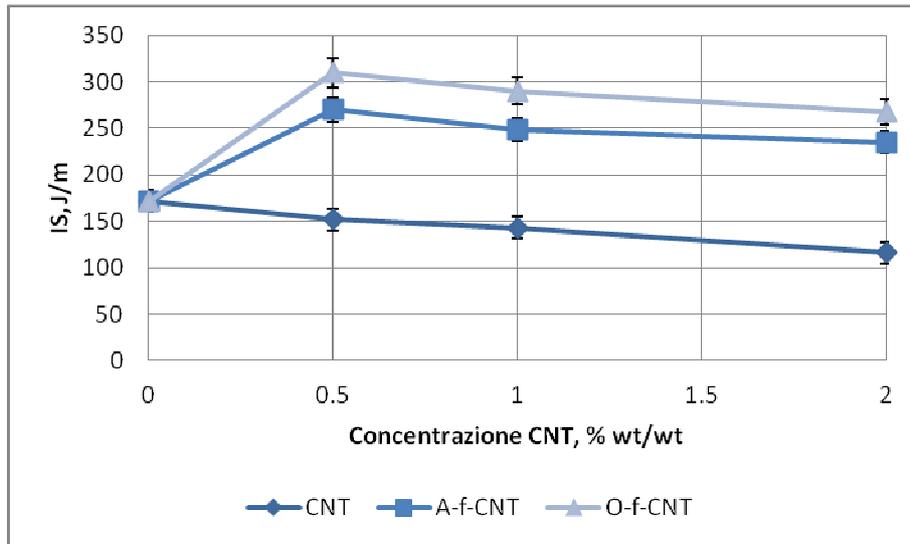


Fig. 4.24 Effetto della funzionalizzazione ad aria e ossigeno a 120 W sulla resilienza di nanocompositi a matrice poliammidica.

I risultati dei test IZOD sono riportati nel grafico di Fig. 4.24. È interessante notare come, anche in questo caso, l'introduzione di f-CNT apporti dei benefici nelle prestazioni dei nanocompositi risultanti. I nanocompositi PA6/O-f-CNT per tutt'e tre le concentrazioni di carica esaminate fanno registrare dei valori di resilienza più elevati dei compositi a base di A-f-CNT e, soprattutto, dei PA6/CNT che invece mostrano delle proprietà di impatto inferiori anche alla matrice tal quale. Sebbene i valori maggiori di resilienza si ottengano a basse percentuali di CNT, è opportuno notare che i nanocompositi caricati col 2% di O-f-CNT si mantengono a valori di resilienza comparabili con quelli fatti registrare dai nanocompositi caricati con lo 0.5% di A-f-CNT. La spiegazione di tale risultato coinvolge la migliore adesione matrice/carica che si osserva nei sistemi a base di CNT funzionalizzati.

4.3 Caratterizzazione delle fibre PA6/CNT

. In generale, le proprietà meccaniche del sistema PA6+2% O-f-CNT non risentono della tipica diminuzione che si osserva sovente nei sistemi caricati con un tenore di CNT superiore all'1% e questo potrebbe rivelarsi particolarmente vantaggioso nella realizzazione di fibre conduttive. I dati emersi dalle prove meccaniche testimoniano che, per quel che attiene alle prove di trazione, i nanocompositi PA6+2% O-f-CNT hanno un modulo sostanzialmente identico a quello dei nanocompositi ottenuti con concentrazioni di carica inferiori; per quanto concerne le proprietà di impatto, sebbene i valori maggiori di resilienza si ottengano a basse percentuali di CNT, i nanocompositi caricati col 2% di O-f-CNT si mantengono a valori comparabili con quelli fatti registrare dai nanocompositi caricati con lo 0.5% di A-f-CNT. Si è scelto, pertanto, di realizzare fibre con un tenore di carica del 2%.

4.3.1 Flusso elongazionale non isoterma

Il flusso elongazionale si incontra quando il fuso si muove nella stessa direzione del gradiente di velocità e, in particolare, il flusso elongazionale non isoterma si presenta ogni qualvolta il materiale fuso, uscente dal viscosimetro a capillare, viene sottoposto a stiro mentre la sua temperatura va diminuendo.

In queste condizioni, la risposta del materiale è determinata sia dalle sue proprietà reologiche che dalla variazione che queste subiscono con la temperatura, nonché dalla sua velocità di cristallizzazione. Durante la prova si misura direttamente la forza agente sul provino e la velocità con cui esso viene tirato. La *melt strength* (MS) è la forza agente sul provino quando questo si rompe; si definisce, invece, rapporto di stiro a rottura o *breaking stretching ratio* (BSR), il rapporto tra la velocità di stiro a rottura e quella di estrusione. Queste proprietà forniscono importanti informazioni sull'uso dei materiali in operazioni industriali quali la filatura e la filmatura. Solitamente, i materiali caricati tendono a perdere le proprietà di deformabilità estensionale. Le prove sono state eseguite alla stessa temperatura di lavorazione delle miscele (240 °C) ed è stato valutato l'effetto di funzionalizzazione

Risultati e discussione

e fattore di forma (L/D) della carica sulle proprietà delle fibre, in primis, e del flusso elongazionale sulle proprietà meccaniche ed elettriche dei nanocompositi.

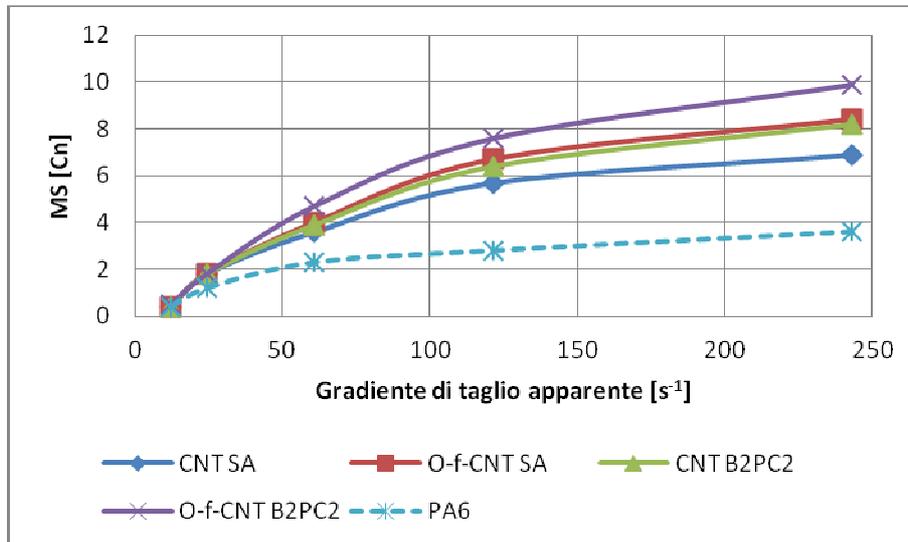


Fig. 4.25 Melt strength di fibre di PA6 puro e caricato con 2% di CNT tal quali e funzionalizzati.

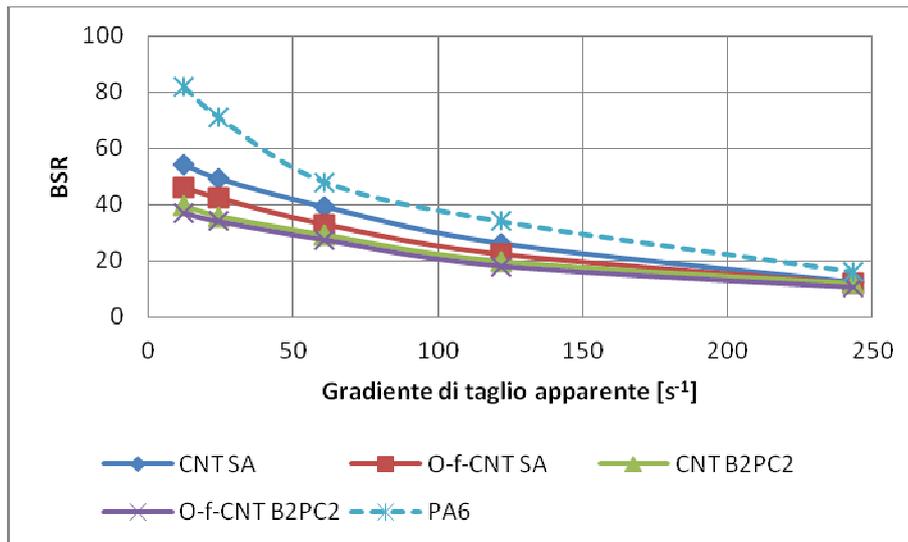


Fig. 4.26 BSR di fibre di PA6 puro e caricato con 2% di CNT tal quali e funzionalizzati.

In fig. 4.25 e 4.26 sono riportate, rispettivamente, la MS e la BSR dei sistemi a matrice poliammidica caricati con CNT SA e B2PC2 tal quali e funzionalizzati in plasma di ossigeno a 120 W per 10 minuti (O-f). si assiste, per i sistemi caricati con CNT ad un netto incremento della MS e ad una diminuzione della BSR. I sistemi caricati con B2PC2 tal quali e, soprattutto, funzionalizzati presentano dei valori di MS decisamente maggiori di quelli ottenuti con i CNT SA ma, al contempo, una diminuzione della deformabilità.

I CNT SA, invece, danno vita a fibre dotate di MS più alte del polimero di partenza ma decisamente inferiori a quella del sistema PA6/O-f-CNT B2PC2 e buona deformabilità (intermedia tra quella della PA 6 e quella dei nanocompositi a base di CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2).

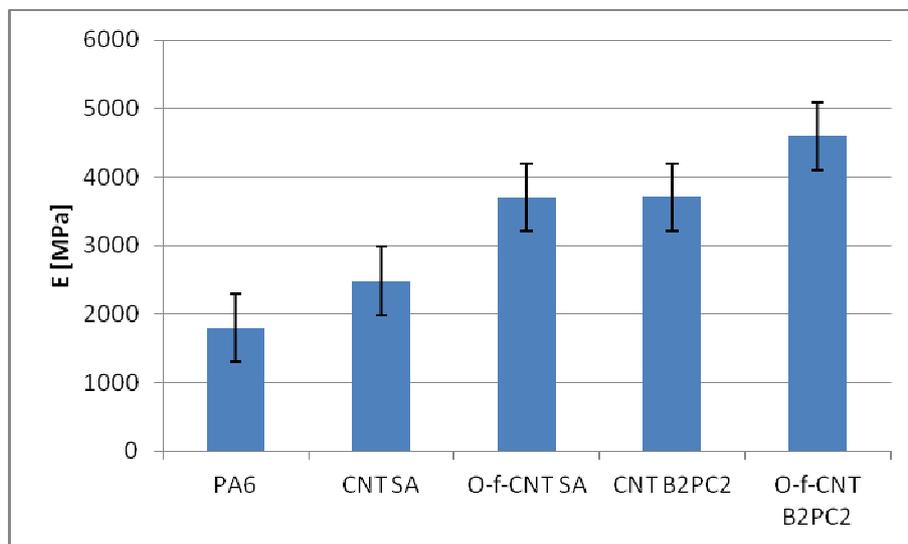


Fig. 4.27 Modulo elastico misurato su fibre di PA6 puro e caricato con 2% di CNT tal quali e funzionalizzati.

Le prove di trazione condotte sulle fibre ottenute a velocità costante e aventi diametro medio di circa 50 micron, hanno fatto registrare un modulo elastico più alto per la PA6 caricata con B2PC2 e, in special modo, O-f-B2PC2 rispetto alle fibre ottenute con i CNT SA. L'analisi dei risultati non può prescindere da due aspetti fondamentali: il grado di dispersione e quello di allineamento dei filler nella matrice.

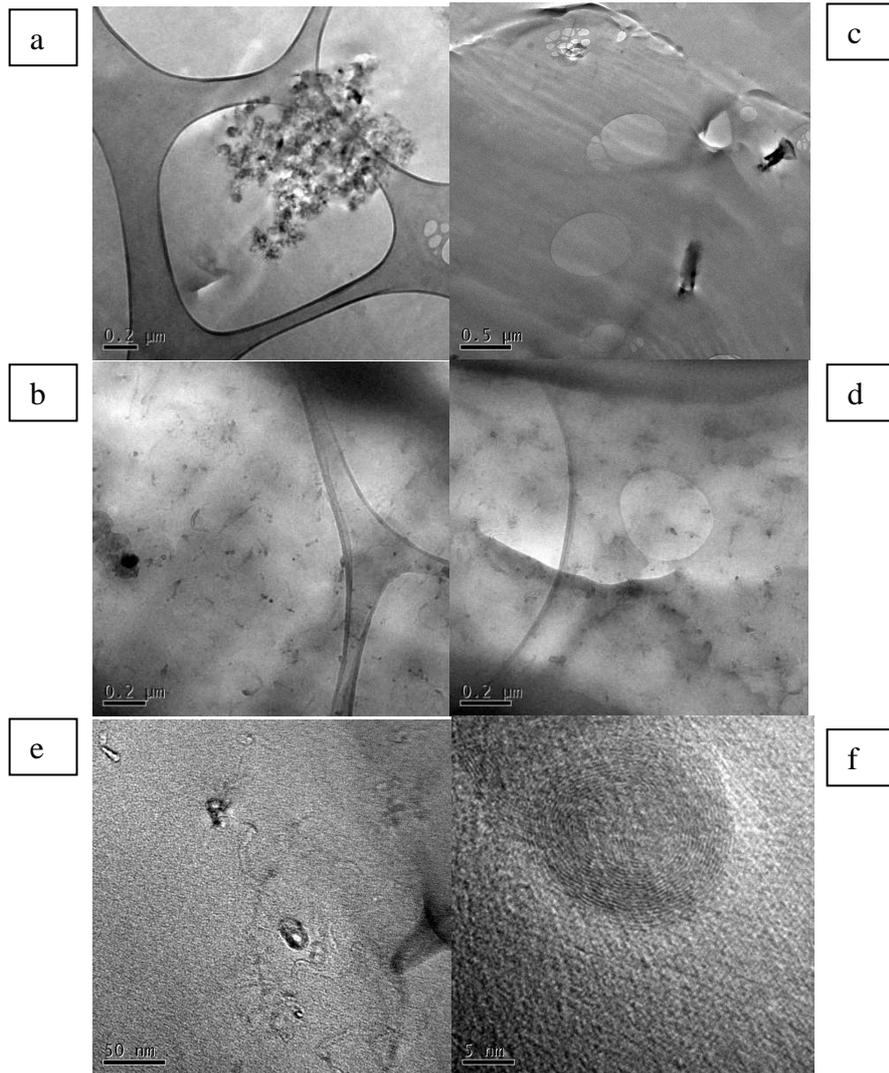


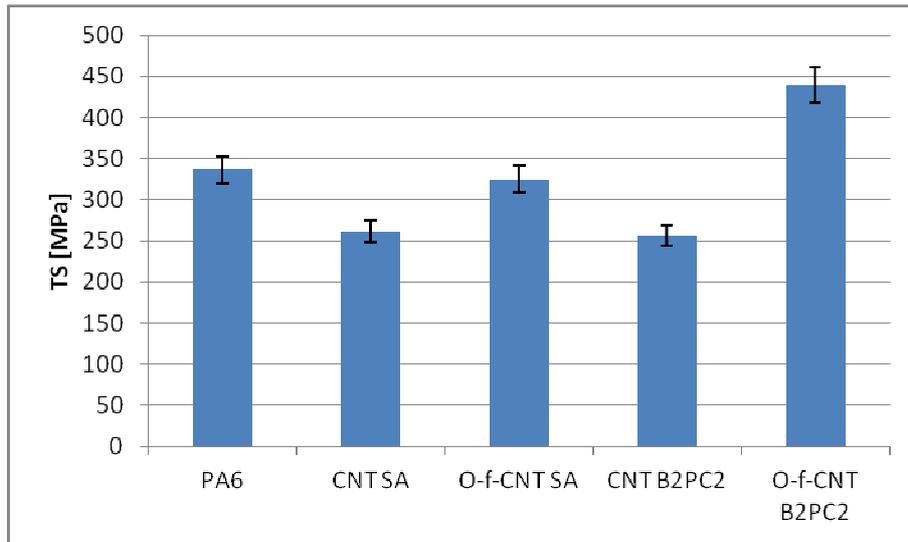
Fig. 4.28 Micrografie TEM di fibre caricate con CNT SA (a), O-f-CNT SA (b), CNT B2PC2 (c), O-f-CNT B2PC2 (d-e-f)

La morfologia della superficie di frattura delle fibre osservata mediante TEM è riportata nella fig. 4.28 a-d. Le fibre PA6/CNT SA hanno esibito un parziale allineamento dei filler lungo la direzione dello stiro ma una scarsa dispersione degli stessi, evidenziata dal *bundle* raffigurato in fig. 4.28a. Il campione PA6/O-f-CNT, Fig. 4.28b, mostra un grado maggiore di dispersione ma l'allineamento appare ridotto. Il campione PA6/CNT B2PC2, riportato in Fig. 4.28c, è caratterizzato da un'omogenea dispersione della carica, che tuttavia rivela una disposizione caotica dei nanotubi e solo un semi-allineamento dei CNT lungo la direzione dello stiro.

Il campione PA6/O-f-CNT B2PC2 (Fig. 4.28d) mostra un'omogenea distribuzione e un'alta concentrazione di piccoli nanotubi. L'allineamento è confermato dalla presenza di sezioni trasversali di nanotubi (Fig. 4.28e) dove sono distinguibili le varie pareti (Fig. 4.28f).

Le proprietà a rottura (Fig. 4.29 a-b) per tutti i materiali caricati sono peggiori di quelle della PA6 vergine, ad eccezione dei materiali a base di O-f-B2PC2 che, a dispetto di una deformazione a rottura (EB) inferiore, esibiscono uno sforzo (TS) decisamente più alto anche del polimero di partenza. Un aspetto interessante è l'effetto della funzionalizzazione, che influisce sul valore di TS più della natura del filler. Diversamente dal modulo elastico, il valore dello sforzo a rottura dipende dall'interfaccia polimero/filler. Infatti, i valori di sforzo e deformazione raggiunti sono tali che viene sollecitata anche l'adesione matrice/carica.

a



b

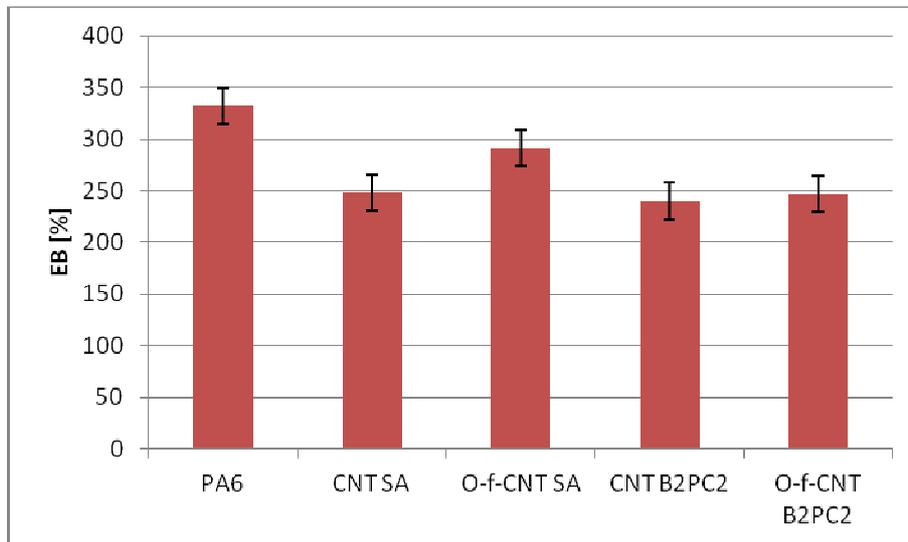


Fig. 4.29 Sforzo (a) e allungamento (b) a rottura misurato su fibre di PA6 puro e caricato con 2% di CNT tal quali e funzionalizzati.

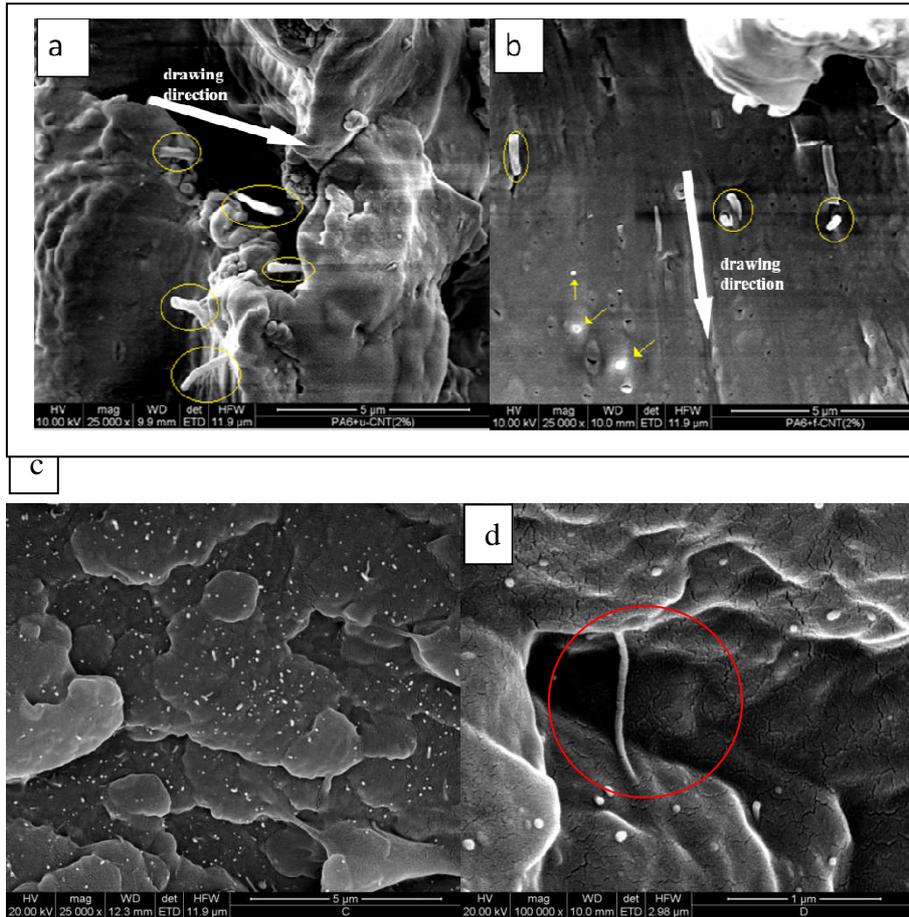


Fig. 4.30 Morfologia della superficie di frattura di fibre caricate con CNT SA (a), O-f-CNT SA (b), CNT B2PC2 (c), O-f-CNT B2PC2 (d)

La morfologia della superficie di frattura di una fibra caricata con CNT SA e di una caricata con O-f-CNT SA, illustrata in Fig. 4.30 a-b, rivela come, accanto al sopracitato diverso grado di dispersione, decisamente migliore nel caso di O-f-CNT SA (4.30b), fenomeni di *pull-out* di CNT sono osservati in ambedue i casi, nonostante tale fenomeno sia più contenuto nel caso di O-f-CNT SA. La morfologia della superficie di frattura delle fibre ottenute con B2PC2 puri e funzionalizzati (Fig. 4.30 c e d, rispettivamente), mostra una dispersione e un'adesione matrice-carica senza dubbio maggiore rispetto al caso dei campioni contenenti CNT SA, confermando i risultati emersi dall'analisi TEM. Nel caso di O-f-CNT B2PC2 è

Risultati e discussione

stato rilevato anche qualche fenomeno di cucitura delle fessure (*bridging*) dei CNT, come emerge dalla Fig. 4.30 d. L'analisi morfologica condotta tramite TEM ha messo in luce come la funzionalizzazione al plasma promuova l'interazione tra CNT e PA 6. Nella Fig. 4.31 sono riportate micrografie TEM relative a un campione PA6/CNT SA (a) e diverse *slice* di un campione di PA 6/O-f-CNT SA a vari ingrandimenti (b-f) in cui è possibile ravvisare una forte interazione tra matrice e carica e, probabilmente, anche la formazione di strutture assimilabili a quelle di tipo *shish-kebab*, sebbene non perfettamente regolari né uniformemente distribuite lungo l'asse dei CNT. La struttura *shish kebab*, raffigurata schematicamente in Fig. 4.32, è dovuta all'interazione tra i reticoli cristallini della fase α della poliammide 6 e la struttura grafenica dei nanotubi. Non è stata, invece, ravvisata alcuna interazione apprezzabile tra i CNT SA tal quali e il polimero.

L'effetto della funzionalizzazione al plasma è netto anche nel caso di CNT B2PC2, dove è possibile apprezzare (fig. 4.33) la fortissima interazione dei CNT con il polimero. Si assiste a fenomeni di *wrapping* e alla formazione di strutture nanoibride probabilmente promosse dalla presenza di gruppi ossigenati sulle pareti degli O-f-CNT B2PC2 in grado di interagire con i gruppi funzionali della poliammide. Tali risultati provano in maniera incontrovertibile che la funzionalizzazione sia avvenuta in maniera uniforme e che essa giochi un ruolo preminente nell'ottenimento di una buona dispersione e di un'eccellente adesione interfacciale. Inoltre, è possibile notare (Fig. 4.33b) un elevato grado di allineamento degli O-f-CNT B2PC2 lungo la direzione dello stiro (evidenziata dalla freccia in giallo).

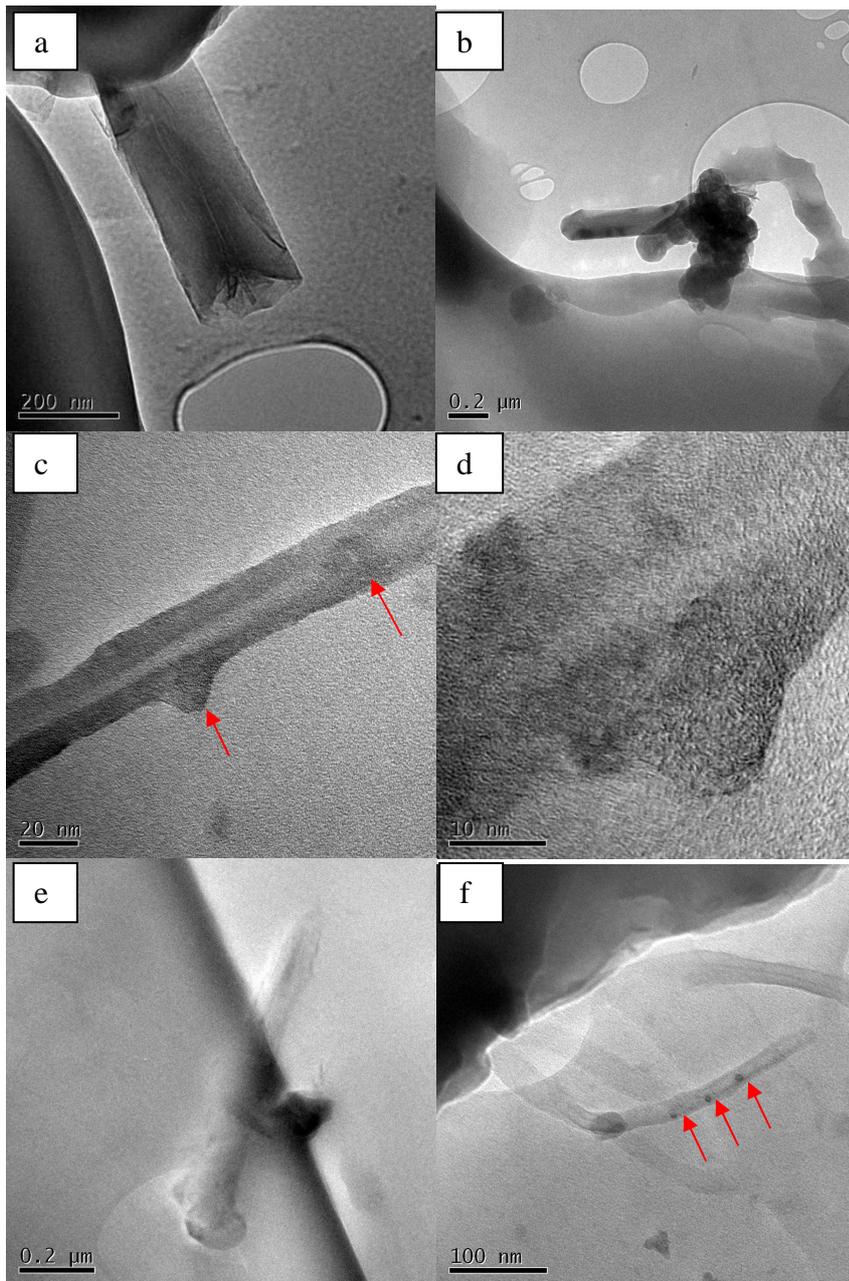


Fig. 4.31 Micrografie TEM di un campione di PA6/CNT SA (a) e di PA6/O-f-CNT SA a diversi ingrandimenti che mostrano varie evidenze di interazione polimero-CNT (b-f)

Risultati e discussione

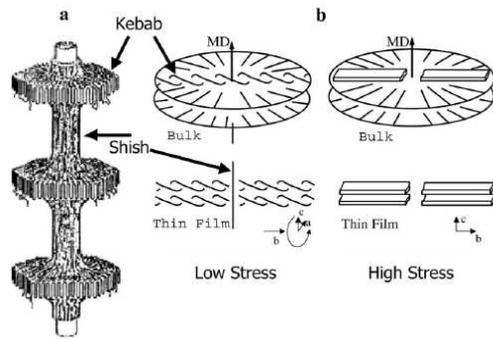


Fig. 4.32 Schematizzazione della struttura *shish-kebab*

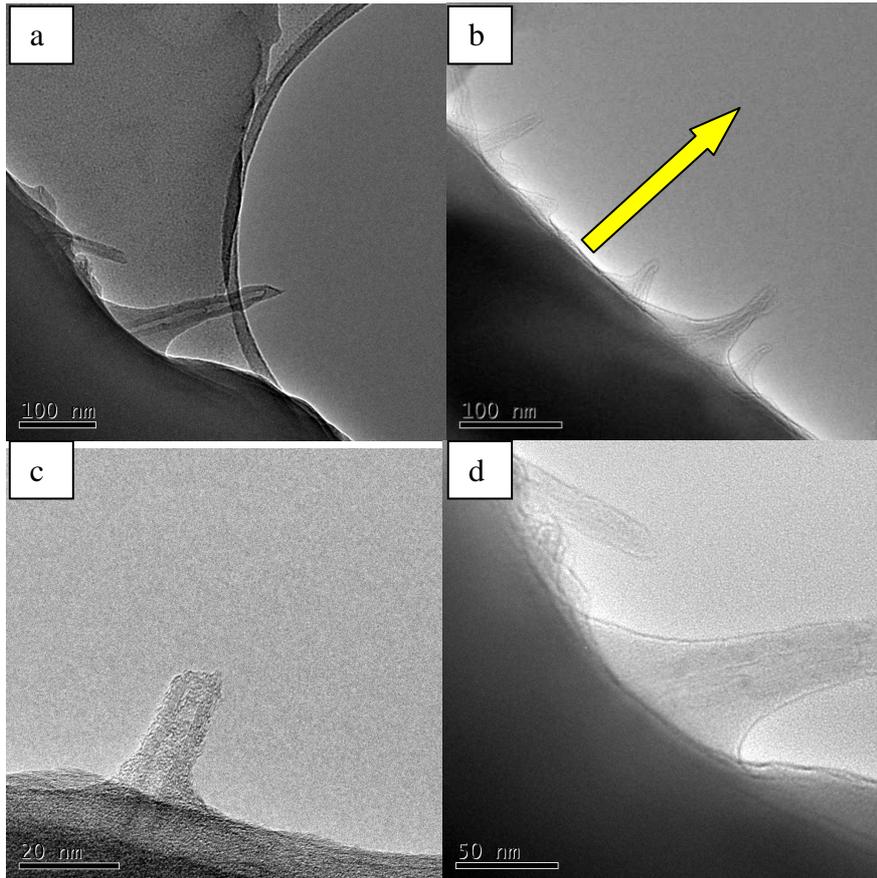


Fig. 4.33 Micrografie TEM di un campione PA6/O-f-CNT B2PC2 che testimoniano fenomeni diffusi di *wrapping* di polimero sulle pareti dei nanotubi, la freccia in 4.33b indica la direzione dello stiro.

4.4 Il sistema PC/CNT

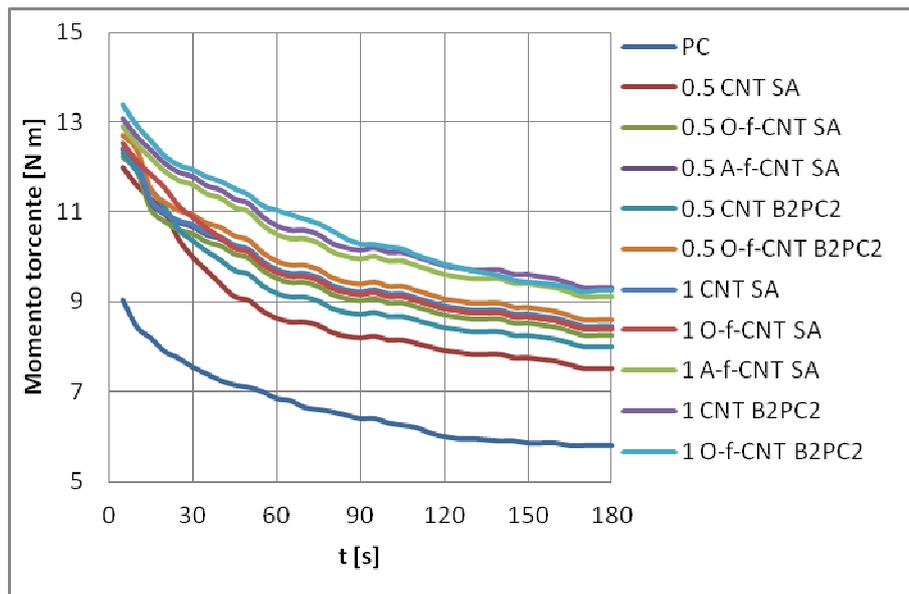


Fig. 4.34 Analisi del momento torcente per nanocompositi a base di PC e CNT

I valori del momento torcente registrati durante la lavorazione del sistema PC/CNT sono riportati in Fig. 4.34. È opportuno notare che, se da una parte l'introduzione dei CNT comporta un aumento consistente della viscosità del fuso, tale incremento è più netto nel caso di CNT B2PC2 (presumibilmente in virtù del loro più alto rapporto L/D) e non ha un andamento monotono con la concentrazione di carica. I sistemi caricati con lo 0.5% di CNT si attestano a valori più bassi di momento torcente, quelli caricati con l'1 e il 2% di CNT hanno un valore iniziale decisamente più elevato, mentre il valore finale di momento torcente dei sistemi caricati al 2% è inferiore a quello dei sistemi all'1% e questo lascerebbe supporre che vi sia l'insorgenza di fenomeni degradativi della matrice o la rottura dei CNT in seguito agli sforzi di taglio.

4.4.1 I test di trazione

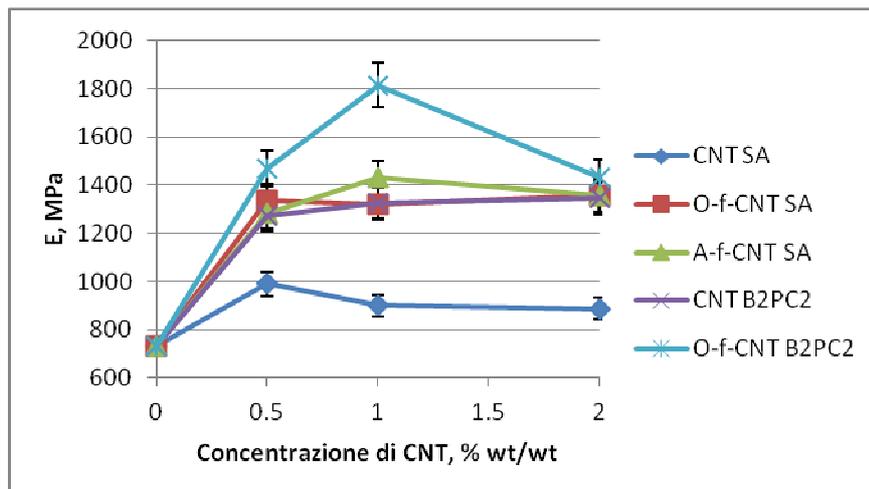


Fig. 4.35 Effetto di concentrazione, funzionalizzazione e tipologia di CNT sul modulo elastico di nanocompositi a base di PC e CNT.

I risultati dei test meccanici di trazione, riportati nella fig. 4.35, confermano sostanzialmente quanto emerso dalle misure di momento torcente. L'aggiunta della carica determina un aumento del modulo elastico. I CNT SA non sortiscono l'effetto rinforzante sperato. La curva esibisce un massimo alla concentrazione di 0.5% dopodiché le proprietà meccaniche dei nanocompositi così ottenuti decadono. La funzionalizzazione dei CNT SA con ossigeno e aria dà vita a dei materiali con modulo elastico più elevato sia del polimero di partenza che di quello caricato con CNT SA tal quali. Per gli O-f-CNT, il massimo si raggiunge allo 0.5% di carica, dopodiché la curva esibisce un plateau. I PC/A-f-CNT SA fanno registrare un massimo all'1% di carica, dopodiché si osserva, anche in questo caso, un plateau. I CNT B2PC2 conferiscono sostanzialmente le stesse proprietà meccaniche degli O-f-CNT SA, mentre gli O-f-CNT B2PC2 fanno registrare i valori più alti di modulo elastico in tutto l'intervallo di concentrazioni investigato e presentano un massimo all'1%. Una spiegazione di tale fenomeno potrebbe essere la migliore dispersione e la maggiore adesione CNT/PC, riscontrata anche nell'analisi morfologica riportata in fig. 4.36 c-d, in cui è evidente la formazione di aggregati nel caso di PC+1%

B2PC2, mentre è stato possibile ravvisare un maggior grado di dispersione nel caso di PC+1% O-f-B2PC2, in cui si osserva anche il *pulling* di strutture ibride PC/CNT, evidenziato nella fig. 4.36 d. un grado di dispersione simile è osservato per B2PC2 e O-f.B2PC2 al 2% (Fig. 4.36 a-b) a dispetto di una morfologia della fase polimerica nettamente differente. Le proprietà meccaniche dei nanocompositi caricati con B2PC2, comunque, non sembrano risentire dell'effetto della funzionalizzazione per tenori di carica pari al 2% in peso.

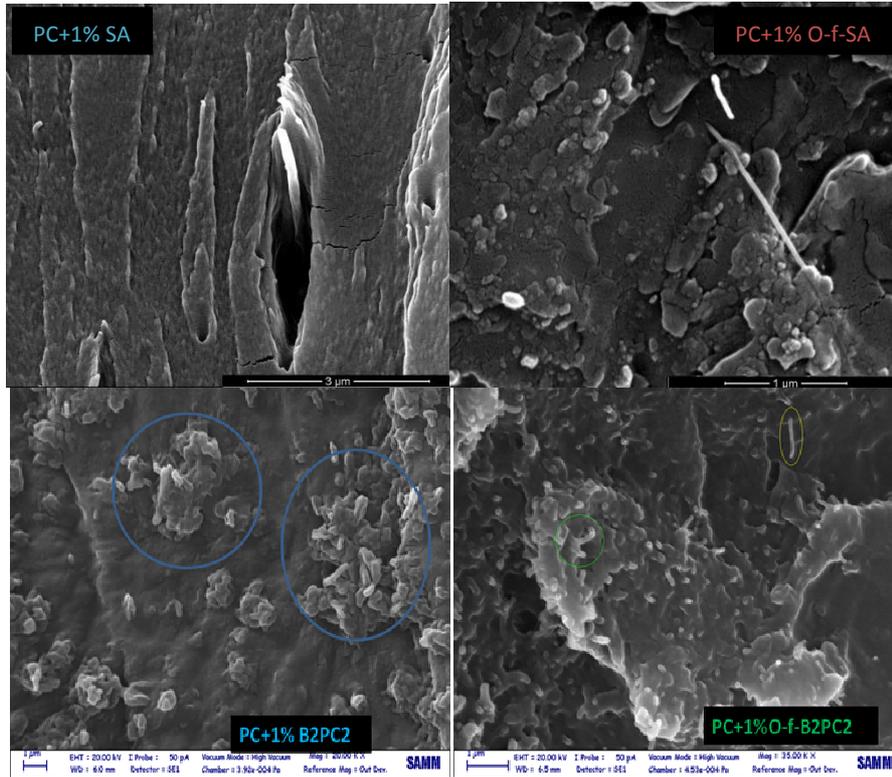


Fig. 4.36 Morfologia SEM di compositi caricati con l'1% di CNT SA, O-f-SA, B2PC2 e O-f-B2PC2.

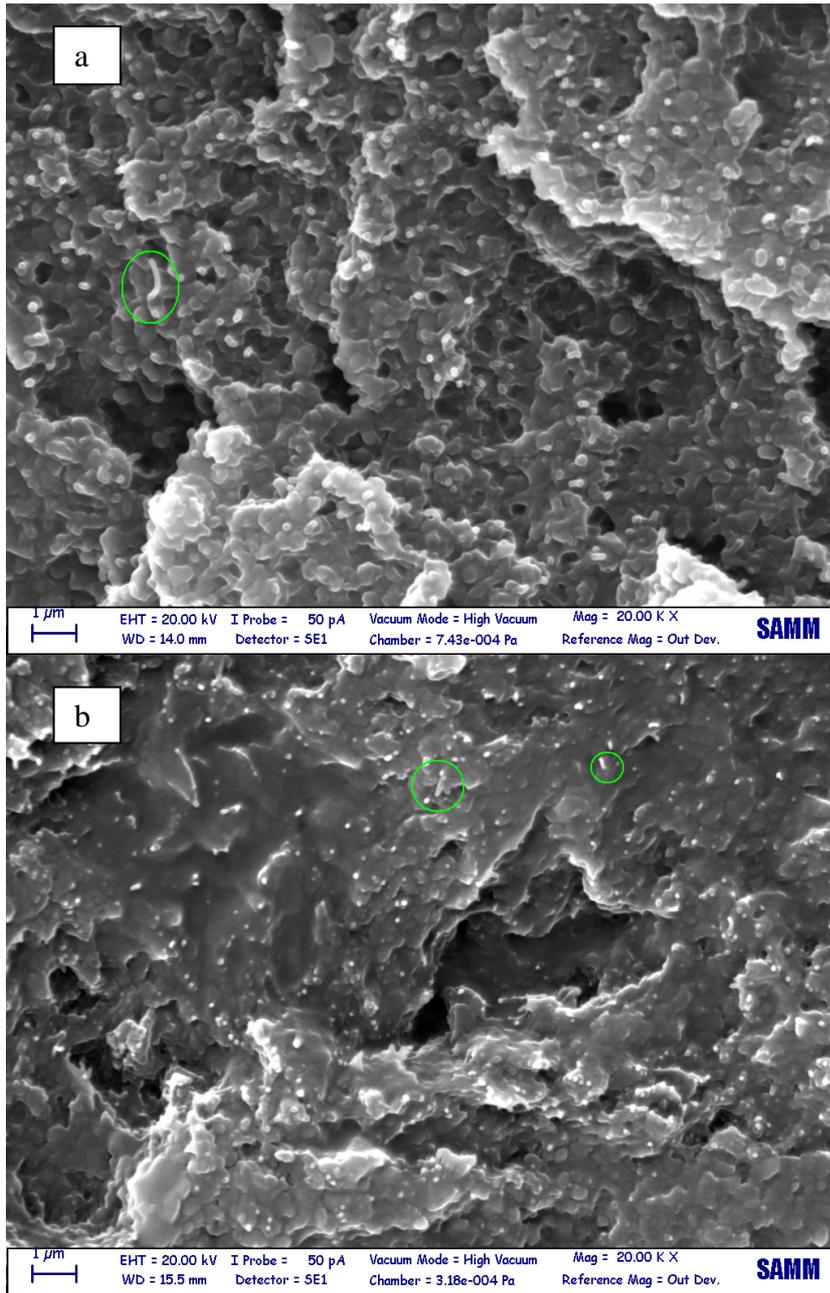


Fig. 4.37 Morfologia della superficie di frattura per PC+2%B2PC2 (a) e PC+2%O-f-B2PC2

(b)

Le proprietà a rottura dei nanocompositi a base di PC/CNT sono riportate nella Fig. 4.38. In merito allo sforzo a rottura (Fig. 4.38 a) possono essere fatte le stesse considerazioni del sistema a matrice PA6. L'introduzione di CNT SA crea un peggioramento di tale proprietà, la funzionalizzazione ad aria e ossigeno si traduce in una tensione a rottura maggiore o, nel caso di carica al 2%, simile a quella del polimero puro. L'introduzione di B2PC2 nel PC porta ad un miglioramento delle proprietà a rottura e rispetto al PC vergine e rispetto agli f-CNT SA. Ancora una volta, il valore più alto è esibito dai nanocompositi PC/O-f-B2PC2. Va detto, altresì, che l'effetto della funzionalizzazione è più marcato nel caso dei CNT SA rispetto ai B2PC2. Una possibile spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che i CNT SA hanno una purezza decisamente inferiore e che, quindi, in quel caso, il trattamento al plasma, oltre a generare funzionalità idrofiliche, riduce la presenza di carbonio amorfo. L'analisi morfologica delle superfici di frattura dei nanocompositi caricati con l'1% in peso di CNT SA, O-f-CNT SA, B2PC2 e O-f-CNT B2PC2 mette in risalto la differenza di adesione interfacciale che si osserva, al variare di tipologia di CNT, per nanotubi tal quali e trattati in plasma di ossigeno. I CNT SA (Fig. 4.36 a) mostrano una debole adesione interfacciale con la matrice, gli O-f-CNT SA (b) esibiscono fenomeni di *bridging*, sintomatici di una interazione matrice-carica in grado di espletare un meccanismo di rinforzo, a conferma della crescita del valore di TS dopo la funzionalizzazione dei nanotubi. Per quanto concerne il sistema caricato con B2PC2 (c) e O-f-B2PC2 (d), si nota che i nanotubi funzionalizzati si disperdono meglio all'interno della matrice (con ricadute positive sul modulo elastico) e la presenza di strutture ibride polimero-nanotubo, sintomatica di buona interazione polimero-filler, giustificherebbe le migliori proprietà a rottura osservate nel caso dei sistemi PC+1% O-f-CNT B2PC2. Per valori di carica pari al 2% in peso, non vi è differenza nel comportamento a trazione tra CNT B2PC2 tal quali e funzionalizzati. Le micrografie relative alla superficie di frattura dei campioni PC+2% CNT B2PC2 (Fig. 4.37 a) e PC+2% O-f-CNT B2PC2 (Fig. 4.37 b), effettivamente, mettono in luce un grado di dispersione sostanzialmente simile e la presenza di *pull-out* di ibridi PC-CNT in ambedue i casi.

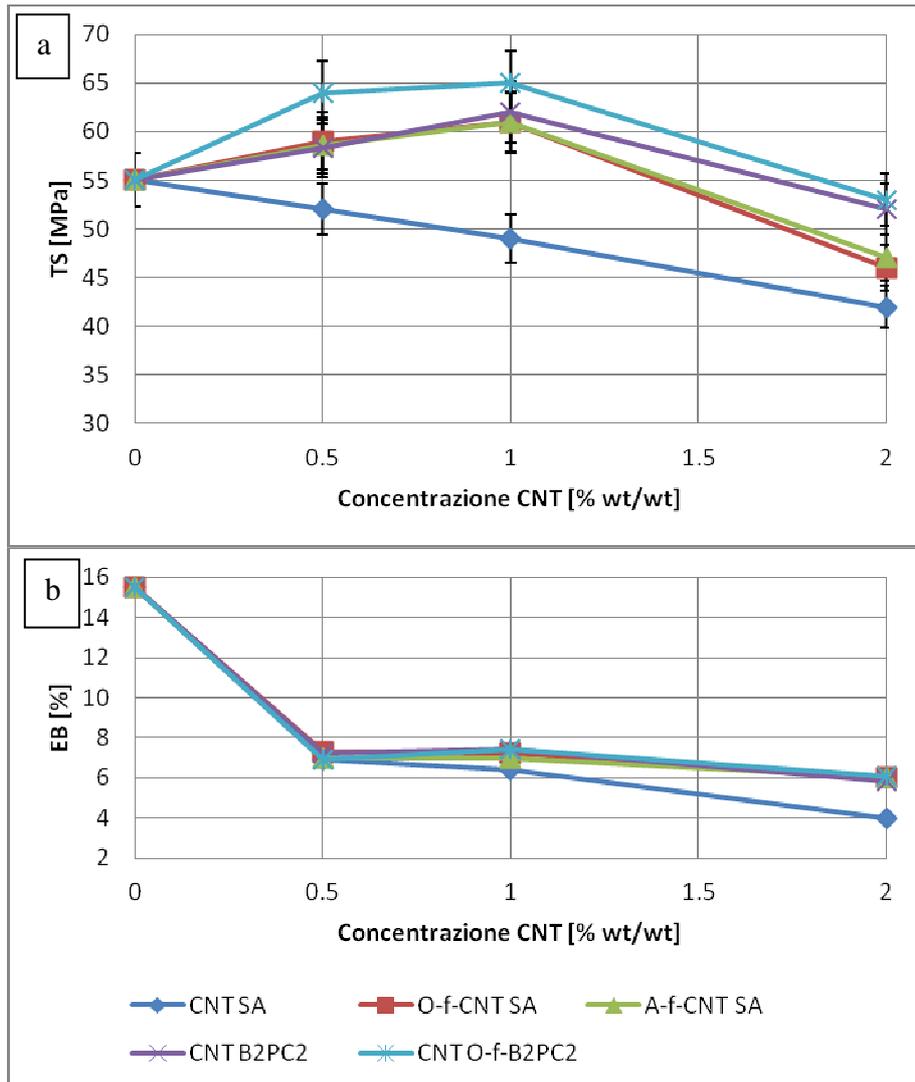


Fig. 4.38 Proprietà a rottura di nanocompositi a base di PC/CNT

4.4.2 Analisi statistica del modulo elastico

I risultati misurati nelle prove di trazione sono stati interpretati mediante analisi *Full factorial* a due livelli. In questo caso, la proprietà presa in esame è stata il modulo elastico. I parametri di riferimento sono stati la concentrazione di carica, la tipologia di nanotubi, l'effetto della funzionalizzazione in plasma di ossigeno per 600 secondi a 120 W. L'analisi della varianza, riportata in tab. 4.7, attribuisce significatività statistica solo alle variabili dotate di *main effect* superiore a 65.7 MPa.

Tab. 4.7 Calcolo della varianza

Campione	min	max	d_i^2	$d_i^2/2g$
A	970	1037	4489	280.5625
B	888	955	4489	280.5625
C	1284	1377	8649	540.5625
D	1280	1380	10000	625
E	1231	1302	5041	315.0625
F	1404	1447	1849	115.5625
G	1400	1506	11236	702.25
H	1750	1890	19600	1225
s^2			4084.5625	
V(E)			816.9125	
SE			28.58168	
Soglia minima di significatività			65.73787	

L'interpretazione grafica del peso delle tre variabili è illustrata in Fig. 4.39, i dati numerici sul *main effect* e le interazioni binarie sono riportati nell'ultima riga della matrice dei contrasti (Tab. 4.8). Sulla scorta di questi risultati si può attestare che tutt'e tre le variabili esercitano un'influenza significativa sulla proprietà in esame. In particolare, le proprietà meccaniche dei materiali paiono beneficiare dell'aumento di concentrazione, della funzionalizzazione e dell'utilizzo di CNT con fattore di forma

Risultati e discussione

e grado di purezza maggiori. Nessuna interazione è particolarmente significativa, dunque non si registrano effetti sinergici o antagonisti delle variabili, eccezion fatta per l'interazione concentrazione-tipologia di CNT. Nel caso dei B2PC2, infatti, l'aumento di concentrazione si traduce in un aumento del modulo elastico misurato, presumibilmente perché questa classe di CNT ha mostrato una miglior capacità di disperdersi nella matrice PC anche a livelli di carica superiori. Non sono state ravvisate, comunque, intersezioni nei grafici relativi alle interazioni binarie nell'intervallo considerato. Analizzando il grafico relativo all'interazione concentrazione-tipologia di CNT, l'intersezione tra le due rette di Box-Hunter relative all'andamento di E in funzione della concentrazione per CNT SA e CNT B2PC2 sarebbe previsto per tenori di carica prossimi allo 0, quindi di scarso interesse dal punto di vista tecnologico.

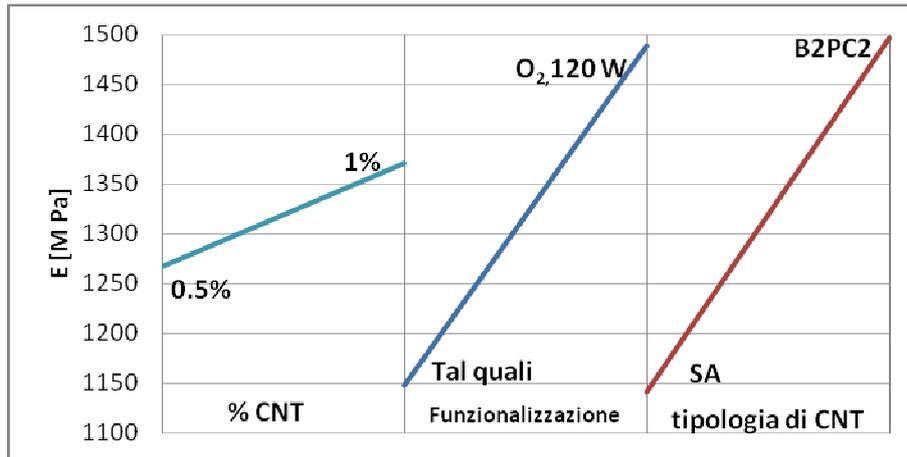


Fig. 4.39 Effetto principale di concentrazione di carica, funzionalizzazione e tipologia di CNT sul modulo elastico del sistema PC/CNT.

Tabella 4.8 Matrice dei contrasti per l'interpretazione del modulo elastico nel sistema PC/CNT

	1	2	3	1	1	2	
	% CNT	funzionaliz.	tipologia CNT	2	3	3	E [MPa]
A	-	-	-	+	+	+	991
B	+	-	-	-	-	+	900
C	-	+	-	-	+	-	1336
D	+	+	-	+	-	-	1336.5
E	-	-	+	+	-	-	1271
F	+	-	+	-	+	-	1429
G	-	+	+	-	-	+	1469
H	+	+	+	+	+	+	1815
main effect	103.375	341.375	355.125	-16.6	148.625	-49.375	1318.4375

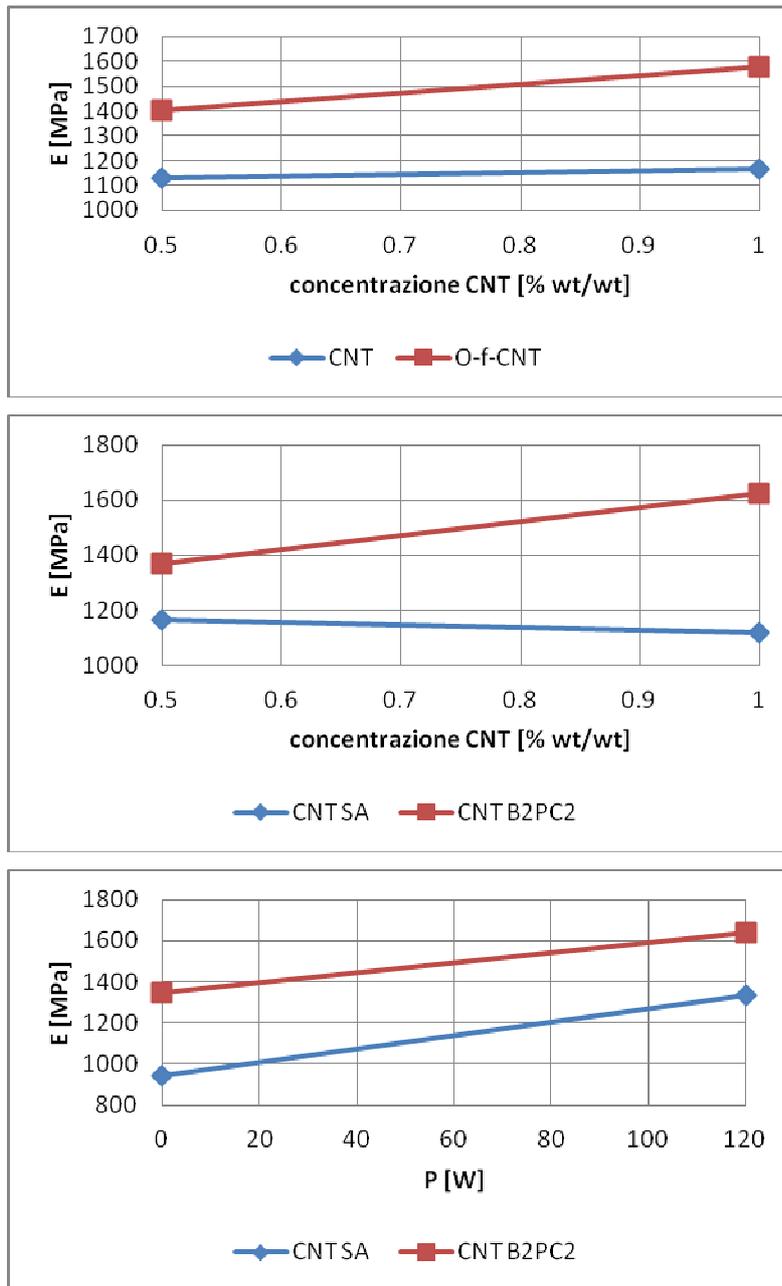


Fig. 4.40 Mappa delle interazioni binarie per il sistema PC/CNT

4.4.3 Prove di impatto (IZOD)

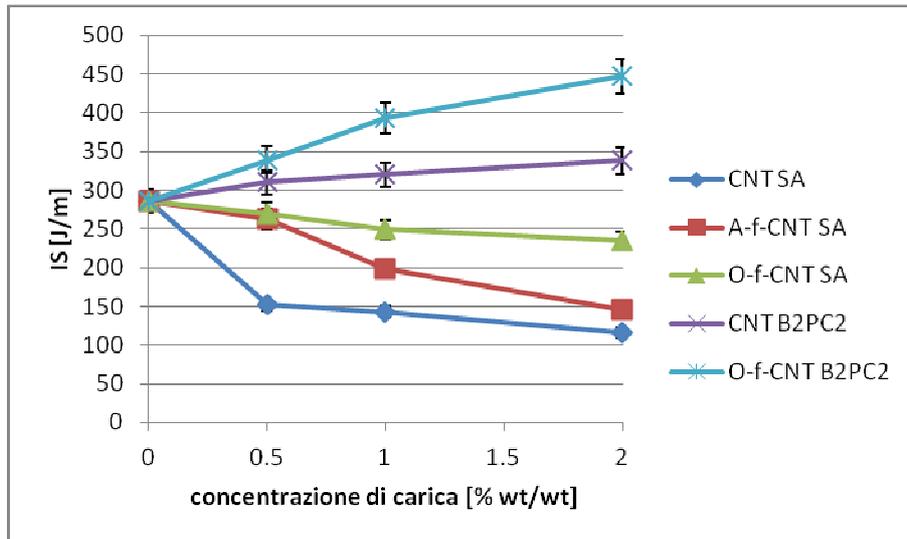


Fig. 4.41 Effetto della concentrazione, del tipo di CNT e del tipo di funzionalizzazione dei CNT sulla resilienza dei nanocompositi a base di PC e CNT.

Nella fig. 4.41 è riportato l'andamento della resilienza in funzione della concentrazione di carica per nanocompositi a base di PC caricato con CNT SA tal quali, CNT SA funzionalizzati in plasma di aria e di ossigeno, CNT B2PC2 tal quali, CNT B2PC2 funzionalizzati in plasma di ossigeno. È possibile considerare l'effetto di concentrazione di carica, tipologia di CNT e funzionalizzazione sulla resilienza dei materiali. Il PC possiede, come ben noto, una notevole resistenza all'impatto. Teoricamente, il punto di forza dei compositi rinforzati coi CNT è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) e all'elevato rapporto rigidità/peso (modulo specifico) dei riempitivi.

L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi (di cui i nanocompositi a base di CNT sono un caso particolare) è essenzialmente connessa all'elevata resistenza delle fibre e al basso peso di fibre e matrice. Particolarmente interessante risulta l'incremento della resistenza alla frattura. Durante la propagazione della frattura nel composito l'energia può essere assorbita secondo 4 meccanismi:

Risultati e discussione

- 1) la deviazione del crack dalla sua direzione;
- 2) la riduzione della deformazione in corrispondenza del crack per azione di rinforzo della fibra;
- 3) il pull out e/o rottura delle fibre a seguito della crescita del crack;
- 4) lo stretching delle fibre che sono ancora connesse alla matrice dopo la crescita del crack.

Se il legame fibra-matrice è debole, la propagazione della frattura avviene attraverso l'interfaccia fibra-matrice, aggirando così la fibra, ma nella deviazione si ha un aumento dell'energia assorbita rispetto all'energia coinvolta nella propagazione della frattura in un materiale senza rinforzo. Inoltre, se le fibre sono debolmente legate alla matrice, possono innescarsi fenomeni di pull-out. Se, invece, l'interazione matrice-fibre è forte, la frattura si propagherà attraverso la fibra senza deviare il suo percorso; in tal caso, si perdono l'aliquota di energia assorbita dalla deviazione del percorso e quella legata al pull out delle fibre ma, in compenso, si ha un maggior assorbimento di energia per la deformazione e la rottura delle fibre che sono connesse alla matrice. [28]

L'aggiunta di CNT al polimero non sortisce sempre un effetto benefico su tale proprietà. La resilienza aumenta in maniera monotona con la concentrazione di riempitivo solo per i nanocompositi a base di CNT B2PC2 (sia puri che funzionalizzati), si mantiene pressoché costante nel caso di O-f-CNT SA, diminuisce all'aumentare del tenore di carica per A-f-CNT SA e, soprattutto, nel caso di CNT SA non modificati. Ciò probabilmente è legato alla migliore capacità di disperdersi degli O-f-CNT B2PC2 e del maggiore rapporto L/D. L'effetto della funzionalizzazione è abbastanza netto, i nanocompositi ottenuti con i CNT funzionalizzati hanno esibito proprietà ad impatto migliori rispetto ai corrispettivi materiali preparati con CNT tal quali.

4.4.4 Prove di HDT

Un'importante informazione sulla resistenza termica dei materiali è fornita dall'indice di distorsione termica (HDT). I risultati ottenuti sono diagrammati in fig. 4.42 e mostrano come il comportamento sia nettamente diverso a seconda che si utilizzino CNT SA piuttosto che B2PC2. Nel secondo caso, infatti, la resistenza termomeccanica dei materiali aumenta rispetto al PC mentre nel caso dei CNT SA tale proprietà si mantiene grossomodo costante rispetto a quella del polimero di partenza, come osservato in diversi casi di polimeri rinforzati con CNT [29].

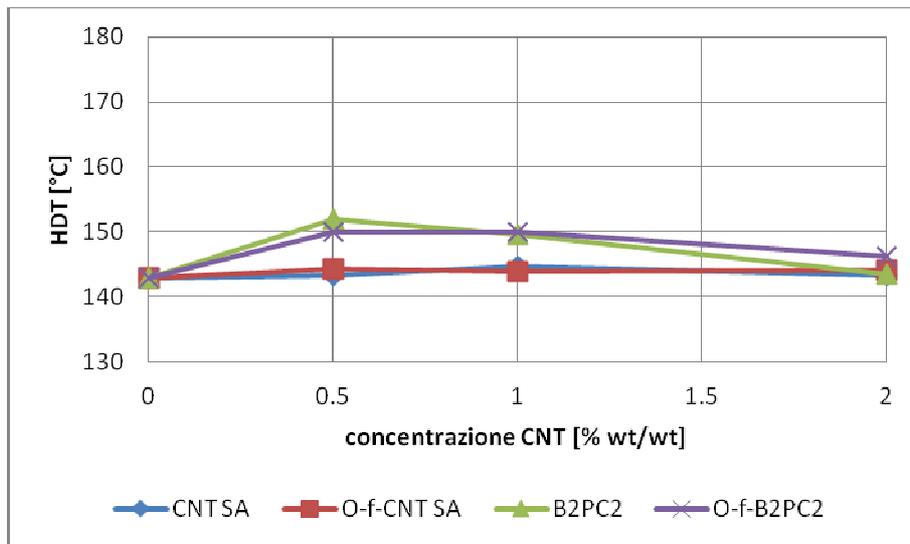


Fig. 4.42 Effetto della funzionalizzazione in plasma di O₂, della concentrazione e del tipo di carica sulla HDT dei nanocompositi PC/CNT

4.4.5 Caratterizzazione dinamico-termo-meccanica (DMTA)

Dalle prove DMTA sono state derivate due grandezze fondamentali: il modulo conservativo E' e il fattore di perdita, denominato $\tan \delta$, che forniscono rispettivamente informazioni sulla componente elastica del materiale (componente reale del modulo complesso E^*) e sul rapporto fra l'energia dissipata e l'energia potenziale massima conservata per ogni ciclo. [30]

I risultati relativi ad E' in funzione della temperatura per i campioni esaminati sono illustrati nella fig. 4.43.

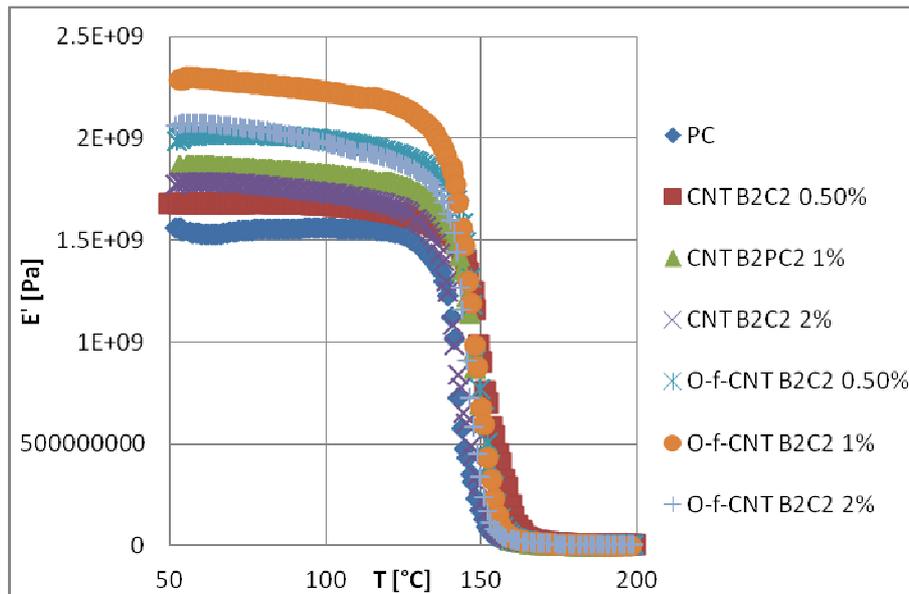


Fig. 4.43 E' in funzione della temperatura per diversi nanocompositi PC/CNT B2PC2

Appare evidente che, nel caso di nanocompositi caricati con B2PC2, l'effetto della funzionalizzazione si traduce in un netto incremento di rigidità, risultato del tutto in accordo coi dati emersi anche nelle prove di trazione ed impatto e riconducibile, sostanzialmente, alla formazione di strutture nanoibride polimero-CNT promossa dalla presenza di terminazioni idrofiliche sulle pareti dei CNT funzionalizzati e ad un miglior grado di dispersione.

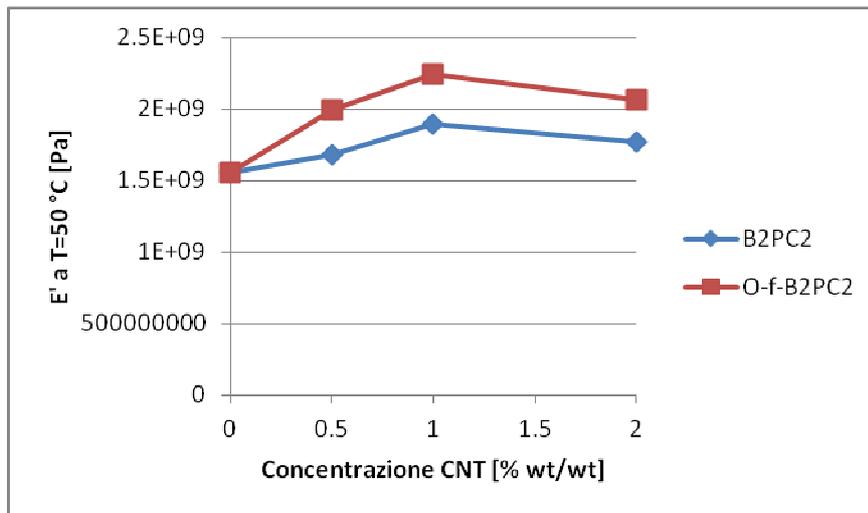


Fig. 4.44 Effetto della funzionalizzazione in plasma di O_2 e della concentrazione di carica sul modulo conservativo a 50 °C di nanocompositi PC/CNT B2PC2

I dati relativi al modulo E' registrato a 50 °C per i nanocompositi a base di B2PC2 e O-f-B2PC2 sono diagrammati nella Fig. 4.44 e ricalcano a grandi linee l'andamento osservato nel caso delle prove di trazione: l'optimum di concentrazione è anche in questo caso rappresentato dall'1% di carica e la funzionalizzazione sortisce un effetto benefico in termini di resistenza a flessione.

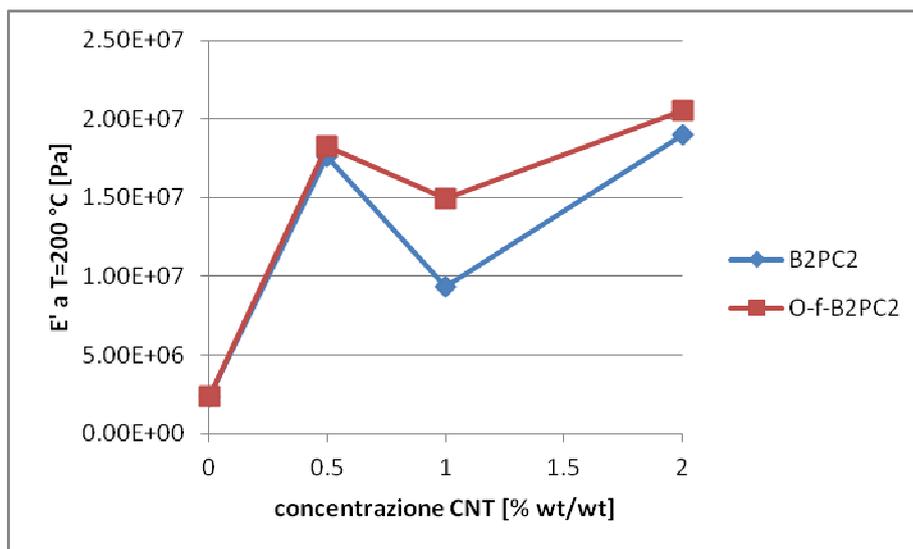


Fig. 4.45 Effetto della funzionalizzazione in plasma di O₂ e della concentrazione di carica sul modulo conservativo a 200 °C di nanocompositi PC/CNT B2PC2

I dati relativi al modulo E' a 200 °C sono riportati in Fig. 4.45 e mostrano, invece, come i materiali più resistenti siano quelli caricati con il 2% di CNT, mentre i polimeri caricati con l'1% di CNT hanno proprietà peggiori.

L'analisi del comportamento della $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i due sistemi in questione è rappresentata in Fig. 4.46 a-b. Noto che al massimo di $\tan \delta$ sia associata la temperatura di transizione vetrosa del materiale, è possibile ravvisare che la T_g dei materiali caricati con O-f-B2PC2 trasla verso valori più alti (di circa 2-4 °C) rispetto al caso dei sistemi PC-B2PC2 e che, altresì, l'altezza del picco si riduce e la forma della banda appare più spanciata, come trovato da Scaffaro et al. [31]. Questi due aspetti suggerirebbero una diminuzione del volume libero a disposizione delle catene polimeriche, che troverebbe una giustificazione nella formazione di strutture ibride polimero-nanotubo, come emerso anche nell'analisi morfologica. Inoltre, per i materiali caricati, dopo il picco la $\tan \delta$ si assesta ad un valore pressoché costante, mentre per il PC tal quale si assiste al tipico incremento della $\tan \delta$, dovuto a un aumento del modulo dissipativo E'' a scapito di E' . questo fenomeno, spesso osservato nei sistemi caricati con nanoparticelle di silice [32], è

stato riscontrato anche nel sistema PC/CNT da Y.T. Sung et al. [33] e lascerebbe supporre che i CNT inducano delle modifiche strutturali al PC. L'area sottesa diminuisce all'aumentare del tenore di carica e questo è sintomatico del fatto che al crescere della frazione ponderale di CNT aumenti la porzione di catene polimeriche confinate. Questa tendenza è maggiore nel caso dei CNT funzionalizzati.

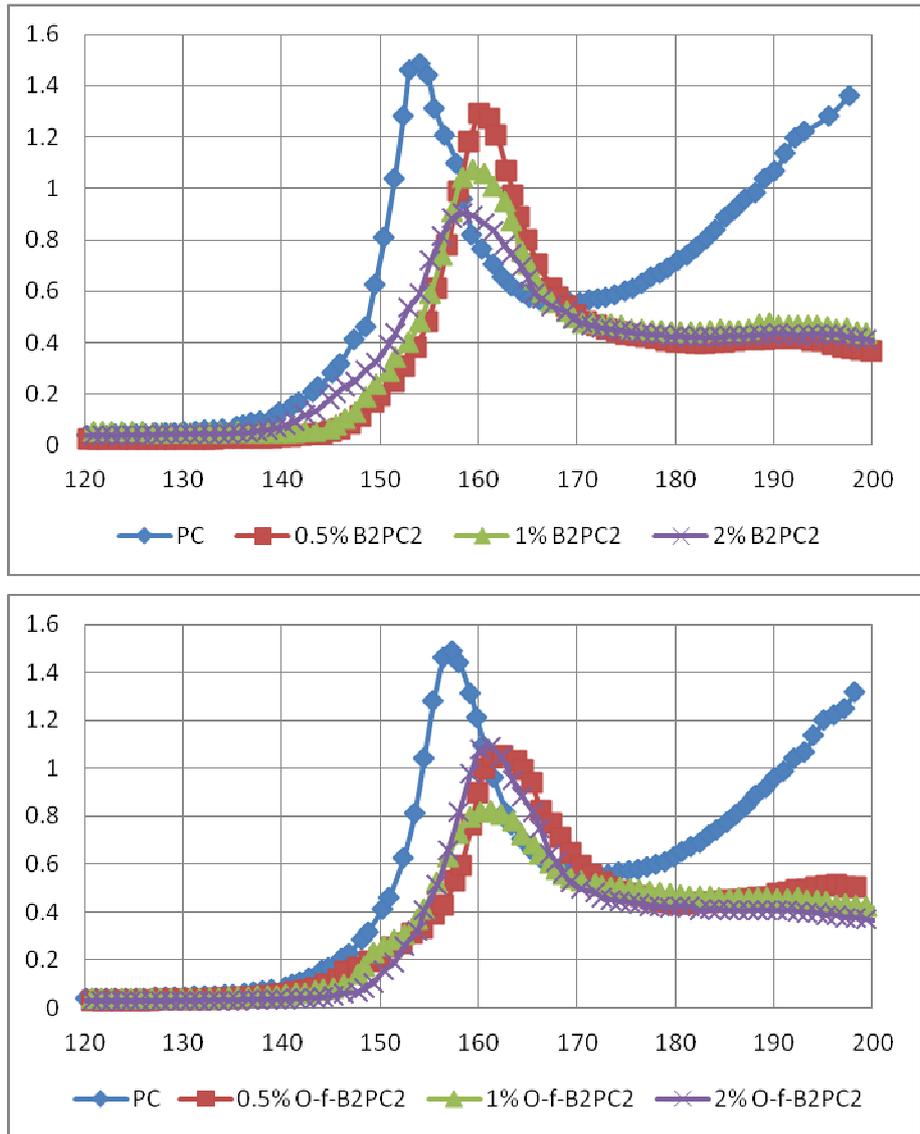


Fig. 4.46 $\tan \delta$ in funzione della temperatura per nanocompositi PC/CNT B2PC2 (a) e per nanocompositi PC/O-f-CNT B2PC2 (b) al variare della concentrazione di carica.

4.4.6 Interpretazione statistica: Effetto di tipologia, funzionalizzazione e concentrazione dei CNT su E'

Dall'analisi della varianza dei dati misurati, riportata in tab. 4.9, è emerso che è possibile attribuire significatività statistica solo alle variabili i cui effetti principali siano superiori alla soglia di $5.8 \cdot 10^7$. Nell'ultima riga della matrice dei contrasti (Tab. 4.10), sono riportati gli effetti principali delle variabili prese in esame (concentrazione, tipologia e funzionalizzazione del riempitivo) e delle loro mutue interazioni sul modulo conservativo a 50 °C. L'interpretazione grafica del peso che la variazione di ciascun parametro (nell'intervallo considerato) sortisce sulla proprietà in esame è riportata nel grafico di Fig. 4.47, la mappa delle interazioni nella fig. 4.48.

Tab. 4.9 Analisi della varianza

Campione	min	max	d_i^2	$d_i^2/2g$
A	1.37E+09	1.39E+09	4E+14	2.5E+13
B	1.36E+09	1384500000	6.0025E+14	3.75156E+13
C	1.69E+09	1779436700	7.99892E+15	4.99933E+14
D	1.87E+09	1.88E+09	1.1664E+14	7.29E+12
E	1.576E+09	1.60E+09	3.85E+14	2.40539E+13
F	1.44E+09	1.52E+09	6.4E+15	4E+14
G	1.99E+09	2.04 E+09	2.73529E+15	1.70956E+14
H	2.25E+09	2.43E+09	3.24E+16	2.025E+15
s^2			3.19E+15	
V(E)			6.38E+14	
SE			25257664	
Soglia minima di significatività			58092627	

Risultati e discussione

Tab. 4.10 Matrice dei contrasti

	1 (% wt/wt)	2 (tipo di CNT)	3 (funzionalizzaz.)	1 2	1 3	2 3	E'
A	-	-	-	+	+	+	1.30E+09
B	+	-	-	-	-	+	1.38E+09
C	-	+	-	-	+	-	1.68E+09
D	+	+	-	+	-	-	1.87E+09
E	-	-	+	+	-	-	1.59E+09
F	+	-	+	-	+	-	1.47E+09
G	-	+	+	-	-	+	1.99E+09
H	+	+	+	+	+	+	2.29E+09
main effect	4.52E+08	2.09E+09	1.12E+09	-57240000	22003922	-89226078	1.69E+09

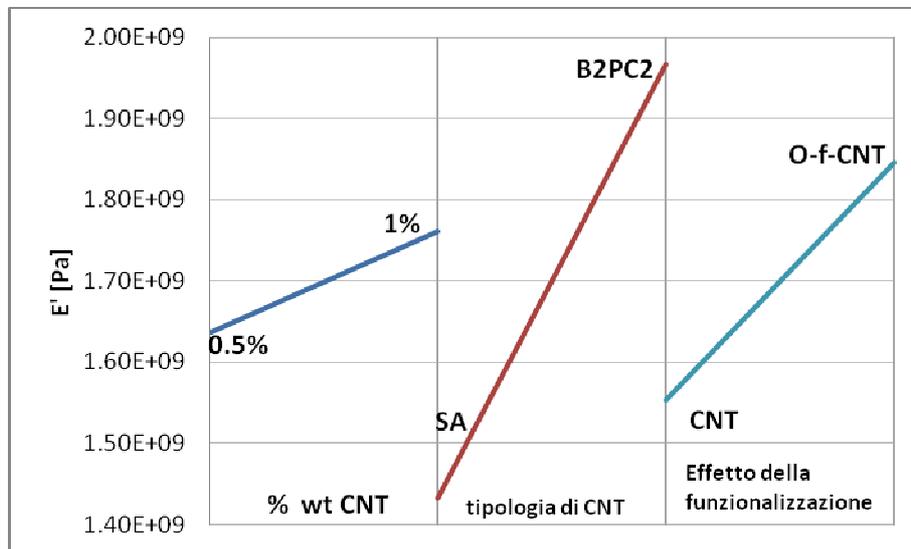


Fig. 4.47 Main effect di concentrazione, tipologia e funzionalizzazione dei CNT

La variabile più influente risulta essere la tipologia dei CNT, seguita dalla funzionalizzazione. Raddoppiando il tenore di carica, il modulo E' misurato aumenta in maniera contenuta. La concentrazione di CNT ha una sua rilevanza statistica (il main effect della concentrazione è circa 10 volte maggiore del rumore

sperimentale medio) ma il suo peso è nettamente inferiore a quello della funzionalizzazione e soprattutto della tipologia di CNT. Una possibile spiegazione teorica potrebbe tirare in ballo l'effetto del fattore di forma.

Infatti, è noto in letteratura [34] che il modulo a flessione è proporzionale al rapporto di forma. All'aumentare del rapporto area superficiale/volume $-A/V-$, aumenta la superficie dell'interfaccia, la cui resistenza influenza le proprietà meccaniche del composito. Scrivendo il rapporto superficie/volume per un filler di forma cilindrica in funzione del fattore di forma ($a = \text{lunghezza/diametro}$) si ottiene:

$$A/V = (2\pi/V)^{1/3} (a^{-2/3} + a^{1/3})$$

Si ricava quindi che il rapporto A/V è massimo nel caso di carica monodimensionale ($a \gg 1$) e carica lamellare ($a \ll 1$). I CNT B2PC2 e gli O-f-CNT B2PC2 hanno un L/D medio di 500-600, i CNT SA hanno una distribuzione di L/D con valori compresi tra 10 e 50, gli O-f-CNT SA hanno subito una diminuzione di diametro in seguito al trattamento al plasma ma in nessun caso è stato osservato (tanto al SEM quanto al TEM) un L/D maggiore di 100, ragion per cui la tipologia B2PC2 espleta un meccanismo di rinforzo più efficace. La funzionalizzazione gioca un ruolo importante nel miglioramento delle proprietà dinamico-meccaniche a flessione, probabilmente per i già citati fenomeni di dispersione e adesione interfacciale.

Anche in questo caso, le interazioni binarie tra le variabili non hanno un peso significativo, nonostante il grafico dell'interazione concentrazione-tipologia di filler, riportato in Fig. 4.48 a, mostri come il modulo E' aumenti con la concentrazione di carica per i sistemi a base di CNT B2PC2, mentre per quelli caricati con CNT SA l'aumento di concentrazione non è accompagnato da un aumento della proprietà in esame.

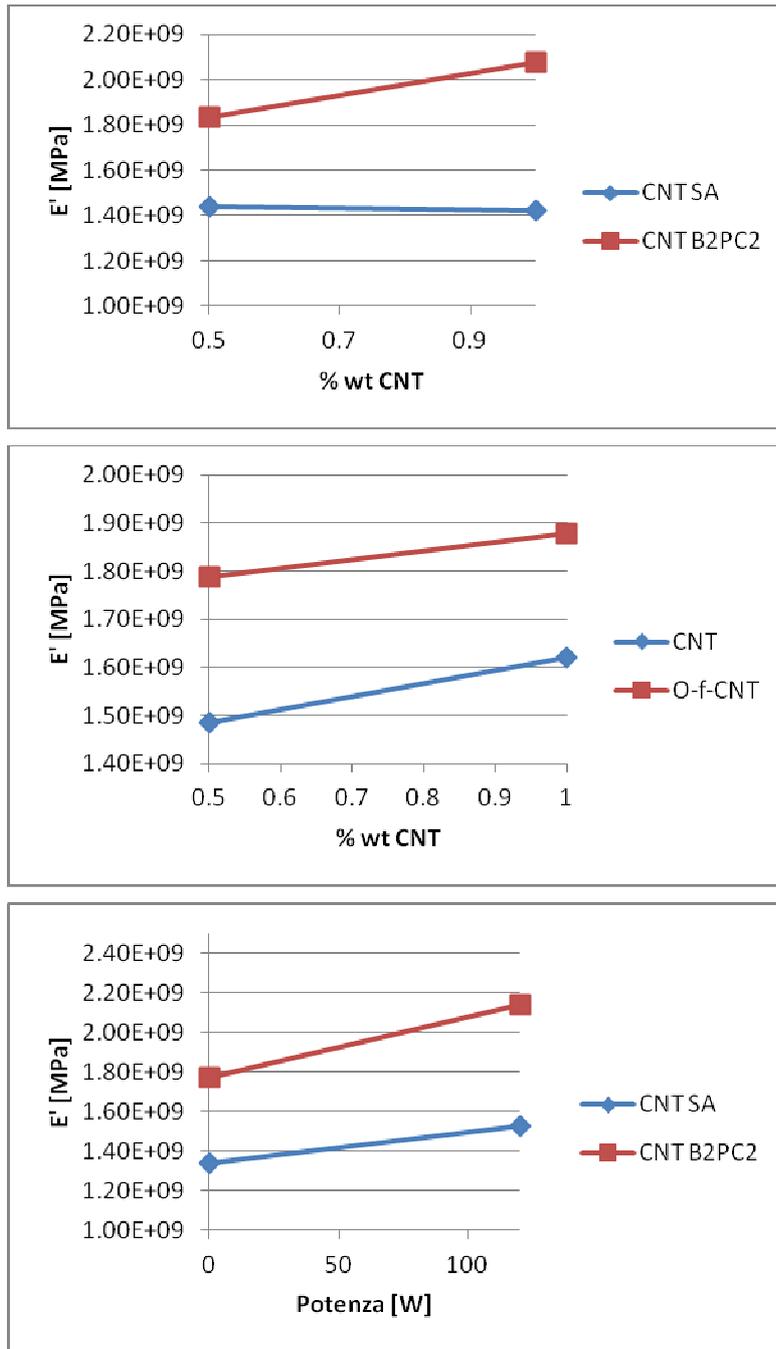


Fig. 4.48 Mappa delle interazioni

4.5 Proprietà elettriche

Il trattamento al plasma con ossigeno può peggiorare o migliorare le proprietà elettriche dei CNT a seconda che si distrugga la risonanza sp^2 o che si creino reticolazioni *inter-shell* a seguito del bombardamento elettronico [35]. I CNT formano aggregati che sono avviluppati tra loro, dando origine a reticolazioni molto complesse. Il meccanismo con cui i nanocompositi a base di CNT divengono conduttivi si basa essenzialmente su due fattori: la formazione di un network di CNT, ossia il raggiungimento della soglia di percolazione elettrica, e l'effetto *tunnelling* degli elettroni che riescono ad attraversare la fase polimerica e dar luogo al passaggio di corrente. Questo secondo aspetto rende i materiali caricati con CNT più "conduttori" del polimero di partenza già a bassi tenori di concentrazione. Le variabili che influenzano la conducibilità di un nanocomposito sono molteplici. Il fattore di forma e la dispersione dei CNT, il loro eventuale allineamento lungo una direzione preferenziale, la natura delle interfasi e la cristallinità del polimero possono influire notevolmente sulle proprietà elettriche del materiale.

Nel caso della PA6, l'inclusione di CNT funzionalizzati porta alla formazione di una morfologia pseudo *shish kebab* o a fenomeni di *wrapping* e ciò potrebbe costituire una barriera isolante che si oppone al passaggio degli elettroni.

Per quanto concerne i sistemi PC/CNT è stato osservato un aumento della temperatura di transizione vetrosa nel caso di inclusione di CNT e questo potrebbe avere delle ricadute sulla conducibilità dei nanocompositi in esame. La funzionalizzazione, in ultimo, alterando la morfologia superficiale dei CNT, potrebbe influire sia sulle variabili che dipendono essenzialmente dai nanotubi (L/D, dispersione, shake-up elettronico, etc.) che sulle proprietà interfasiche.

4.5.1 Le proprietà elettriche dei sistemi a matrice PC

Nelle figg. 4.49-4.51 sono diagrammati a titolo esemplificativo l'andamento di resistenza, resistività e conducibilità di un campione esaminato. La media dei valori di conducibilità misurati per ogni campione è stata diagrammata contro la concentrazione di carica al fine di stabilire l'influenza della concentrazione di filler sulla conducibilità dei nanocompositi. La fig. 4.52 fornisce un quadro dell'incremento della conducibilità sortito dall'aumento della concentrazione di CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2. Sulla scorta di questi risultati, è possibile attestare anche che la funzionalizzazione non inficia eccessivamente le proprietà di conducibilità dei sistemi in esame. Le discontinuità introdotte nel reticolo grafenico dei CNT non hanno alterato le loro proprietà o, forse, tale effetto è stato controbilanciato in qualche misura dal grado di dispersione migliore che si è ottenuto nei sistemi caricati con O-f-CNT B2PC2. La dispersione di un campione di CNT+2% CNT B2PC2 e di CNT+2% CNT B2PC2 sottoposti a test di conducibilità è stata osservata mediante TEM. Le micrografie relative ai due casi sono esposte in Fig. 4.53 a-b e denotano una dispersione molto più omogenea nel caso di utilizzo dei CNT O-f-B2PC2.

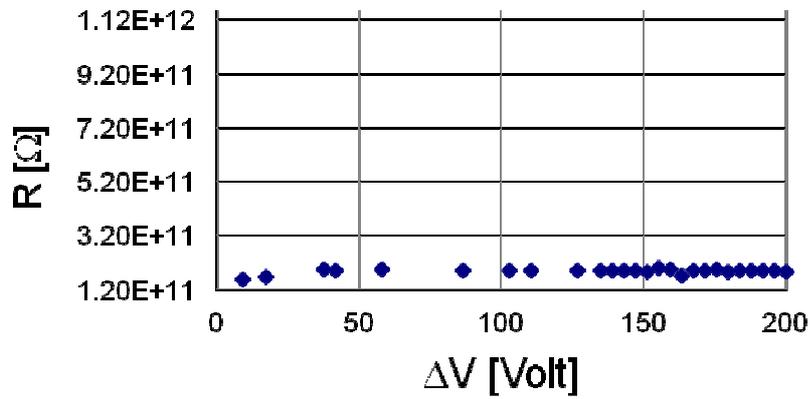


Fig. 4.49 Andamento della resistenza in funzione della ΔV applicata per un campione di PC+0.5% CNT B2PC2

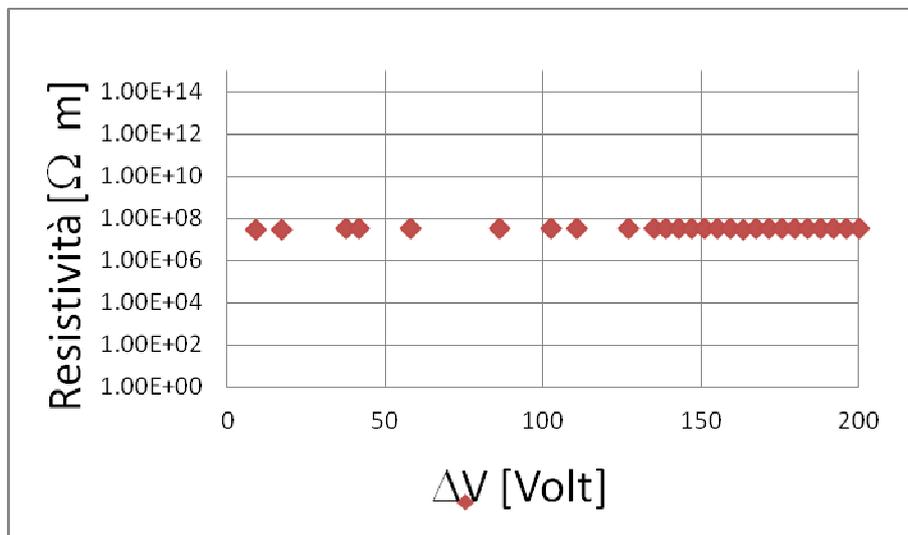


Fig. 4.50 Andamento della resistività in funzione della ΔV applicata per un campione di PC+0.5% CNT B2PC2

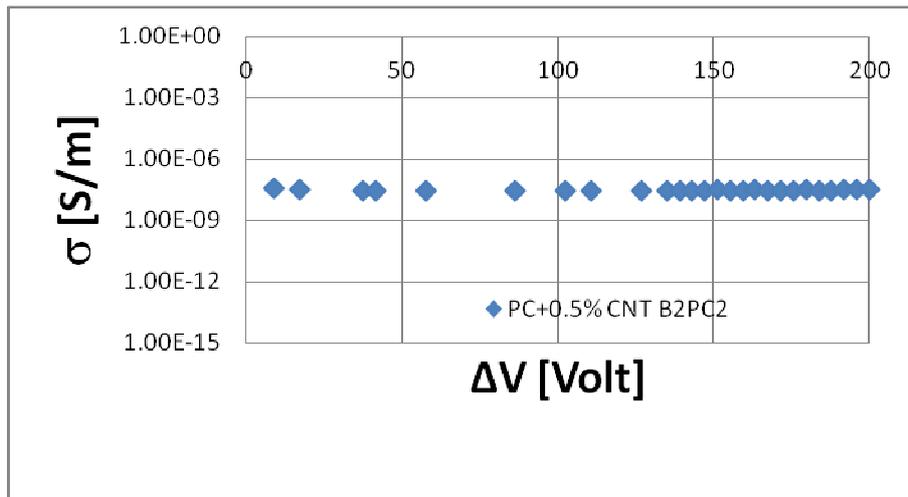


Fig. 4.51 Andamento della conducibilità in funzione della ΔV applicata per un campione di PC+0.5% CNT B2PC2

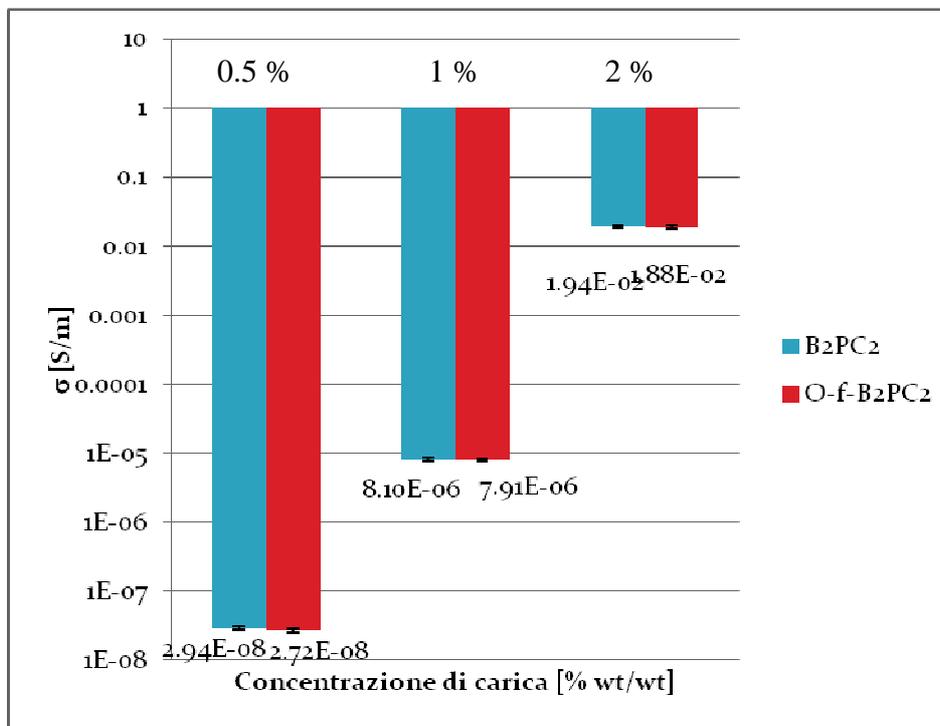


Fig. 4.52 Andamento della conducibilità in funzione della concentrazione di CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2 per nanocompositi a base di PC.

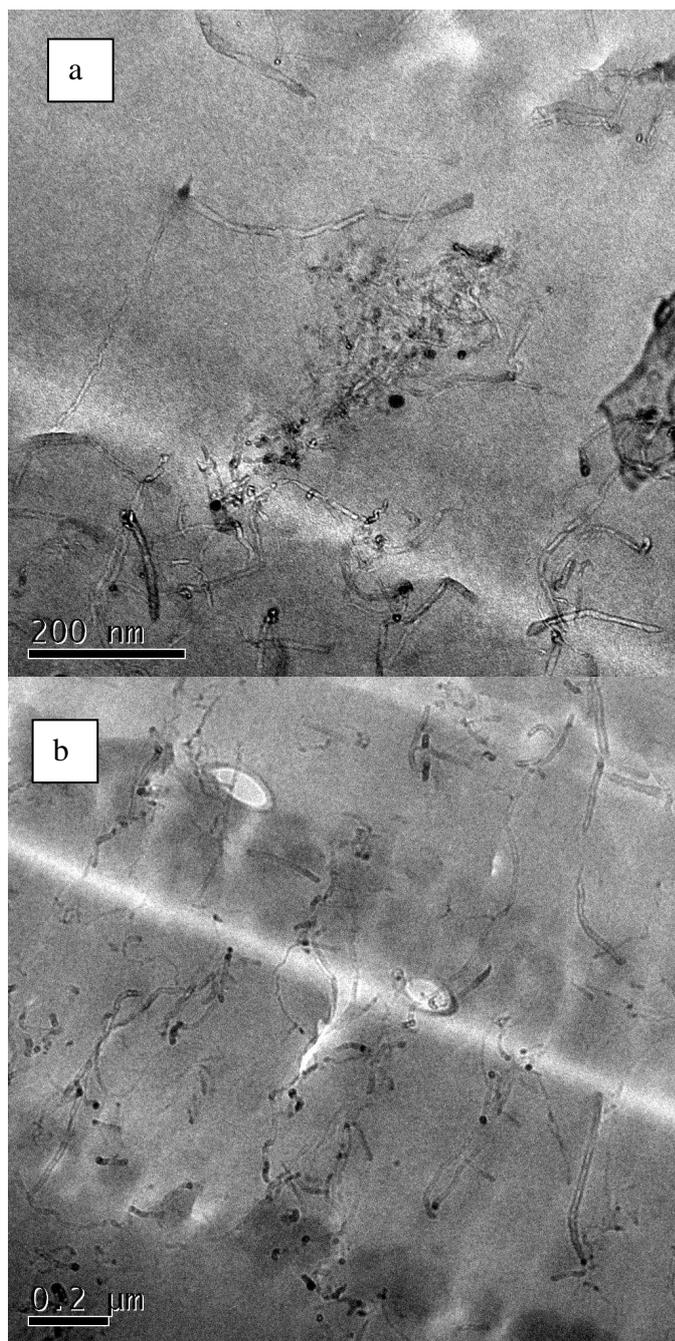


Fig. 4.53 Microscopia TEM della dispersione di CNT in sistemi caricati con il 2% di B2PC2 (a) e O-f-B2PC2 (b)

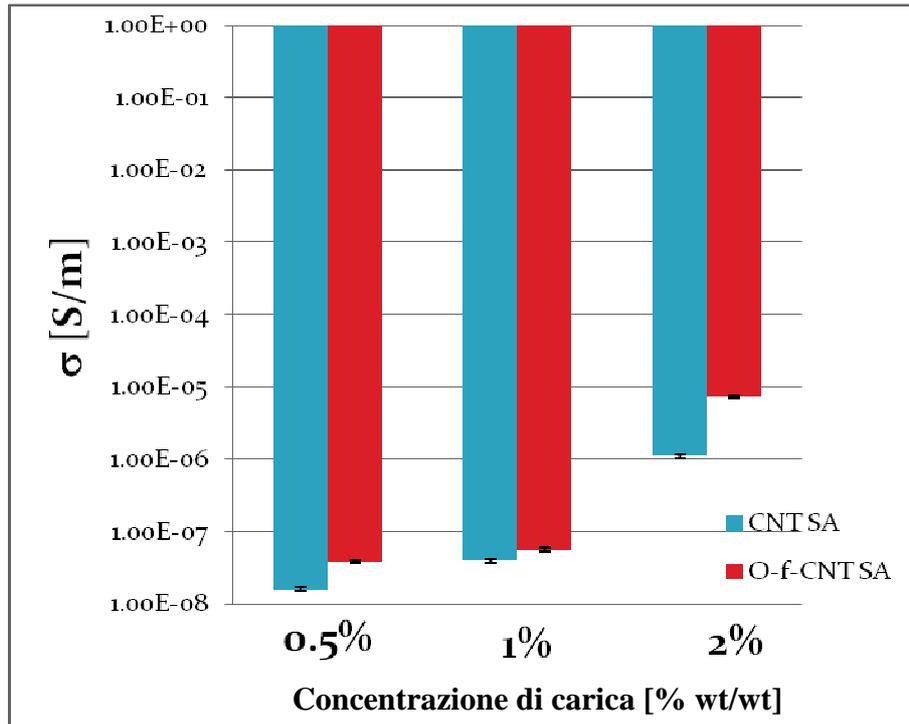


Fig. 4.54 Andamento della conducibilità in funzione della concentrazione di CNT SA e O-f-CNT SA per nanocompositi a base di PC.

Le proprietà elettriche dei nanocompositi ottenuti con i CNT SA tal quali e funzionalizzati sono riportate in Fig. 4.54. appare subito evidente che i valori di conducibilità di questi materiali siano più bassi di quelli riportati dal sistema a base di CNT B2PC2. Nell'interpretazione di questi dati, è doveroso tenere in considerazione due aspetti cruciali: (i) il fattore di forma dei CNT SA è di oltre un ordine di grandezza inferiore a quello dei CNT B2PC2; (ii) CNT SA e O-f-CNT SA hanno sempre manifestato una peggiore dispersione all'interno della matrice polimerica in confronto ai B2PC2 tal quali e funzionalizzati. Va considerato, però, che gli O-f-CNT SA hanno fatto registrare dei valori di conducibilità migliori dei tal quali. Questo dato sembra essere in conflitto con il segnale relativo allo shake up elettronico misurato tramite XPS che metteva in luce come gli O-f-CNT SA avessero subito delle alterazioni – seppur lievi – nel reticolo grafenico. Le possibili cause di questo comportamento sono da ricercare o nel fatto che l'effetto della

dispersione influisca di più di quello dello shake up elettronico $\pi-\pi^*$ oppure nel fatto che il trattamento al plasma, avendo distrutto i composti carboniosi meno stabili (tra cui il carbonio amorfo) ha in qualche modo apportato una miglioria, nonostante l'innesto di discontinuità nel reticolo grafenico.

4.3.2 Le proprietà elettriche delle fibre a matrice poliammidica

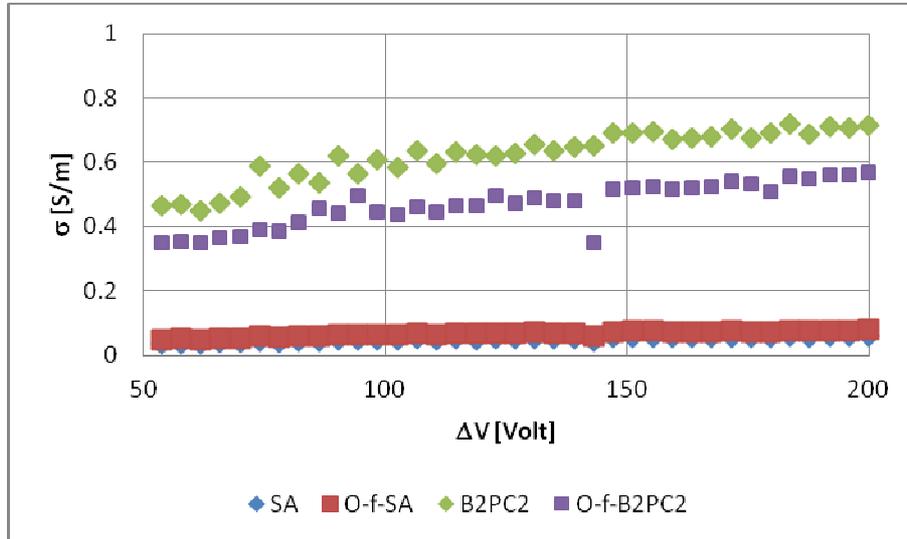


Fig. 4.55 Andamento della conducibilità in funzione della ΔV applicata per fibre a matrice poliammidica caricate con il 2% di CNT SA, O-f-CNT SA, CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2

In Fig. 4.55 è riportato l'andamento della conducibilità elettrica misurata nei test elettrici sulle fibre di PA 6 caricate con il 2% di CNT SA, O-f-CNT SA, CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2 in funzione della ΔV applicata. L'effetto del flusso elongazionale contribuisce a realizzare materiali dotati di conducibilità elettrica relativamente elevata. Per quanto concerne la tipologia di CNT, i B2PC2 si sono rilevati una classe di filler molto più promettente dei CNT SA. L'alto grado di allineamento osservato nel caso di utilizzo di CNT B2PC2, unito all'elevato fattore di forma, ha contribuito al raggiungimento di prestazioni elettriche migliori. L'effetto della funzionalizzazione sortisce un peggioramento della conducibilità elettrica, nonostante gli O-f-CNT B2PC2 avessero fatto registrare il grado di

Risultati e discussione

allineamento più alto. Una possibile spiegazione potrebbe tirare in ballo la forte interazione di questi filler con il polimero, osservata a più riprese durante le indagini TEM, che potrebbe aver costituito un ostacolo al meccanismo di *tunnelling* o, più semplicemente, la parziale distruzione dello shake up elettronico, provata dal fatto che il rapporto ID/IG degli O-f-CNT B2PC2 misurato tramite spettroscopia Raman fosse superiore all'unità. I nanocompositi contenenti CNT SA si attestano a valori di conducibilità decisamente inferiori, presumibilmente per i sopracitati motivi connessi al fattore di forma. Ciononostante, l'effetto della funzionalizzazione anche in questo caso (analogamente a quanto osservato nel caso di nanocompositi PC/CNT SA) non si traduce nella diminuzione della conducibilità elettrica.

Presumibilmente, poiché il rapporto ID/IG di questi sistemi è nettamente inferiore all'unità (0.11 per i tal quali, 0.22 per i funzionalizzati), non sono apprezzabili variazioni sostanziali. Peraltro, gli O-f-CNT SA, beneficiando di una migliore dispersione e di una purificazione ad opera del plasma di ossigeno che ha allontanato il carbonio amorfo, hanno fatto registrare valori di poco superiori a quelli dei CNT SA tal quali.

Bibliografia del capitolo 4

- [1] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 260 (1), 89;
- [2] C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113 (18), 7659,
- [3] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. *Science* 2004, 306(5700), 1362
- [4] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, J. R. Youn, *Carbon* 2006, 44(10), 1898
- [5] C.C. Li, J.L. Lin, S.J. Huang, J.T. Lee, C. H. Chen, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007, 297 (1-3), 275
- [6] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, *Carbon* 2011, 49, 2581.
- [7] G. Socrates *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Chichester (UK): John Wiley & sons Ltd; 2001
- [8] S. Iijima, *Nature* 1991, 354 (6348), 56.
- [9] N. G. Sahoo, S. Rana, J. Whan Cho, L. Li, S. H. Chan. *Progr Polym Sci* 2010, 35(7), 837.
- [10] D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley. *Chem Phys Lett* 2000, 324, 213.
- [11] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen et al. *Acc Chem Res* 2002, 35, 1105.
- [12] H. Park, J. Zhao, J. P. Lu, *Nano Lett* 2006, 6, 916.
- [13] J. F. Friedrich, S. Wettmarshausen, S. Hanelt, R. Mach, R. Mix, E. B. Zeynalov, et al. *Carbon* 2010, 48, 3884.
- [14] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, *Science* 1998, 280, 1253.
- [15] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J Am Chem Soc* 2002, 124, 760.
- [16] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth *Polymer* 2004, 45, 739

Risultati e discussione

- [17] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, et al. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3712.
- [18] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. Zhang, *Macromolecules* 2004, 37, 7214.
- [19] G. X. Chen, H. S. Kim, B. H. Park, J. S. Yoon. *Polymer* 2006, 47(13), 4760.
- [20] H. Xia, Q. Wang, G. Qiu, *Chem. Mater.* 2003, 15(20), 3879.
- [21] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, *Nano Lett.* 2010, 10 (3), 751.
- [22] J. Y. Yook, J. Jun, S. Kwak, *Applied Surface Science* 2010, 256, 6941.
- [23] S. Wang, T. Wang, Y. Li, X. Zhao, J. Han, J. Wang, *Plasma Science and Technology* 2007, 9(2), 194
- [24] C. Fernandez-Sanchez, E. Pellicer, J. Orozco, C. Jimenez-Jorquera, L. M. Lechuga, E. Mendoza, *Nanotechnology* 2009, 20(33), 335501
- [25] A. Maiti, J. Wescott, P. Kung, *Molecular Simulations* 2005, 31 (2–3), 143.
- [26] M. R. Nyden, S. I. Stolarov, *Polymer* 2008, 49(2), 635.
- [27] M. Morcom, K. Atkinson, G.P. Simon, *Polymer* 2010, 51(15), 3540.
- [28] Composites Materials: fatigue and fracture, E. A. Armanios
- [29] Zhiqi Shen, Stuart Bateman, Dong Yang Wu, Patrick Mc Mahon, Mel Dell'Olio, Januar Gotama, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 239–244
- [30] Murayama, T. *Dynamical Mechanical Analysis of Polymeric Material*; Elsevier: Amsterdam, 1978
- [31] R. Scaffaro, G. Carianni, F.P. La Mantia, A. Zerroukhi, N. Mignard, R. Granger, A. Arsac, J. Guillet, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1795-1802, 2000.
- [32] Tsagaropoulos G., Eisenberg A. *Macromolecules* 1995, 28, 6067-6077
- [33] Y.T. Sung, C.K. Kum, H.S. Lee, N.S. Byon, H.G. Yoon, W.N. Kim, *Polymer* 46 (2005) 5656–5661.
- [34] Principles of polymer engineering, N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Oxford Science Publications
- [35] Szetsen Lee , Jr-Wei Peng, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (in press)

5. CONCLUSIONI

Il progetto di ricerca svolto è stato articolato in due fasi.

1. La prima fase, che ha rappresentato anche l'aspetto cruciale di questo lavoro, è stata la funzionalizzazione dei CNT mediante trattamenti *dry chemistry*, ossia tecniche che non contemplassero l'utilizzo di solventi. Tra le possibili soluzioni, si è scelto di sottoporre i CNT ad un trattamento al plasma, allo scopo di dotare la superficie dei CNT di funzionalità ossigenate in maniera rapida.

Si sono utilizzati CNT commerciali come nanoparticelle modello, le reazioni al plasma sono state condotte al variare di tipo di gas (ossigeno, aria), potenza e tempo di trattamento. L'entità della funzionalizzazione è stata misurata mediante test di dispersione e indagini spettrofotometriche (FT-IR, Raman, XPS). La morfologia dei CNT è stata analizzata mediante SEM e TEM. In particolare, il rapporto ID/IG misurato mediante spettroscopia Raman, è stato utilizzato per stabilire il livello di funzionalizzazione di ciascun campione. Si è ottimizzata la reazione mediante analisi statistica (*Full factorial*) e il set di condizioni operative migliore è stato utilizzato anche per la modifica di CNT di sintesi, realizzati dal dipartimento G. Natta del Politecnico di Milano nell'ambito di una collaborazione.

2. I CNT maggiormente funzionalizzati sono stati selezionati come filler per la preparazione di nanocompositi a base di PA6 e PC. Per confronto, si sono preparati compositi anche a base di CNT tal quali. Per i due sistemi è stato indagato l'effetto di concentrazione, tipologia e funzionalizzazione dei CNT sulla lavorabilità e sulle proprietà meccaniche, termomeccaniche, dinamico-meccaniche ed elettriche dei materiali. Anche in questo caso, alcune proprietà di interesse sono state ottimizzate mediante analisi statistica.

I risultati del presente lavoro possono essere così sintetizzati:

- È stato possibile modificare i CNT mediante plasma. È stata ravvisata una totale corrispondenza tra le caratterizzazioni effettuate e questo ha consentito di studiare la reazione di funzionalizzazione, ottimizzandone la resa.
- I CNT funzionalizzati hanno mostrato una migliore affinità con le matrici polimeriche che si traduce nell'ottenimento di una migliore dispersione e una più forte adesione interfacciale.
- La migliore affinità matrice-filler ha avuto delle ricadute positive sulle proprietà meccaniche dei sistemi in esame, che hanno fatto registrare in tutti i casi proprietà meccaniche migliori dei sistemi caricati con CNT non modificati. L'analisi morfologica condotta tramite TEM e SEM sui nanocompositi ha messo in luce la formazione di nanoibridi e, in generale, una forte interazione tra i polimeri e i CNT funzionalizzati (*wrapping*, *bridging*, strutture pseudo *shish-kebab*).
- L'inclusione di CNT non modificati ha in molti casi peggiorato le proprietà meccaniche dei polimeri di partenza.
- I CNT di sintesi hanno conferito ai polimeri proprietà meccaniche migliori di quelli commerciali.
- Le proprietà elettriche dei nanocompositi non risentono eccessivamente della funzionalizzazione e sono maggiormente influenzate dalla concentrazione di carica e dalla tipologia di CNT. In generale, la conducibilità dei sistemi aumenta con la concentrazione e col fattore di forma della carica.
- Le fibre PA6/CNT hanno riportato i valori più alti di conducibilità, presumibilmente in virtù dell'allineamento dei CNT per effetto del flusso convergente.

In definitiva, i risultati ottenuti dimostrano che è possibile migliorare le proprietà meccaniche di un polimero e di aumentarne la conducibilità mediante l'introduzione di CNT funzionalizzati mediante plasma. Il processo utilizzato è rapido (la

funzionalizzazione della carica e il processing richiedono pochi minuti), non richiede la presenza di solventi ed è riproducibile su scala industriale.

Alcuni di questi risultati sono stati oggetto della pubblicazione di un lavoro scientifico in stampa sulla rivista "*Plasma process and Polymers*", un secondo lavoro si trova attualmente sotto revisione e altri due sono in procinto di essere spediti.

Elenco delle scuole di formazione frequentate:

1. Scuola nazionale GRICU di Dottorato di Ricerca 2010, Rimini 12-18 settembre 2010,
2. Scuola nazionale GRICU di Dottorato di Ricerca Muravera (CA) 7-11 Giugno 2009
3. EPF 4th Summer School "Bioplastic and related materials" in Gargnano, lake Garda- Italy- 24/29 may 2009 (scuola internazionale)

Elenco dei seminari seguiti:

1. "Organometallic Catalysis in Water and Supramolecular chemistry", Prof. Eric Monflier ed il prof Sébastien Tilloy dell'Università di Artois, 13-09-2011 Università di Palermo.
2. "Passivity of metals and alloys at the nanoscale", Prof. P. Marcus, Direttore del Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces at Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Francia) 24-02-2011, Università di Palermo.
3. Prof. Sébastien Tilloy "Supramolecular Chemistry: Definitions and Applications" Università di Artois (Francia) 01-06-2010, Università di Palermo.
4. Prof. Frederic Hapiot "Frontier Orbitals: Understanding Organic Reactivity", Università di Artois (Francia) 01-06-2010, Università di Palermo.
5. "Supramolecular chemistry: definition, some examples and application to the use of cyclodextrins in the industrial and pharmaceutical fields" Prof. Sébastien Tilloy, 17/06/2009 Università di Palermo.
6. "Trasformazione di biomasse in combustibili: generalità e ruolo delle tecnologie basate sull'uso di fluidi supercritici", prof. Gerd Brunner, 3-4 giugno 2009 Università di Palermo.
7. "Modelling of multiphase flows in static mixers", Prof. Javorski 21/05/2009 Università di Palermo.

.

Pubblicazioni su riviste ISI

1. R. Scaffaro, A. Maio, S. P. Agnello, A. Glisenti, “Plasma functionalization of multiwalled carbon nanotubes and their use in the preparation of nylon 6-based nanohybrids” (Plasma processes and polymers, in press)
2. R. Scaffaro, A. Maio, “Improvement of the mechanical performance of two polymer-based nanocomposites by plasma-modification of nanoparticles” (under review)
3. R. Scaffaro, M. Morreale, A. Maio, F.P. La Mantia, “Mechanical behaviour of Mater-Bi®/wood flour composites: A statistical approach”, Composite part A (2008)
4. R. Scaffaro, M. Morreale, A. Maio, F.P. La Mantia, “Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer”, Composite part A (2007)

Lavori attualmente in preparazione:

- R. Scaffaro, **A. Maio**, A. Tito, D. Molina, C. Mazzocchia, “Morphology and performances of multifunctional CNT-based materials “ (in preparation)
- R. Scaffaro, **A. Maio**, “Statistical optimization of the performances of PC-CNTs nanocomposites (in preparation)

Pubblicazioni su libri

1. R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, A. Maio and F. P. La Mantia “Green Composites Based on Biodegradable Polymers and Wood Flour” in: “Green composites: properties, design

and life cycle”, chapter 8, Ed. Nova science publishers (2010)

Memorie presentate a congressi nazionali

1. R. Scaffaro, A. Maio “Realizzazione di nanocompositi a base di PA6 e CNT funzionalizzati al plasma”, XX Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole AIM, Terni, 4-8 settembre 2011.
2. R. Scaffaro, A. Maio “Plasma Modification of CNTs and Their Use in the Preparation of PA6/CNT Nanocomposites”, VIII INSTM Conference, Catania, 26-29 giugno 2011.
3. R. Scaffaro, F.P. La Mantia, M. Morreale, G. Lo Re, A. Maio “Eco-compositi Mater-bi/ farina di legno: ottimizzazione delle proprietà attraverso analisi statistica e biodegradazione”, AIM Milano, 13-17 settembre 2009.

Memorie presentate a congressi internazionali

1. R. Scaffaro, A. Maio, “Plasma modification of MWCNTs and their use in the preparation of PA6/MWCNT nanocomposites”, EPF 2011, XII GEP Congress, 26th June - 1st July 2011, Granada, Spain.
2. R. Scaffaro, A. Maio, “Use of carbon nanotubes functionalized via plasma for the preparation of PA6-based nanohybrids”, International Workshop Advances in Polymer based Materials and related Technologies, Capri (NA) –Italy, 29th May-1st June 2011
3. R. Scaffaro, A. Maio, “Carbon nanotubes modification by plasma treatment”, International Workshop Advances in Polymer based Materials and related Technologies, Capri (NA) –Italy, 29th May-1st June 2011
4. A. Maio, R. Scaffaro “Use of carbon nanotubes functionalized via plasma for the preparation of PA6-based nanohybrids” (oral presentation) PPS-27, 2011, 27th World Congress of the Polymer

Attività di formazione svolte e disseminazione dei risultati

Processing Society, May 10-14, Marrakech, Morocco.

5. F. P. La Mantia, R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, A. Maio,
“Polymer-based “green” composites”, Polymerfest Palermo,
august 30-september 2, 2009

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno al mio tutor, Prof. Scaffaro, per avermi dato la possibilità di intraprendere questa esperienza e per avermi supportato/sopportato durante gli anni di tesi e di dottorato; ai miei colleghi del laboratorio di Tecnologia dei Polimeri; al Dott. Simone Agnello e al dipartimento di Fisica dell'Università di Palermo, alla Dott.ssa Antonella Glisenti (Università di Padova), al Dott. Giorgio Nasillo e al Dott. Antonio Zanotto (CGA), al Prof. Carlo Mazzocchia e all'ing. Alina Tito (Dip. "G. Natta", Politecnico di Milano) e, dulcis in fundo, alla mia famiglia.

Dedico questo lavoro alla memoria di mia madre.

“Confusione è parola inventata per indicare un ordine che non si capisce”

(Henry Miller)