



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato in Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica
Indirizzo: Ingegneria Chimica e dei Materiali
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica
SSD Ing-Ind/22

**NANOCOMPOSITI A BASE POLIMERICA AD
ELEVATE PRESTAZIONI:
NANOPARTICELLE CON STABILIZZANTI
IMMOBILIZZATI IN ORGANO-MODIFICATORI**

IL DOTTORE
Elisabetta Morici

IL COORDINATORE
Prof. Salvatore Gaglio

IL TUTOR
Prof. Nadka Tzankova Dintcheva

CO TUTOR
Prof. Francesco Paolo La Mantia

CICLO XXV
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2015

Introduzione e scopo del lavoro

I polimeri recitano un ruolo chiave in un processo di sviluppo e innovazione nel settore di materiali che, alle soglie del XXI secolo, deve necessariamente indirizzarsi alla soddisfazione di molteplici esigenze di carattere sociale e ambientale.

Il progresso degli ultimi anni, nel campo di questi materiali, ha portato alla formulazione dei nanocompositi a matrice polimerica, intesi come materiali costituiti da più fasi, per le quali, almeno una dimensione sia su scala nanometrica. La fase dispersa, denominata carica, con dimensioni al livello del nanometro, permette di ottenere materiali polimerici con caratteristiche complessive nettamente superiori rispetto a quelle delle matrici che la contiene, permettendo inoltre di ottimizzarne proprietà, e quindi prestazioni, in funzione dell'utilizzo richiesto.

Le nano-cariche, pertanto, sono oggi considerate degne di grande attenzione da parte di ricercatori accademici e industriali che, in particolare, si sono focalizzati sulla produzione dei cosiddetti nanocompositi polimerici lamellari, ovvero materiali in cui le nano-particelle, disperse all'interno del polimero, hanno solo una dimensione a livello nanometrico.

Fra la grande varietà di precursori cristallini inorganici lamellari, naturali e sintetici, i più studiati sono sicuramente i minerali argillosi: questi ultimi, infatti, sono facilmente reperibili, economici, eco-sostenibili, non richiedono particolari apparecchiature di processo per la lavorazione, e la loro chimica di intercalazione permette, con semplicità, di modificarli chimicamente al fine di renderli compatibili con i polimeri. Le nanoargille, anche se utilizzate in minima percentuale nella formulazione del nanocomposito (5% circa), sono in grado di migliorare molte proprietà della matrice polimerica, tra cui quelle meccaniche, barriera e antifiama.

I nanocompositi polimero-argilla trovano applicazioni in numerosi settori del mercato e in particolar modo in quello dell'imballaggio, dove sono di fondamentale importanza le proprietà barriera, e in quello automobilistico, in cui particolarmente allettante è la possibilità di ottenere prodotti con pesi ridotti (dovuti alle basse percentuali di nanocarica necessarie), e con proprietà antifiama e quindi più sicuri.

Parallelamente, nelle moderne ottiche di sviluppo sostenibile, la crescente esigenza della società contemporanea di soluzioni atte a ridurre l'impatto ambientale della filiera produttiva e del prodotto a fine a vita, ha dato forte impulso allo sviluppo di prodotti multifunzionali che fossero anche eco-sostenibili ed eco-compatibili.

In risposta alle esigenze sociali si è sviluppato un interesse per i biopolimeri, ovvero, polimeri bio-degradabili e/o prodotti a partire da materie prime rinnovabili al fine di ridurre la quantità di combustibili fossili utilizzati.

I biopolimeri, tuttavia, presentano alcune problematiche, associate con la scarsa stabilità termica, bassa resistenza meccanica, limitate proprietà di barriera bassa resistenza del fuso, che, ad oggi ancora, ne limitano l'applicazione industriale massiva. È quindi indispensabile migliorare le loro proprietà in modo da renderli competitivi con le termoplastiche di origine sintetica.

In questa ottica, la combinazione di un bio-polimero con nanocariche di origine naturale e/o biocompatibili e/o biodegradabili, come le nanoargille, è sicuramente una soluzione per rendere idonei all'uso quotidiano questi materiali per la maggior parte degli scopi applicativi cui sono destinati.

Gli svantaggi connessi con l'uso delle nanocariche argillose sono inerenti alla loro tendenza ad accelerare la degradazione termo- e foto- ossidativa della matrice polimerica in cui sono inserite, a temperature inferiori a quelle delle transizioni (T_g e/o T_m) della matrice stessa. Il mondo accademico concorda nell'affermare che nei nanocompositi polimero-argilla si formano gli stessi prodotti di degradazione della matrice vergine ma si registra una sensibile riduzione dei tempi di induzione. Le ipotesi più accreditate per spiegare il fenomeno sono da ricondursi alla decomposizione degli organo-modificatori organici, usati come compatibilizzanti fra la nanocarica e la matrice, e alla presenza di impurità, quali ioni ferro, nell'argilla stessa.

La degradazione, sia essa causata dalla temperatura che dalla luce, è un insieme di processi chimici e fisici che inducono cambiamenti strutturali irreversibili e portano ad un deterioramento del materiale, compromettendo quindi, le prestazioni

finali dei manufatti. Lo studio dei processi di degradazione e stabilizzazione dei polimeri diventa allora di fondamentale importanza per la progettazione e la realizzazione di un componente durevole che possa trovare applicazioni industriali.

Al fine di incrementare la durabilità, l'approccio tradizionale vede l'incorporazione all'interno delle matrici di particolari additivi, detti stabilizzanti. Nonostante la chimica degli stabilizzanti abbia raggiunto livelli di conoscenza piuttosto avanzati, ad oggi, l'impiego di queste molecole, in miscela con polimeri, continua a mostrare problemi legati essenzialmente alla bassa stabilità termica, alla scarsa solubilità con la matrice polimerica, alla migrazione verso la superficie del manufatto, alla disattivazione dovuta a reazioni chimiche con altri componenti del sistema tra cui l'argilla stessa; è necessario, quindi, sviluppare nuovi sistemi stabilizzanti.

Lo scopo di questa tesi di dottorato è quello di presentare un approccio innovativo alla stabilizzazione che porti alla formulazione di una nuova classe di nanocompositi bio-polimerici multifunzionali, a basso impatto ambientale e con una migliore stabilità sia termo- che foto-ossidativa rispetto ai bio-nanocompositi tradizionali. In particolare, il lavoro di ricerca oggetto di tale tesi è focalizzato su nanocompositi a base di biopolimeri e nano-ibridi inorganici sintetizzati attraverso l'impiego di sistemi lamellari nano-strutturati.

Al fine del raggiungimento dell'obiettivo finale si è dapprima provveduto a immobilizzare molecole di stabilizzanti in organo-modificatori. Successivamente, ci si è focalizzati sulla produzione di nanoparticelle innovative basate sia su silicati stratificati e organo-modificatori contenenti molecole stabilizzanti, che su idrossidi doppi lamellari intercalati con anioni stabilizzanti organici.

Tutte le nanoparticelle ibride sintetizzate, sono state utilizzate nella formulazione di bio-nanocompositi a base di poliammide 11 (PA11) e acido polilattico (PLA).

I materiali sono stati caratterizzati con analisi di base (FT-IR, DSC, WAXS GC-MDS, NMR, TGA), con tecniche di microscopia (SEM, TEM), con analisi reologiche e attraverso test di stabilità (termica ed UV).

La combinazione complessiva di molecole di stabilizzanti e nano-argille offre, un percorso interessante che permette di coniugare la multifunzionalità di nanoparticelle ibride con l'ottenimento di nanocompositi polimerici stabili e ad elevata durabilità aventi un alto potenziale per applicazioni ad elevate prestazioni.

Indice

Parte prima: Stato dell'arte

1. Nanocompositi polimero-argilla	1
1.1 Introduzione ai nanocompositi polimerici	1
1.2 Nanoargille	4
<i>1.2.1 Nanoargille a scambio cationico</i>	6
<i>1.2.2 Nanoargille a scambio anionico</i>	11
1.3 Nanocompositi polimero-argilla	14
<i>1.3.1 Preparazione e struttura dei nanocompositi polimero-argilla</i>	15
<i>1.3.2 Proprietà dei nanocompositi polimero-argilla</i>	20
1.4 Nanocompositi a base di bio-polimeri e argilla	26
Bibliografia	29
2. Degradazione	31
2.1 Introduzione	31
2.2 Degradazione termo- e foto- ossidativa	32
<i>2.2.1 Poliammide 11: degradazione termo e foto- ossidativa</i>	37
<i>2.2.2 Acido Polilattico: degradazione termo e foto- ossidativa</i>	43
2.3 La degradazione dei nanocompositi polimero-argilla	50
Bibliografia	55
3. Stabilizzazione dei materiali polimerici	57
3.1 Introduzione	57
3.2 Antiossidanti	63
<i>3.2.1 Fenolo stericamente impedito</i>	63
<i>3.2.2 Trolox</i>	65
<i>3.2.3 Acido Ferulico</i>	67
3.3 Stabilizzanti UV: ammine stericamente impedito	68
Bibliografia	69

Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti

4. Preparazione e caratterizzazione delle innovative nanoparticelle multifunzionali	71
4.1 Nanocariche (ST)OM-MMt	71
<i>4.1.1 Parte sperimentale</i>	72

4.1.2 Risultati e Discussione	78
4.2 Nanocariche (ST)LDH	93
4.2.1 Parte sperimentale	94
4.2.2 Risultati e Discussione	98
4.3 Conclusioni	111
Bibliografia	112
5. Nanocompositi a base di poliammide 11	113
5.1 Parte sperimentale	113
5.2 Risultati e discussione	117
5.2.1 Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio cationico	117
5.2.2 Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio anionico	125
5.2.3 Termo-ossidazione dei nanocompositi	131
5.2.4 Foto-ossidazione dei nanocompositi	138
5.3 Conclusioni	144
Bibliografia	146
6. Nanocompositi a base di Acido Polilattico	147
6.1 Parte sperimentale	147
6.2 Risultati e discussione	151
6.2.1 Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio cationico	151
6.2.2 Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio anionico	158
6.2.3 Termo-ossidazione dei nanocompositi	164
6.2.4 Foto-ossidazione dei nanocompositi	176
6.3 Conclusioni	180
Bibliografia	182
7. Conclusioni	183

1. Nanocompositi polimero-argilla

1.1. Introduzione ai nanocompositi polimerici

I materiali polimerici vengono tradizionalmente additivati con composti inorganici, sintetici o naturali, per migliorare le loro proprietà o semplicemente per ridurne i costi di produzione. I materiali così formulati presentano almeno due fasi distinte da un punto di vista fisico o chimico e prendono il nome di compositi.

I riempitivi abitualmente usati in campo industriale, quali per esempio carbonato di calcio, fibre di vetro e mica, impartiscono, però, al materiale risultante anche delle caratteristiche indesiderate come aumento di peso, fragilità ed opacità [1].

Molti degli svantaggi arrecati alle proprietà del materiale dalle cariche tradizionali possono essere superati allorché si passa alla formulazione di nanocompositi polimerici. Questi ultimi possono essere definiti come una nuova classe di materiali compositi costituiti da matrice polimerica e rinforzi particellari aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro. I rinforzi nano-particellari prendono il nome di *nanofiller* o nanorinforzi e vengono classificati in tre tipologie distinte, a seconda del numero di dimensioni che presentano in campo nanometrico (Fig 1-1):

- *nanoparticelle isodimensionali*, 3D, hanno le tre dimensioni caratteristiche dell'ordine dei nanometri (un esempio sono i Polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS);
- *nanotubi o nanofibre*, hanno due dimensioni dell'ordine dei nanometri mentre la terza è più estesa (un esempio sono i nanotubi di carbonio);
- *nano-layers*, sono caratterizzati dall'aver una sola dimensione dell'ordine dei nanometri; tipicamente si presentano in forma di cristalliti inorganici stratificati in cui ogni strato possiede uno spessore di alcuni nanometri, mentre le altre due dimensioni possono raggiungere anche le migliaia di nanometri (per esempio le nanoargille).

Il riempitivo di dimensioni nanometriche è caratterizzato da un elevato rapporto tra area superficiale e volume e, conseguentemente, le caratteristiche degli atomi di superficie prevarranno su quelle degli atomi interni [2].

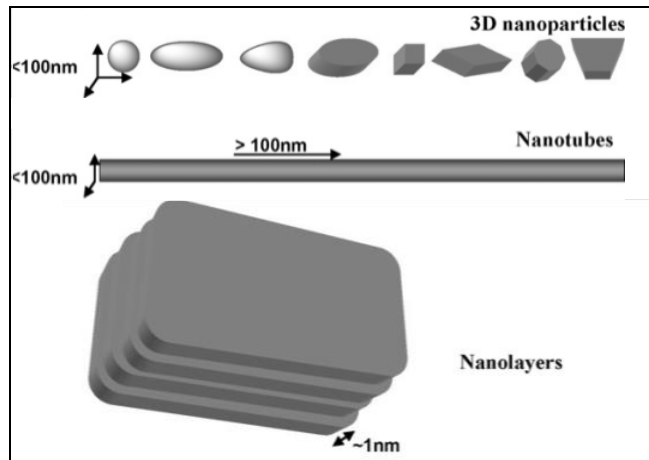


Figura 1-1. Nanocariche: suddivisione in base alle dimensioni nanometriche [2]

Il passaggio da compositi a nanocompositi, ovvero da cariche micro-particellari a nano-particellari, implica, inoltre, che le interazioni tra i diversi componenti presenti nel sistema si giochino sulla scala del nanometro e ciò fa sì che le proprietà macroscopiche del materiale ne risultino significativamente alterate.

Le nanocariche, se vengono ben disperse all'interno della matrice polimerica, portano alla generazione di un sistema nano-strutturato contraddistinto da una considerevole area di contatto matrice/filler. L'interfaccia tra la fase organica della matrice e quella inorganica della carica può essere pensata come una "regione di interfase" con proprietà nuove, intermedie tra le due fasi e significativamente diverse da quelle del bulk polimerico. Lo spessore di tale regione è dell'ordine del nanometro, ma la frazione volumetrica del materiale all'interfase può occupare fino al 50% dell'intero volume del campione ed è molto più significativa rispetto ai micro-compositi tradizionali. Le interazioni interfacciali fra le nanoparticelle e la matrice influenzano le proprietà globali del materiale portando ad un miglioramento

esponenziale delle proprietà della matrice, piuttosto che ad un miglioramento lineare che tipicamente si ottiene nei compositi. [3-8].

Uno dei principali vantaggi nell'uso di nanocariche è, pertanto, connesso con la possibilità di ottenere migliori proprietà fisiche e meccaniche della matrice con un bassissimo tenore di carica. Mentre nei compositi convenzionali sono necessarie generalmente grosse quantità di filler, comprese tra il 10 ed il 50% in peso, nei nanocompositi si riescono ad ottenere proprietà superiori rispetto alla matrice di partenza con l'aggiunta di piccole percentuali di nanofiller (2-6% in peso). In tal modo è possibile preparare materiali caratterizzati da una più bassa densità e da una migliore processabilità rispetto a quelli prodotti utilizzando rinforzi tradizionali [9-10].

I nanocompositi, ottenuti mediamente con un 5% in peso di nanocariche, presentano proprietà superiori non solo rispetto la matrice di partenza, ma anche rispetto i compositi tradizionali caricati con percentuali di carica superiori, fra cui:

- maggiore resistenza all'urto e all'abrasione
- maggiore rigidità
- maggiore stabilità dimensionale
- diminuzione del coefficiente di espansione termica
- ridotta permeabilità ai gas
- aumentata resistenza ai solventi
- aumentata conducibilità ionica
- minor velocità di rilascio di calore durante la combustione
- facile riciclabilità.

Inoltre si ottengono anche vantaggi estetici nel prodotto nanocomposito rispetto al materiale composito caricato con additivi tradizionali. Le caratteristiche superficiali, infatti, sono simili a quelle del polimero puro, costanti lungo la superficie del manufatto e, a causa delle dimensioni nanometriche delle nanocariche, si minimizza lo *scattering* della luce incidente. I principali vantaggi estetici sono dati, dunque, dalla minore rugosità, buona trasparenza ottica, brillantezza e dalla forma del prodotto stabile nel tempo [11-14,6].

1.2. Nanoargille

Le nanocariche che hanno riscosso maggior interesse, non solo scientifico, ma anche industriale, sono le nano-argille. Le ragioni per cui questi minerali argillosi sono molto utilizzati per la produzione dei nanocompositi sono molteplici:

- sono facilmente reperibili e a basso costo;
- non richiedono particolari apparecchiature di processo per la lavorazione, e la produzione dei nanocompositi può essere effettuata utilizzando i tradizionali processi produttivi utilizzati per la matrice (estrusione, stampaggio ad iniezione, filmatura ...);
- hanno un basso impatto ambientale;
- la loro chimica di intercalazione, nota e studiata dal 1961, permette loro di essere facilmente modificate chimicamente e rese compatibili con i polimeri [3, 5, 15-16].

Le nanoargille si presentano come strutture spazialmente ordinate: gli strati lamellari, con spessori tipicamente nell'ordine del nanometro, sono separati l'uno dall'altro da uno spazio chiamato interstrato o galleria. L'interazione fra le lamelle dovuta a forze relativamente deboli di Van der Waals, infatti, fa sì che le lamelle stesse si organizzino in strutture a *sandwich* dette tattoidi, formate da più strati separati da un *gap* regolare; l'insieme di più tattoidi genera grani di argilla, le cui dimensioni sono all'incirca dell'ordine dei 10 micron (Fig. 1-2).

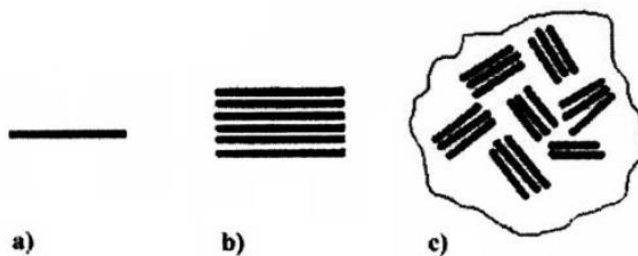


Figura 1-2. a) cristallo-lamella; b)tattoide; c) grano di argilla.

Le singole lamelle hanno una struttura cristallina mentre nell'interstrato si trovano ioni solvatati da molecole di acqua che sono legati da legami di tipo ione-dipolo. La presenza degli ioni solvati è legata alla necessità di bilanciare l'eccesso di carica che si genera nel cristallo lamellare a seguito di sostituzioni isomorfe degli ioni reticolari. Gli ioni solvatati caratterizzano la struttura delle argille e ne determinano il loro utilizzo.

Le nanoargille presentano caratteristiche strutturali adatte al loro impiego nella preparazione di nanocompositi polimerici. Tuttavia, per disperdere cariche idrofiliche in matrici polimeriche idrofobiche, è necessario compatibilizzare la superficie del minerale. Le particelle di *nanofiller* devono essere, infatti, singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo da sfruttare la notevole superficie specifica delle singole lamelle e in maniera che ciascuna particella nanometrica contribuisca allo stesso modo alle proprietà complessive del nanocomposito.

Generalmente la nanoargilla viene, allora, modificata a produrre argille organo-modificate, tramite l'utilizzo di additivi organici che fungono da compatibilizzanti.

I metodi tradizionali per la preparazione di argille organo-modificate prevedono una reazione di scambio ionico fra gli ioni solvatati dell'argilla e surfrattanti ionici recanti catene alchiliche. A seguito delle reazioni di scambio ionico, le lamelle dell'argilla saranno intervallate da uno strato inter-lamellare costituito in gran parte dal compatibilizzante, legato tramite interazioni di tipo coulombiano alla carica della lamella, e con la coda organica libera nell'inter-strato: in questo modo si favorirà l'intercalazione del polimero nella successiva fase di preparazione del nanocomposito [3-15].

Una caratteristica fondamentale delle argille è perciò connessa con la loro capacità di scambiare gli ioni dell'interstrato; tale capacità è quantificata in base ad un parametro IEC (Ionic Exchange Capacity) misurato in milliequivalenti per grammo in meq/g o più frequentemente in milliequivalenti su 100 grammi (meq/100g); poiché la carica dello strato non è localmente costante ma varia da strato a strato, si considera un valore medio sull'intero cristallo. La capacità di scambio ionico, e di conseguenza il parametro IEC, è fortemente influenzata dalla

natura dell'argilla, dalle sostituzioni isomorfe negli strati lamellari e quindi dalla natura delle rocce dove tale argilla si forma.

Le nanoargille comunemente usate si dividono in due grandi gruppi, a scambio cationico o a scambio anionico, rispettivamente con un eccesso di carica negativa e positiva sulla superficie delle lamelle. Per le argille a scambio cationico il parametro IEC viene anche chiamato CEC (Cationic Exchange Capacity).

1.2.1. Nanoargille a scambio cationico

Le nanoargille a scambio cationico più utilizzate per la formulazione dei nanocompositi sono quelle che appartengono alla classe di argille denominate fillosilicati stratificati. I fillosilicati sono minerali argillosi, facilmente reperibili, caratterizzati da una struttura lamellare costituita da strati bidimensionali (lamelle) intervallati da spazi interlamellari contenenti cationi e molecole di acqua. Ciascuna lamella è formata a sua volta dall'unione di singoli strati di silice con coordinazione tetraedrica uniti a strati di allumina o magnesia con coordinazione ottaedrica.

Esistono due tipi di fillosilicati: i fillosilicati 1:1, come il caolino, nei quali ogni lamella è formata da due soli strati (uno ottaedrico e uno tetraedrico); ed i fillosilicati 2:1, come la montmorillonite, nei quali una singola lamella è formata da uno strato ottaedrico interposto fra due strati tetraedrici.

I fillosilicati 2:1 possono presentare delle sostituzioni isomorfe dei cationi Si^{4+} con Al^{3+} negli strati tetraedrici e dei cationi Al^{3+} e Mg^{2+} rispettivamente con Mg^{2+} e Li^{+} in quelli ottaedrici; così le lamelle costituite da questi strati sono dotate di carica negativa in eccesso che viene bilanciata dagli elementi presenti negli spazi interlamellari come cationi alcalini o alcalino-terrosi, solvatati, a loro volta, da molecole di acqua.

La montmorillonite, l'hectorite e la saponite sono i fillosilicati 2:1 più usati per la produzione di nanocompositi [17]. In tabella 1-1 sono riportate le rispettive formule chimiche: con M viene indicato un catione monovalente, mentre con x il grado di sostituzione isomorfa.

SILICATO	FORMULA GENERALE
Montmorillonite	$M_X(Al_{4-x}Mg_x)SiO_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_X(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$MxMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Tabella 1-1. Formule chimiche dei fillosilicati 2:1 comunemente impiegati

La montmorillonite (**MMt**) è un materiale altamente disponibile in natura (costituisce il componente principale della bentonite, rappresentandone il 50%). Cristallizza in lamelle dello spessore di un nanometro, caratterizzate da una lunghezza superficiale che può arrivare al micron, formando aggregati composti da circa 25 lamelle sovrapposte. Questa caratteristica fornisce alla montmorillonite un elevatissimo rapporto superficie/volume (700-800 m²/g, contro i 10 m²/g del talco).

La base cristallografica della montmorillonite (fig.1-3), è, come anticipato, una struttura a strati 2:1 di silice e allumina: un unico strato ottaedrico di allumina (Al₂O₃) tra due strati tetraedrici di silice (SiO₄) e in modo che gli ioni ossigeno dello strato ottaedrico appartengono anche allo strato tetraedrico.

Il numero di ossigeni terminali degli strati di silicati spesso non è sufficiente per completare le coordinazioni ottaedriche, e quindi i vertici rimanenti vengono occupati da ioni OH⁻ aggiuntivi.

Il silicato lamellare è caratterizzato dall'aver solo i due terzi dei siti ottaedrici disponibili occupati: i cationi che li occupano sono gli Al³⁺. Essi sono parzialmente sostituiti, isomorficamente, da cationi Mg²⁺ e Fe²⁺ ed inoltre sono presenti anche dei cationi Al³⁺ al posto dei cationi silicio tetraedrici. L'eccesso di carica negativa che si crea viene bilanciata da vari cationi mono o bivalenti (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) solvatati e che, non potendosi inserire all'interno del cristallo, restano situati sui bordi dello stesso, occupando la regione interstrato.

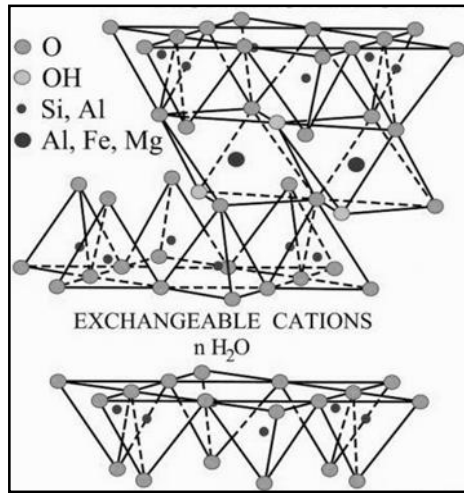


Figura 1-3 Struttura della montmorillonite

Cationi e acqua non fanno parte della struttura cristallina e possono essere facilmente sostituiti da altri cationi; le lamelle sono tenute insieme da forze d'interazione deboli e facilmente possono essere separate le une dalle altre. Le montmorilloniti sono, quindi, caratterizzate da significative proprietà di scambio cationico. I valori della CEC per la montmorillonite, variano tra 80 e 150 meq/100g dipendentemente dal grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo [3].

Le montmorilloniti naturali più utilizzate per la sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica sono di due tipi che si differenziano a seconda del tipo di cationi interlamellari presenti nella struttura: la montmorillonite calcica, avente i cationi Ca^{2+} , e la montmorillonite sodica con gli ioni Na^+ . Quest'ultima presenta una minore forza di attrazione fra le lamelle che la costituiscono per via della maggiore dimensione dei cationi sodio rispetto agli ioni calcio e alla loro minore densità di carica; di conseguenza la montmorillonite sodica avrà una maggiore CEC rispetto quella calcica, e sarà più facilmente modificata al fine di aumentare la sua compatibilità con la matrice polimerica. Inoltre la presenza all'interno delle gallerie di cationi monovalenti, piuttosto che bi- o poli- valenti, agevola il rigonfiamento del silicato, provocato da molecole d'acqua, necessario per la reazione di scambio ionico.

Le montmorilloniti naturali sono comunque utilizzabili solo per la produzione di nanocompositi a matrici idrofile.

Le considerazioni generali fatte precedentemente valgono anche in questo caso: i cristalli dell'argilla sono di natura idrofila pertanto il livello di interazione con polimeri aventi natura idrofoba, o comunque con polimeri scarsamente polari, può risultare piuttosto basso e la diffusione di un polimero tra le lamine risulterebbe complesso. Se l'interazione fisica fra la montmorillonite e la matrice polimerica è scarsa si ottiene un sistema "immiscibile" in cui il polimero non si intercala nelle gallerie, e le proprietà del materiale risultante sono vicine a quelle dei compositi tradizionali.

Al fine di utilizzare la montmorillonite come nanocarica idonea per la produzione di nanocompositi a matrici idrofobiche, è necessario modificare organicamente la superficie dell'argilla rendendola lipofila o organofila e quindi compatibile con la matrice organica.

La montmorillonite (Fig 1-4) viene di solito organo-modificata utilizzando, nelle reazioni di scambio ionico, surfattanti cationici quali alchil-ammonio o alchil-fosfonio [4].

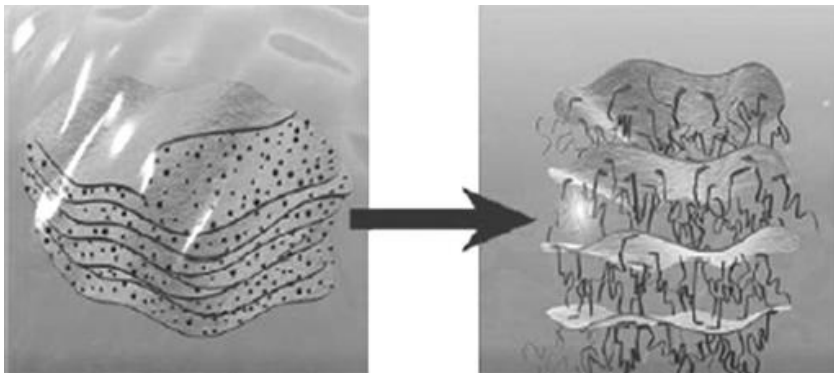


Figura 1-4 Immagine schematica della modifica a seguito dello scambio ionico [4]

I surfattanti svolgono una molteplice azione "compatibilizzante": in primo luogo abbassano l'energia superficiale del cristallo favorendone la bagnabilità da parte del polimero, inoltre, poiché questi cationi sono disposti nelle gallerie e hanno un ingombro molto più elevato dei cationi originariamente presenti, si ha anche un

aumento della distanza tra gli strati, che facilita la penetrazione delle molecole di polimero (Fig 1-5) [17-18].

A volte si utilizzano ioni alchil-ammonio o alchil-fosfonio recanti gruppi funzionali che possono interagire con il polimero che sarà utilizzato come matrice, oppure, in certi casi, tali gruppi possono anche promuovere la polimerizzazione del monomero.

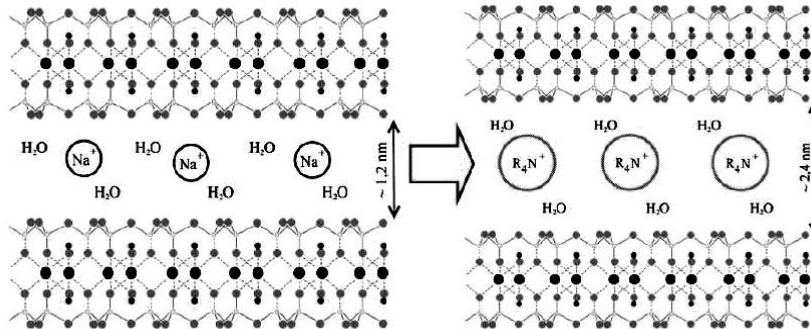


Figura 1-5. Modifica della nanoargilla a seguito di reazione di scambio ionico

Commercialmente sono disponibili una varietà di montmorilloniti organo-modificate (vedi tabella 1-2) che si differenziano per il tipo di organo-modificatore interposto nella regione d'interstrato.

Nome commerciale	Modificatore organico	Distanza interlamellare d_{001}	Contenuto organico
Cloisite 10A	2MBHT: dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium	1,92 nm	39%
Cloisite 20A	2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium	2,42 nm	38%
Cloisite 30B	MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium	1,85 nm	30%
Nanomer MMT 130P	ODA: Octadecylammonium	~2,3 nm	25-30%
Dellite 26C	Cloruro di (sego idrogenato)-metil-diidrossietil ammonio	-	38%
Dellite 67G	cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio	-	45%

Tabella 1-2. Montmorillonite organomodificate disponibili commercialmente

A seconda del tipo di catione utilizzato nella modifica, varierà la distanza inter-lamellare. Lo spazio d'equilibrio fra gli strati, infatti dipende sia dalla capacità di scambio cationico del silicato lamellare che influenza l'impacchettamento delle catene dell'organo-modificatore all'interno degli strati, sia dalla lunghezza delle catene delle code organiche dell'organo-modificatore stesso (Fig 1-6).

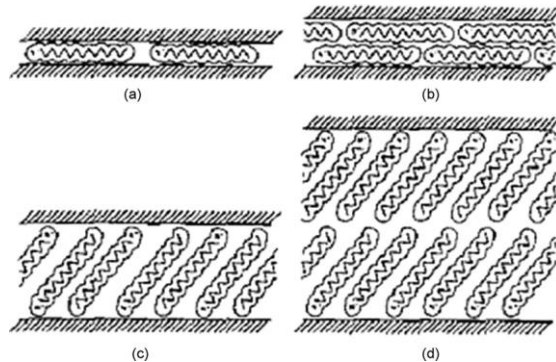


Figura 1-6 Disposizione dell'organo-modificatore all'interno degli strati lamellari: a) monolayer, b) bilayer, c) monolayer paraffinico e d) bilayer paraffinico [3]

1.2.2. Nanoargille a scambio anionico

Le idrotalciti, idrossidi doppi lamellari (LDH), o argille anioniche, sono materiali inorganici, biocompatibili, costituiti da miscele di idrossidi lamellari naturali contenenti anioni scambiabili nella regione interstrato. Il termine idrotalcite deriva dal fatto che i primi studi sulla loro struttura sono stati condotti su un idrossi-carbonato di magnesio e alluminio.

Le idrotalciti naturali sono piuttosto rare in natura ma si possono sintetizzare agevolmente in laboratorio, ottenendo così LDH con elevato grado di purezza, composizione nota e ben definita, e con grado di cristallinità controllabile durante la preparazione. La scarsa reperibilità è stata una delle principali cause della scarsa diffusione di queste nanocariche. Il crescente interesse verso questi solidi lamellari è giustificato dal vasto campo delle loro applicazioni. L'idrotalcite, infatti, è un

materiale molto versatile usato come catalizzatore, lubrificante, adsorbente, nelle preparazioni cosmetiche, in preparazioni odontoiatriche e in particolar modo in campo farmaceutico. È, infatti, largamente impiegata come stabilizzante di formulazioni farmaceutiche e nella preparazione di formulazioni a rilascio controllato sia di principi attivi a uso umano che di fitofarmaci [19-23].

La formula generale di questi composti è:



dove M(II) è un metallo bivalente (Mg, Zn, Cu, Mn, Co), M(III) un metallo trivalente (Al, Cr, Fe), A^{n-} un anione organico o inorganico con carica n- che bilancia le cariche positive dello strato generate dalla sostituzione isomorfa M(II)-M(III), ed m sono le moli di acqua co-intercalate per mole di composto.

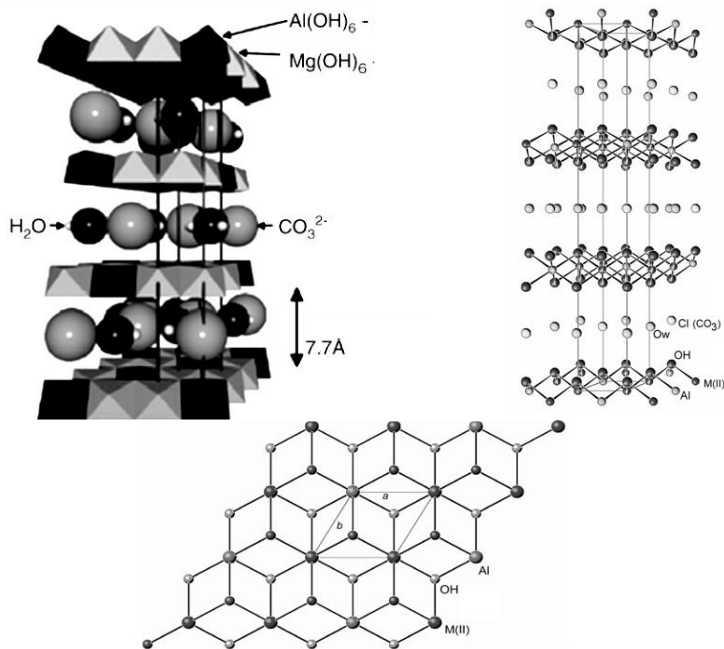


Figura 1-7. Lamella e struttura di un'idrotalcite

La struttura delle lamelle è di tipo brucitico ed è costituita da ottaedri, connessi attraverso gli spigoli, i cui centri sono occupati da cationi metallici e i vertici da ioni idrossido ($M(OH)_6$ dove M è il metallo bivalente o trivalente). Ogni gruppo OH è

coordinato da tre cationi e l'idrogeno è diretto verso la regione interstrato (Fig 1-7). La carica positiva dei piani è compensata da anioni scambiabili che si dispongono tra gli strati e che determinano la distanza interstrato [24-25].

Gli idrossidi doppi lamellari, nonostante presentino delle similitudini con i minerali argillosi a scambio cationico quali, la struttura lamellare, le proprietà di scambio ionico, la possibilità di rigonfiarsi in acqua, differiscono in termini di composizione, geometria e spessore dello strato lamellare.

Nelle idrotalciti infatti, ogni strato di cristallo è composto da un unico strato ottaedrico di idrossido di metallo mentre nei silicati si hanno due o più strati di ossidi metallici; nel caso della montmorillonite, come visto, gli strati di cristalli sono tre, due tetraedrici e uno ottaedrico. Questa differenza strutturale porta ad avere nelle argille di tipo LDH un *layer* a minore spessore e rigidità rispetto a quello dei silicati a scambio cationico [25]. Le idrotalciti inoltre, offrono la possibilità di modulare le loro proprietà variando la natura e la composizione dei metalli, il tipo di anione interstrato, la quantità di acqua co-intercalata, la dimensione e la morfologia dei cristalli. [26-28].

L'idrotalcite naturale ha formula $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)4H_2O$ e si presenta come un minerale idrato avente reticolo cristallino romboidale, bassa durezza (2 Mohs) e bassa densità (2.06 g/cm^3).

Commercialmente sono disponibili numerose idrotalciti sintetiche magnesio-alluminio in forma carbonata (ioni CO_3^{2-} nella regione interlamellare) come quella usata in questo lavoro (formula molecolare $Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(CO_3)_{0.17}0.62H_2O$).

Analogamente che nel caso dei silicati lamellari, per aumentare la compatibilità con la matrice, e per produrre nanocompositi polimerici con morfologia ottimale, la modifica delle LDH a dare LDH organo-modificate, è spesso inevitabile. La modifica viene effettuata tramite reazioni di scambio ionico, per realizzare facilmente le quali è conveniente utilizzare idrotalciti che contengano tra le loro lamelle ioni Cl^- o NO_3^- . La forma carbonata non è molto idonea a intercalare via scambio ionico, in quanto ha una capacità di scambio trascurabile principalmente perché lo ione CO_3^{2-} presenta le dimensioni più opportune per essere alloggiato nelle regioni interstrato [29-31].

Gli anioni organici utilizzati nella reazione di scambio ionico, per la modifica delle idrotalciti, sono tensioattivi con code idrofobe che aumentano la distanza interstrato delle LDH (Fig 1-8) e abbassano l'energia superficiale dell'idrotalcite stessa.

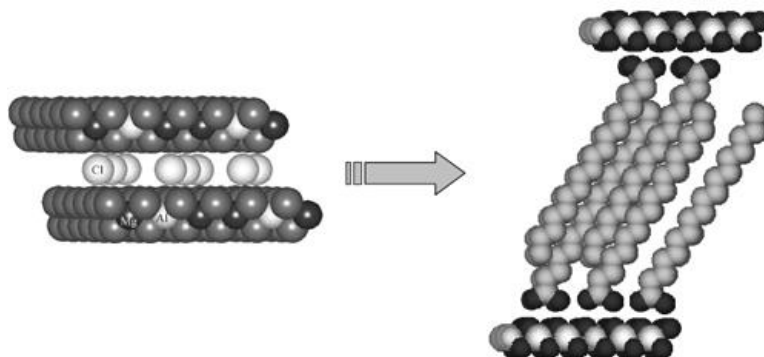


Figura 1-8 Immagine schematica della modifica di LDH a seguito dello scambio ionico

Attraverso le procedure di scambio ionico è comunque possibile intercalare, all'interno degli strati interlamellari, anioni dotati di gruppi funzionali. In letteratura sono riportati numerosi studi che dimostrano come l'idrotalcite sia in grado di proteggere contro l'ossidazione, luce o calore, e rilasciare in modo controllato specie attive intercalate fra le lamelle [32-38].

1.3. Nanocompositi polimero-argilla

Nei paragrafi precedenti è stato messo in luce come le caratteristiche strutturali delle nanoargille le rendono adatte per l'impiego nella preparazione dei nanocompositi: queste nanocariche, infatti, offrono la possibilità di essere delaminate all'interno della matrice stessa, in modo che si possa sfruttare il loro potenziale elevato rapporto area superficiale/volume, e di essere facilmente organomodificate, in modo da avere una maggiore affinità con la matrice polimerica.

A seconda del tipo di argilla (silicati o idrossidi lamellari), del tipo di matrice utilizzata (tipo di polimero e peso molecolare), dell'entità delle interazioni interfacciali fra matrice e nanocarica, del modo e delle condizioni operative

utilizzate per la preparazione del nanocomposito, si ottengono differenti strutture morfologiche a cui poi corrisponderanno diverse proprietà del materiale.

1.3.1. Preparazione e struttura dei nanocompositi polimero-argilla

La formulazione ottimale dei nanocompositi polimero-argilla prevede la dispersione delle singole lamelle dell'argilla all'interno della matrice per massimizzare l'interazione matrice-carica e per avere un sistema omogeneo in cui ciascuna nanoparticella contribuisce allo stesso modo alle proprietà complessive del nanocomposito.

Allo stato attuale i sistemi polimero-argilla vengono principalmente preparati attraverso quattro diverse tecniche produttive:

- polimerizzazione in situ,
- intercalazione del polimero in soluzione,
- intercalazione diretta del polimero fuso (melt-blending),
- intercalazione diretta in sintesi

La polimerizzazione in situ (Fig.1-9) è stato il primo metodo usato per sintetizzare nanocompositi polimero-argilla a base di poliammide 6 [5]. La tecnica consiste nel miscelare argilla organo-modificata e monomero in modo da far penetrare quest'ultimo negli interstrati della carica e successivamente promuovere la reazione di polimerizzazione, cosicché il polimero in crescita si trovi già all'interno delle gallerie. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore o con radiazioni, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore. Controllando il rapporto tra le velocità di polimerizzazione extra- e intra- lamellare si può determinare la struttura del nanocomposito risultante: se, infatti, la velocità di polimerizzazione intra-lamellare è molto superiore a quella extra-lamellare, al procedere della reazione, diminuisce la quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro ne diffonda tra le lamine; in questo modo la distanza tra le lamelle aumenta e si forma un sistema completamente delaminato. Risulta, quindi, di estrema importanza catalizzare la polimerizzazione nell'interstrato dell'argilla per mezzo di specifici compatibilizzanti: organo-modificatori che hanno, per esempio, nella loro

struttura dei gruppi vinilici che vengono attaccati dai radicali monomerici, sono in grado di formare legami covalenti con le catene in accrescimento del polimero favorendo l'intercalazione di altro monomero fra le lamelle [39-40].

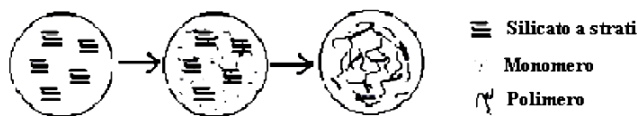


Figura 1-9. Schema di un nanocomposito ottenuto tramite polimerizzazione in situ

L'intercalazione del polimero in soluzione (Fig 1-10) richiede l'uso di un solvente adatto per entrambe le fasi, carica e matrice, e pertanto è un metodo di preparazione non di facile applicazione. È un processo a due stadi: l'argilla è sfaldata in singoli strati usando un solvente nel quale anche il polimero viene solubilizzato in separata sede; successivamente le due soluzioni vengono mescolate e il polimero si adsorbe sulle lamine del silicato. In seguito il solvente evapora o precipita e le lamine tornano a riunirsi intrappolando il polimero al loro interno. Affinché il processo di scambio polimero-solvente all'interno delle lamelle dell'argilla sia spontaneo è necessario che la variazione d'energia libera di Gibbs sia negativa, cioè deve valere la relazione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

con ΔG variazione di energia libera di Gibbs, ΔH variazione entalpica, ΔS variazione entropica e T temperatura a cui avviene il processo, espressa in gradi Kelvin. Pertanto la diminuzione d'entropia dovuta al confinamento del polimero fra le lamelle sarà compensata dall'aumento d'entropia causato dal deadsorbimento delle molecole di solvente [41].

Questa tecnica è adatta ai polimeri solubili in acqua o in solventi organici e presenta alcuni inconvenienti legati non solo all'identificazione di adeguati sistemi nanofiller-polimero-solvente, ma soprattutto all'estrazione del solvente. La stabilità termica del solvente può aumentare molto una volta intercalato, pertanto la fase di estrazione necessita poi di trattamenti termici sotto vuoto estremamente lunghi e costosi, rendendo questo metodo di sintesi inapplicabile a polimeri di rilevanza

industriale. Si deve inoltre considerare che l'impiego di solventi ha un costo da calcolarsi sia in termini di materie prime, sia di smaltimento e impatto ambientale [3,5].

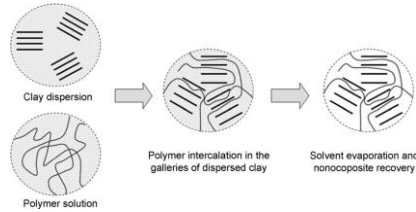


Figura 1-10. Schema di preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione

L'intercalazione diretta del polimero fuso è una tecnica che consiste nel miscelare l'argilla con polimeri semicristallini allo stato fuso o polimeri amorfi al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa. Se la compatibilità matrice-nanocarica è sufficiente, il polimero può diffondere all'interno delle lamine dell'argilla. Durante la miscelazioni gli sforzi di taglio agevolano la delaminazione dell'argilla e la temperatura è tale da garantire al polimero sufficiente mobilità per penetrare all'interno delle lamine.

Dal punto di vista industriale questa metodologia produttiva è quella più interessante; è infatti versatile, a basso impatto ambientale ed economica poiché i nanocompositi possono essere formulati senza prevedere l'uso di solventi e usando le apparecchiature di lavorazione e trasformazione della matrice polimerica stessa già in uso in ambito industriale (estrusori, miscelatori, etc.).

Lo svantaggio fondamentale è il difficile reperimento di sistemi carica-compatibilizzante-polimero realmente efficaci all'ottenimento di nanocompositi. Di fondamentale importanza, inoltre, sono le condizioni di lavorazione: le caratteristiche geometriche della vite dell'estrusore o delle camme del miscelatore per esempio, le temperature di lavorazione ed i tempi di residenza del materiale nello strumento considerato, determinano la riuscita del prodotto finale. Da un punto di vista termodinamico il processo d'intercalazione è isoentropico: la diminuzione di entropia dovuta al confinamento delle catene polimeriche all'interno delle gallerie dell'argilla viene compensata dall'aumento entropico per l'espansione lamellare a

seguito dell'intercalazione del polimero e per la maggiore energia entropica conformazionale delle catene dell'organo-modificatore. L'intercalazione del polimero è resa possibile dal guadagno entalpico legato all'interazione tra matrice e nanocarica. [3,5,16].

L'intercalazione diretta per sintesi è la metodologia produttiva utilizzata soprattutto per i nanocompositi caricati con le nanoargille a scambio anionico: in una soluzione di polimero e precursori delle argille, vengono direttamente sinterizzati i cristalli inorganici lamellari all'interno della matrice polimerica. Durante il processo, il polimero agevola la nucleazione e la crescita dei cristalli inorganici, che crescendo restano intrappolati fra le catene polimeriche. La problematica principale di questa tecnica produttiva è connessa con le alte temperature richieste per la sintesi dei minerali argillosi che degradano il polimero [3,5,42].

La morfologia dei nanocompositi prodotti dipende dalla natura dei componenti utilizzati (silicati lamellari, idrossidi doppi lamellari, polimero), dall'entità delle interazioni interfacciali fra matrice e nanocarica, dal metodo di preparazione e dalle condizioni operative. I tipi di sistemi che si possono ottenere sono suddivisi in tre classi [3-6, 43]. In ordine crescente di interazione rinforzo-matrice si hanno:

- sistemi a fasi separate: a causa della scarsa interazione tra le due fasi, organica-inorganica, il polimero non è in grado di penetrare nelle gallerie del silicato e la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata. Il risultato è un composito a fasi separate dal comportamento paragonabile a quello dei microcompositi tradizionali e, pertanto, non ascrivibile alla classe dei nanocompositi [44,45];
- nanocompositi intercalati (Fig.1-11): sono caratterizzati da una struttura ordinata in cui si hanno strati alternati di polimero e lamelle inorganiche; l'intercalazione parziale del polimero comunque spazia le lamelle (distanza interstrato di 20-30 Å circa). Si può definire un nanocomposito intercalato come un sistema a miscibilità limitata;

- nanocompositi esfoliati (Fig. 1-11): le lamelle della nanocarica sono completamente ed uniformemente disperse all'interno della matrice polimerica. Il nanocomposito esfoliato può essere visto come un sistema a completa miscibilità. L'esfoliazione consiste perciò nella riduzione della carica inorganica iniziale in lamelle dallo spessore dell'ordine del nanometro. La configurazione esfoliata rappresenta il passaggio successivo all'intercalazione: le gallerie presenti fra gli strati nanometrici di silicato vengono distanziate ulteriormente (80-100 Å o più) dal polimero che si inserisce al loro interno provocando così la distruzione della struttura ordinata e compatta tipica dei sistemi intercalati. In questo modo le interazioni fra carica e matrice sono massimizzate essendo l'intera superficie dello strato lamellare disponibile per il polimero: da un grano di montmorillonite approssimativamente con 8-10 µm di diametro, si può arrivare a circa 3000 lamine di spessore anche 1000 volte inferiore [3,5]

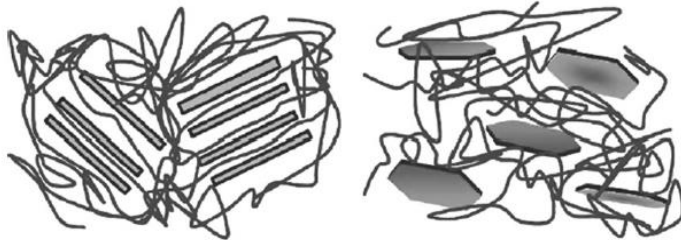


Figura 1-11. Nanocomposito intercalato (sx) ed esfoliato (dx)

I nanocompositi a morfologia esfoliata presentano migliori proprietà meccaniche rispetto a quelli intercalati essendo favorito il trasferimento delle sollecitazioni dalla matrice alla fase di rinforzo. Tuttavia, non è facile realizzare una esfoliazione completa delle argille e, anzi, con poche eccezioni, la maggioranza dei nanocompositi polimerici studiati in letteratura presentano morfologia intercalata e intercalata-esfoliata [46].

Forma, dimensione, morfologia superficiale e distribuzione del nanofiller nella matrice polimerica determinano le proprietà e la multifunzionalità del nanocomposito.

1.3.2. Proprietà dei nanocompositi polimero-argilla

I lavori svolti dal centro di ricerca della Toyota furono fra i primi a mostrare che la Montmorillonite, dispersa in una matrice poliammidica, migliorava sensibilmente diverse proprietà del materiale come ad esempio il modulo elastico, la temperatura di distorsione, la resistenza alla fiamma, la permeabilità ai gas, la stabilità termica ed idrolitica mantenendo inalterata la trasparenza della matrice polimerica.

In questo paragrafo vengono analizzate le variazioni di alcune proprietà della matrice polimerica in seguito all'aggiunta di nanocariche inorganiche lamellari.

Il valore del modulo di Young o modulo elastico, in genere, aumenta significativamente in presenza di nanoargille disperse nelle matrice e aumenta all'aumentare della carica. In figura 1-12, per esempio, è riportato l'andamento del modulo elastico, misurato a temperatura ambiente, in funzione della percentuale di carica per nanocompositi ottenuti per miscelazione allo stato fuso a base di poliammide 6 (PA6) e argilla organo-modificata [47].

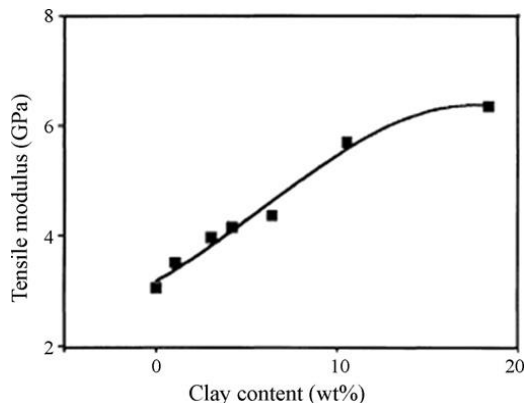


Figura 1-12. Effetto del contenuto di argilla sul modulo elastico per nanocompositi a base di PA6 [47]

Il valore del modulo aumenta linearmente fino a percentuali in peso di carica del 10% circa, per percentuali maggiore il valore del modulo tende ad un valore stazionario. Da analisi TEM e SEM effettuate sui campioni si vede che al di sotto del 10% di carica si ha una struttura esfoliata, a percentuali maggiori invece

predomina una morfologia intercalata-esfoliata. I risultati ottenuti confermano che una configurazione esfoliata, garantendo una maggior superficie di contatto fra carica e matrice, permette un aumento più significativo della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata, dove il fattore di forma, e quindi l'interazione, risultano minori. Comportamenti simili sono stati osservati per nanocompositi ottenuti a partire da matrici differenti. [3,5,16].

Nei nanocompositi polimero-argilla si osserva un generale aumento del valore dello sforzo a rottura rispetto alla matrice pura. Questo valore, comunque, dipende molto dalla natura delle interazioni fra nanocarica e matrice polimerica: una miglior affinità fra i due componenti, per esempio nel caso in cui entrambi abbiano natura polare, porta ad incrementi maggiori dei valori dello sforzo a rottura. Nei nanocompositi a base di polipropilene si misurano modesti aumenti perché la sua natura apolare non garantisce un'adeguata adesione interfacciale con la nanocarica; risultati migliori si ottengono utilizzando anidride maleica come compatibilizzante (Fig. 1-13) [48-49].

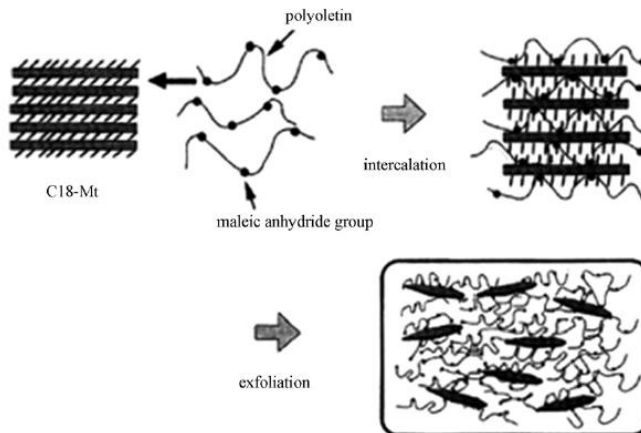


Figura 1-13. Esfoliazione di argilla organo-modificata in matrice di polipropilene aggraffato con anidride maleica [49]

L'effetto della nanoargille sull'allungamento a rottura del nanocomposito è, invece, ancora poco indagato: per la maggior parte delle matrici polimeriche si registra una diminuzione del valore dell'allungamento a rottura, probabilmente a

causa di fenomeni di innesco di cricca in prossimità delle lamelle. Un caso particolare è invece rappresentato dai nanocompositi a matrice elastomerica, per i quali si è osservato un aumento dell'allungamento a rottura; la migioria di questa proprietà, dovuta al confinamento delle macromolecole fra gli strati lamellari, insieme all'aumento del modulo elastico e dello sforzo a rottura rende quindi, i nanocompositi elastomerici una interessante classe di materiali ad elevate prestazioni [51].

I nanocompositi polimero argilla sono caratterizzati da proprietà di barriera migliori rispetto alla matrice pura, indipendentemente dal tipo di polimero utilizzato. L'alto fattore di forma che caratterizza le cariche inorganiche lamellari conferisce al nanocomposito una bassa permeabilità ai gas, vapori e anche liquidi. Le molecole di gas o vapori che cercano di permeare all'interno di un nanocomposito esfoliato si trovano, infatti, costrette a percorrere un percorso molto tortuoso per diffondere completamente attraverso il materiale, dovendo oltrepassare, aggirandole, le nanocariche che non sono permeabili. La riduzione di permeabilità dipende dalla lunghezza di questo percorso e quindi anche dalla forma delle cariche introdotte e dallo stato della loro dispersione.

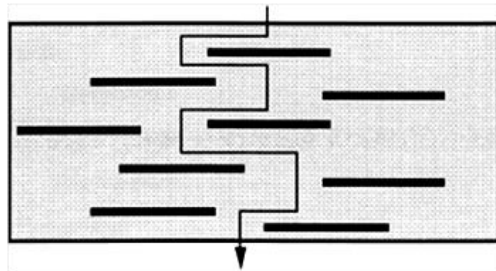


Figura 1-14. Diffusione di molecole all'interno di un nanocomposito [50]

Il coefficiente di tortuosità τ (esprimibile con una formula empirica [52, 53]) è definito come il rapporto fra l'effettiva distanza (d') che un gas deve percorrere per attraversare il materiale, e il tratto di cammino più corto (d) che avrebbe dovuto percorrere nel caso non ci fosse stata la carica presente.

Il parametro τ è espresso in termini di lunghezza L , spessore W , e frazione volumetrica delle lamelle Φ_s :

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \Phi_s$$

L'effetto della tortuosità sulla permeabilità può essere espresso, con buona approssimazione, dalla relazione ricavata secondo il modello di Nielsen, che assume un'orientazione delle lamelle perpendicolare alla direzione di diffusione del gas:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \Phi_s}{\tau}$$

dove P_s rappresenta la permeabilità del nanocomposito e P_p la permeabilità del polimero puro. La discrepanza con i dati sperimentali è dovuta principalmente alla diversa orientazione che hanno in realtà le lamelle all'interno della matrice. Il modello, inoltre, non tiene conto di variazioni di cristallinità che si registrano in seguito all'introduzione della nanocarica, e si basa sull'ipotesi che la diffusività delle molecole all'interno del nanocomposito non sia influenzata dalla presenza delle nanoargille. Le osservazioni sperimentali dimostrano che le nanocariche causano una riduzione della mobilità delle catene che è connessa con le proprietà del trasporto di massa: la ridotta mobilità, che porta ad una minore diffusività delle molecole all'interno della matrice, è un altro parametro non preso in considerazione nel modello di Nielsen.

Diverse ipotesi sono state formulate per spiegare la minore permeabilità dei nanocompositi all'acqua, rispetto alla matrice pura. Drozdov e altri hanno studiato l'influenza di argille a scambio cationico su polimeri vinil-esteri. La diffusione di molecole di acqua all'interno della matrice pura segue la legge di Fick, mentre nei nanocompositi si ha un diverso comportamento dovuto alle molecole di acqua che restano adsorbite sulla superficie dell'argilla: se un nanocomposito è immerso in acqua, infatti, le molecole prima si adsorbono sulla superficie del materiale, poi permeano all'interno e infine vengono adsorbite dalla idrofilica superficie delle lamelle, cosicché le molecole stesse restano immobilizzate [54].

Liu e Wu hanno analizzato la variazione dell'assorbimento di acqua in nanocompositi a base di PA66 al variare della concentrazione di argilla: i risultati trovati suggeriscono che la percentuale di carica ottimale è quella del 5% in peso. Gli autori hanno attribuito il miglioramento delle proprietà barriera alle interazioni fra il compatibilizzante all'interno del silicato e la matrice polimerica: quest'ultima, infatti, avrà così minore possibilità di instaurare legami ad idrogeno con le molecole di acqua [55].

I risultati riportati in letteratura, riguardanti il confronto fra il comportamento termico dei nanocompositi e quello della matrice polimerica, sono contraddittori.

Numerosi studi, basati essenzialmente su analisi termogravimetriche (TGA) hanno evidenziato un miglioramento della stabilità termica dei polimeri nanostrutturati con argille. Le nanocariche potrebbero agire da isolanti termici o costituire una barriera al trasporto di massa dei prodotti volatili sviluppati in seguito alla decomposizione della matrice. I motivi, comunque, non sono del tutto chiari anche perché i polimeri, come sarà discusso nel capitolo successivo, hanno meccanismi di degradazione termica spesso specifici e non del tutto generalizzabili. Il miglioramento del comportamento termico dei nanocompositi è comunque, per lo più rilevato in nanocompositi allo stato fuso, caricati con base percentuali di nanoargille e sottoposti a trattamenti termici in assenza di ossigeno.

Altrettanto numerosi studi, rilevano una minore stabilità termica dei nanocompositi rispetto alla matrice polimerica. Varie ipotesi sono state formulate per spiegare i risultati ottenuti: gli strati argillosi potrebbero accumulare calore e accelerare così i processi degradativi; l'organo-modificatore potrebbe degradarsi e i suoi prodotti di decomposizione catalizzare la degradazione della matrice; l'argilla stessa, a causa di impurezze presenti nella sua struttura potrebbe essere responsabile della minore stabilità termica.

È plausibile che comunque, le nanoargille abbiano effetti contrapposti sul comportamento termico dei nanocompositi e, quindi, contemporaneamente avere un effetto barriera e un effetto catalitico sulla degradazione della matrice [5]. Tutti questi aspetti saranno analizzati nel prossimo capitolo.

Indubbio è il vantaggio nell'uso dei silicati lamellari, soprattutto se organomodificati, come ritardanti di fiamma: il comportamento alla fiamma è stato studiato per diversi nanocompositi polimerici a base di Nylon-6, resine epossidiche, esteri vinilici, polipropilene e polistirene, e tutti questi sistemi rilasciano meno calore, meno velocemente, e sono caratterizzati da una minore probabilità di innescare un incendio [56-58]. Il comportamento dei materiali durante la combustione, analizzato tramite calorimetro a cono (velocità di rilascio del calore HRR, picchi della velocità di rilascio del calore PHRR, calore di combustione...), ha, inoltre, messo in luce come la riduzione PHRR sia proporzionale alla percentuale in peso di argilla, e dipenda anche dalle proporzioni, superficie della nanocarica e dalla sua dispersione all'interno del nanocomposito.

La maggiore resistenza alla fiamma dei nanocompositi rispetto alla matrice pura è stata relazionata principalmente alla formazione sulla superficie di uno strato protettivo, *char*, in seguito ad un accumulo e un riarrangiamento del reticolo del silicato, sulla superficie stessa, durante la combustione. In figura 1-15 è riportata una rappresentazione schematica del processo di combustione in un nanocomposito polimero-argilla [59].

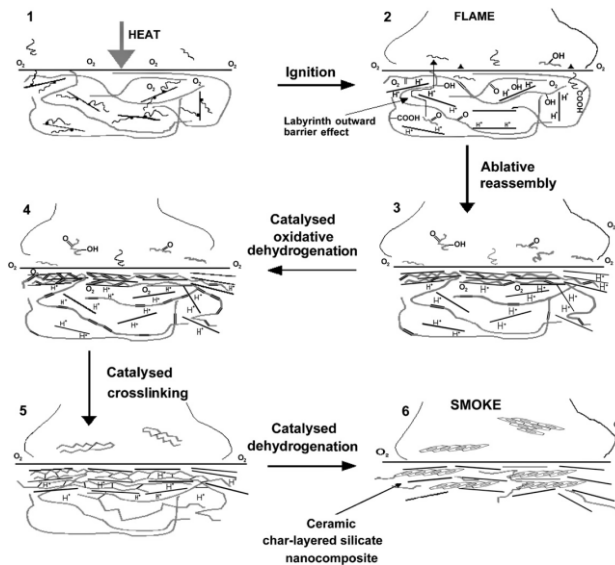


Figura 1-15. Schema del processo di combustione in un nanocomposito polimero-argilla[59]

La viscosità del nanocomposito decresce con la temperatura facilitando così la migrazione delle nanocariche sulla superficie dove si ha la decomposizione termica di quest'ultime e la conseguente formazione dello strato protettivo. Il carattere isolante del *char* ceramico, che riduce il trasferimento di calore, e la minore permeabilità all'ossigeno e ai gas volatili prodotti dalla degradazione, conferiscono alle nanoargille le proprietà di ritardanti di fiamma [45,59].

L'applicazione di queste nanoparticelle come ritardanti di fiamma risulta vantaggiosa anche da un punto di vista ambientale: rappresentano una valida alternativa ad alcuni tipi di ignifughi, normalmente usati, e pericolosi, quali alogeni, fosfati o aromatici; inoltre i nanocompositi che le contengono, producono meno fuliggine e monossido di carbonio rispetto ai materiali contenenti gli antifiamma convenzionali.

Nonostante le potenzialità, a tutt'oggi non sembra comunque ancora possibile ottenere materiali nanocompositi in grado di superare i più severi test di resistenza alla fiamma, se non in combinazione con additivi ritardanti di fiamma convenzionali.

1.4. Nanocompositi a base di bio-polimeri e argille

Negli ultimi anni, in conseguenza sia della crescente sensibilità dell'opinione pubblica nei confronti delle problematiche ambientali, sia delle pressioni di regolamentazioni normative in materia di rifiuti e sostenibilità, l'industria della plastica si sta orientando sempre più verso l'utilizzo di bio-polimeri, il cui mercato è destinato a crescere tra l'8 e il 10% all'anno.

Il termine bio-polimero viene usato indistintamente per indicare o polimeri derivati da fonti rinnovabili, e/o biodegradabili: un biopolimero, pertanto, può essere prodotto da materie prime fossili ed essere comunque adatto al compostaggio, può anche essere prodotto da risorse vegetali e tuttavia essere resistente alla biodegradazione, o ancora essere sia prodotto a partire da risorse naturali che biodegradabile. Qualunque sia l'accezione del termine usata, in ogni caso si

traggono vantaggi dal loro utilizzo: le bio-plastiche sono eco-sostenibili e la loro sostenibilità è stata valutata considerando anche l'impatto delle applicazioni del materiale lungo tutto il suo ciclo di vita.

I biopolimeri presentano, tuttavia, alcuni punti di debolezza legati al costo, alla loro idrofilicità e conduttività, al ridotto *range* di processabilità, alle basse temperature di sollecitazione cui resistono e alle scarse proprietà barriera.

I biopolimeri possono allora essere pensati come matrici d'elezione per la produzione di nanocompositi. La combinazione di un bio-polimero con nanocariche di origine naturale e/o biocompatibili e/o biodegradabili, come le nanoargille, può potenzialmente risolvere molte delle problematiche cui soffrono, per la maggior parte degli scopi applicativi cui sono destinate le bioplastiche.

È bene inoltre sottolineare che alcuni studi hanno evidenziato come l'aggiunta di nanoargille lamellari non inficia il processo di bio-degradazione, e in alcuni casi, anzi, se ne possono trarre benefici in termini di cinetica [60-62].

Le matrici utilizzate in questo lavoro, poliammide 11 e acido polilattico, sono entrambe ottenute da fonti rinnovabili. Sono state scelte anche in virtù del fatto che oggi l'attenzione dei mercati dei biopolimeri si sta spostando dalla biodegradabilità verso un maggiore impiego di materie prime rinnovabili. Gli argomenti a favore della sostenibilità, cioè la necessità di tutelare il clima e la riduzione delle riserve di combustibili fossili, premono per la sostituzione delle plastiche basate sui combustibili fossili con polimeri basati su materie prime rinnovabili, che troveranno presto applicazioni più durevoli sul mercato, con un'enfasi sul riutilizzo e sulla riciclabilità.

La Poliammide 11 (PA 11) o Nylon 11 è una bio-poliammide derivata da oli vegetali di semi di ricino, non biodegradabile. Le sue proprietà sono simili a quelle della poliammide 12, PA12; è meno rigido ma più resiliente rispetto ai tipi più comuni di Nylon (6 e 6/6). Ha un'elevata resistenza all'abrasione, un coefficiente d'attrito basso e in linea di massima gli scorrimenti non richiedono lubrificazione. E' un tecnopolimero già in uso in campo industriale ed utilizzato in applicazioni ad alte

prestazioni come guaine di cavi, nella produzione di calzature, nel settore automobilistico, in componenti di dispositivo elettronici.

Come tutte le poliammidi, tuttavia, è un polimero igroscopico, ha una resistenza alla degradazione termo-ossidativa relativamente bassa ed è costoso. L'aggiunta di nano-argille migliora la stabilità termica, le proprietà barriera e potrebbe contribuire ad abbattere il prezzo del manufatto finale [63].

Tra le bioplastiche attualmente disponibili, l'acido polilattico (PLA) è una delle più studiate e delle più interessanti, soprattutto nel campo dell'imballaggio alimentare.

L'acido polilattico appartiene alla famiglia dei poliesteri alifatici; i suoi monomeri sono prodotti a partire da risorse naturali, ovvero dalla fermentazione di carboidrati ottenuti da mais, patate, canna da zucchero e barbabietole ed è inoltre biodegradabile. Può, infatti, essere degradato tramite degradazione abiotica, cioè in assenza di enzimi, tramite l'idrolisi dei legami esterei. Gli enzimi intervengono solo nel passaggio successivo per la degradazione degli oligomeri residui fino alla completa mineralizzazione (degradazione biotica).

Il PLA non solo è dotato di prestazioni fisico-meccaniche paragonabili a quelle di alcuni materiali termoplastici tradizionali e di buona processabilità, in virtù della quale esso può essere trasformato utilizzando le convenzionali tecnologie di trasformazione dei materiali polimerici tradizionali, ma possiede anche altre proprietà specifiche di particolare importanza per il confezionamento di prodotti alimentari, quali un'alta barriera agli aromi, resistenza ai grassi, elevata trasparenza e stampabilità [64]. Tuttavia, alcune sue caratteristiche prestazionali, tra cui la ridotta resistenza all'impatto, la bassa resistenza termica e le modeste proprietà di barriera all'acqua e all'ossigeno, limitano le possibilità applicative del PLA.

Con l'obiettivo di superare tali problematiche, sono state condotte numerose ricerche orientate al miglioramento delle proprietà del PLA e la formulazione di nanocompositi polimero-argilla a base di PLA sembra essere una delle soluzioni più adeguata al problema [62, 65-66].

Bibliografia

- [1] Z. Zhang, K. Friedrich, *Compos. Sci. Technol.*, 63: 2029-2044 (2003)
- [2] AP. Kumar, D. Depan, NS. Tomer, RP. Singh *Prog. Polym. Sci.*, 34: 479–515 (2009)
- [3] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater Sci Eng R*, 28: 1–63 (2000)
- [4] H. Fischer, *Mater Sci Eng C*, 23: 763–72 (2003)
- [5] S. Pavlidou, CD.Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, 33: 1119-1198 (2008)
- [6] EP. Giannelis, *Adv Mater*, 8: 29–35 (1996)
- [7] JS Meth, SR. Lustig, *Polymer*, 18: 4259-4266 (2010)
- [8] G. Lagaly, *Appl Clay Sci*, 15: 1–9 (1999)
- [9] Ali Olad, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9 (2011)
- [10] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, RE. Gorga, *J. Comp. Mat.*, 40: 1511-1575 (2006)
- [11] E. Jacquelot, E. Espuche, JF. Gérard, J. Duchet, P. Mazabraud., *J Polym Sci Part B*, 44: 431–440 (2006)
- [12] Yei, D.R., Kuo, S.W., Su, Y.C., Chang, F.C., *Polymer*, 45: 2633–2640, (2004)
- [13] Chang, J.H., An, Y.U., *J. Polym Sci Part B*, 40: 670–677, (2002)
- [14] A. Durmuş, M. Woo, A. Kaşgöz, CW. Macosko, M. Tsapatsis, *Europ Polym J.*, 43: 3737–3749 (2007)
- [15] S. Sinha Ray, M. Bousmina *Prog. Mat. Sci.*, 50: 962-1079.: (2005),
- [16] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1539-1641; (2003)
- [17] RA.Vaia, Pinnavia e Beall Ed, John Wiled & Son Ltd (2000)
- [18] CM. Kim, DH. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, *Polymer*, 42: 1095–1100 (2001)
- [19] D. Debecker, E. Gaigneaux, G. Busca, *Chem. Eur. J.*, 15: 3920-3935 (2009)
- [20] C. Aguzzi, P. Cereo, C. Viseras, C. Caramella. *Appl. Clay Sci.* 36: 22-36 (2007)
- [21] L. Perioli, V. Ambrogi, C. Rossi, L. Latterini, M. Nocchetti, U. Costantino, *J.Chem. Phys. Solids* 67: 1079-1083 (2006)
- [22] L. Perioli, M. Nocchetti, V. Ambrogi, L. Latterini, C.Rossi, U. Costantino, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107: 180-189 (2008)
- [23] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, CT. Gueho, *Develop. Clay Sci.*, 5: 745-782 (2013)
- [24] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11: 173-301 (1991)
- [25] FR. Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, G.Heinrich, *Adv Polym Sci*, 210: 101-168 (2008)
- [26] AM. Fogg, D. O’Hare, *Chem Mater.*, 11: 1771-1775 (1999)
- [27] Y. Guoa, H. Zhanga, L.Zhaoa, GD.Lia, L.Xub, *J. Sol Stat Chem*, 178: 1830–1836 (2005)
- [28] C. Rossi, A. Schoubben, M. Ricci, L. Perioli, V. Ambrogi, L. Latterini, G.G. Aloisi, A. Rossi, *Int. J. P harm.* 295: 47-55 (2005)
- [29] U. Costantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 107: 149–160 (2008)
- [30] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 31: 305- 311(1983)
- [31] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, 105: 1743-1749 (2001)
- [32] SH. Hwang, YS. Han, JH. Choy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 N.. 9 (2001)
- [33] L. Perioli, V. Ambrogi, B. Bertini, M. Ricci, M. Nocchetti, L. Latterini, C. Rossi, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 62:185-192 (2006)
- [34] CD. Vaughan, SM. Porter, S. Bichara, *Cosmetics & Toiletries*, 118: 53-62 (2003)
- [35] P. Nalawade, B. Aware, VJ. Kadam, RS. Hirlekar, *J. Sci. Ind. Res.*, 68: 267-272 (2009)
- [36] M. Wei, SX. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177: 2534–2541 (2004)
- [37] H. Zhang, K. Zou, SH. Guo, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 179: 1791–1800 (2006)
- [38] JM. Oh, C. Park, J. Choy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11: 1632–163 (2011)
- [39] H. Lu, Z. Liu, CJ. Chen, Y. Hu, Y. Lu, Y. Ke, C. Guo, *US 7432319B2* (2007)
- [40] J. Qian, CY. Guo, *Open Macromol. J.*, 4: 1-14 (2010)
- [41] BKJ. Theng, Amsterdam, Elsevier (1979)

- [42] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromol Mater Eng* 279: 1-9 (2000)
- [43] RA. Vaia, EP. Giannelis, *Macromolecules*, 30: 7990-7999 (1997)
- [44] Y. Lyatskaya, AC. Balazs, *Macromolecules*, 31: 6676-6680 (1998)
- [45] G. Beyer, *Plast. Addit. Compound*, 4: 22-27 (2002)
- [46] J. Chin, T. Thurn-Albrecht, HC Kim, TP. Russell, J. Wang, *Polymer* 42: 5947-5952 (2001)
- [47] LM. Liu, ZN. Qi, XG. Zhu, *J Appl Polym Sci* 71: 1133-1138 (1999)
- [48] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym Sci*, 67: 87-92 (1998)
- [49] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, A. Usuki, *Macromol Mater Eng* 280/281: 76-79 (2000)
- [50] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J Polym Sci Polym Chem*, 31: 2493-2508 (1993)
- [51] M. Galimberti M., New York, NY: Wiley and Sons; 10.1002/9781118092866 (2011)
- [52] L. Nielsen, *Macromol. Sci. Chem.* 5: 929-942 (1967)
- [53] RK. Bharadwaj, *Macromolecules*. 34: 1989-1992 (2001)
- [54] AD. Drozdov, JC. Christiansen, RK Gupta, AP. Shah *J Polym Sci Polym Phys* 41: 476-492 (2003)
- [55] X. Liu, Q. Wu, *Macromol Mater Eng*, 287: 180-186 (2002)
- [56] JW. Gilman, CL. Jackson, AB. Morgan, JrR. Harris, E. Manias, EP. Giannelis et al, *Chem Mater*, 12: 1866-1873 (2000)
- [57] M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, G. Camino, *Polym Degrad Stabil.* 91: 1179-1191 (2006)
- [58] S. Duquesne, C. Jama, M. Bras, R. Delobel, P. Recourt, JM. Gloaguen, *Compos Sci Technol*, 63: 1141-1148 (2003)
- [59] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, JM. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *Mater Sci Eng R*, 63: 100-125 (2009)
- [60] M Eili, K. Shameli, NA. Ibrahim, WMZW. Yunus, *Int. J. Mol. Sci.* 13: 7938-7951 (2012)
- [61] J.A. Tetto, D.M. Steeves, E.A. Welsh, B.E. Powell., *ANTEC* 99, 1628-1632 (1999)
- [62] E. Nieddu, L. Mazzucco, P. Gentile, T. Benko, V. Balbo, R. Mandrile, G. Ciardelli, *Reac. Funct. Polymers* 69: 371-379 (2009)
- [63] T. Liu, KP. Lim, WC. Tjiu, KP. Pramoda, ZK. Chen, *Polymer* 44: 3529-3535 (2003)
- [64] E. Rudnik, Elsevier, Ch 3. ISBN: 978-0-08-045371-2 (2008)
- [65] P. Scarfato, L. Di Maio, L. Incarnato, *Food Packages* 57 VI, ISSN: 1827-2533 (2014)
- [66] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, *Chem Mat* 15: 1456-1465 (2003)

2. DEGRADAZIONE

2.1. Introduzione

Con il termine “degradazione polimerica” si intende l’insieme delle variazioni strutturali dei polimeri che comportano perdita di proprietà meccaniche, danneggiamento, frammentazione, nonché un peggioramento dell’aspetto superficiale.

La degradazione è un processo irreversibile e avviene in seguito all’apporto di energia dall’esterno che può essere fornita sotto forma di temperatura, sforzo meccanico o come energia ultravioletta. Soltanto il caso della biodegradazione comporta la scissione dei legami per via idrolitica o enzimatica o a mezzo di microrganismi; in questo particolare caso i prodotti stessi della degradazione rientrano nel ciclo del carbonio.

La velocità di degradazione può essere costante o variabile nel tempo e dipende da diversi fattori che possono essere così raggruppati:

- fattori strutturali quali la composizione chimica del polimero, il peso molecolare medio e la distribuzione, la presenza di difetti nella catena o di tensioni residue, la presenza e distribuzione di gruppi funzionali nella catena, il grado di cristallinità (sferulitica-isotropa, fibrosa-anisotropa) e la morfologia, la presenza di composti a basso peso molecolare o di nano- e micro- cariche;
- fattori produttivi come, per esempio, condizioni e tecniche di processo, storia termica del materiale, processi di tempra o di sterilizzazione, etc..;
- fattori chimico-fisici: composti adsorbiti e assorbiti, pH, variazione di coefficienti di diffusione, tensioni meccaniche, cricche indotte dalla tensione o da una eventuale evaporazione del solvente adoperato in fase di produzione.

Le variazioni della struttura polimerica durante i processi degradativi si traducono in variazioni di peso molecolare e, in alcuni casi, a seconda dell’ambiente degradativo o di sostituenti e/o nanocariche inserite nel polimero, in formazione di gruppi chimici diversi da quelli delle macromolecole del polimero di partenza.

I processi degradativi della catena polimerica principale, in particolare, avvengono in due modi:

- scissione dei legami chimici che portano alla formazione di prodotti volatili e catene polimeriche più piccole;
- reticolazione con conseguente formazione di geli e aumento del peso molecolare.

Come accennato, il degrado dei materiali polimerici è dovuto a cause esterne quali il calore e la luce solare. L'azione della temperatura e dei raggi UV viene accompagnata e amplificata dall'azione di altri agenti esterni come ossigeno, umidità e sforzo meccanico.

In questo capitolo verrà, in particolare, posta l'attenzione sulla degradazione termo- e foto- ossidativa il cui schema generale è mostrato in figura 2-1.

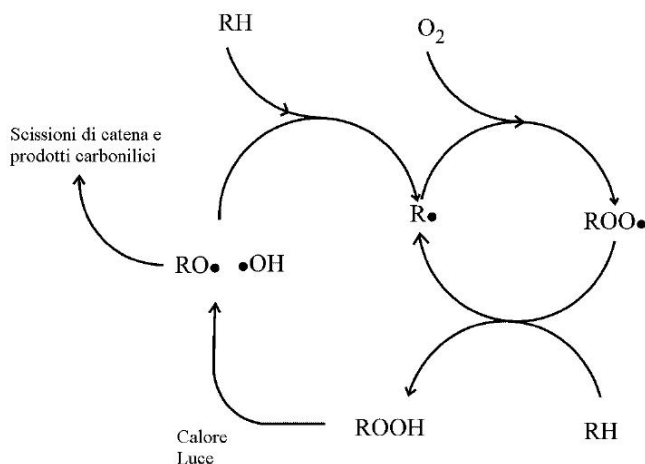


Figura 2-1. Ciclo generale della degradazione termo- e foto- ossidativa

2.2. Degradazione termo- e foto- ossidativa

L'energia termica è una delle cause più frequenti e più pericolose della degradazione dei materiali polimerici. Già durante il processo produttivo il polimero può subire delle variazioni strutturali in virtù del fatto che durante la lavorazione viene portato a

temperature elevate, ovvero al di sopra della temperatura di transizione vetrosa o di fusione, rispettivamente nel caso di polimeri amorfi o semicristallini.

Nei polimeri organici infatti, sono presenti legami chimici che si scindono, a seconda della loro energia di dissociazione (legami covalenti quali C-C, C-H, C-N, C-O hanno una energia di dissociazione che varia da 273 a 732 KJmole⁻¹), per effetto della temperatura. Questa scissione rappresenta la fase iniziale della degradazione e comporta la formazione di radicali che tendono a reagire velocemente in modo da formare un legame chimico stabile. I radicali si propagano e innescano una serie di reazioni a catena che progressivamente portano alla frammentazione del polimero e alla formazione di prodotti volatili. La terminazione può avvenire per ricombinazione e disproporzionamento. Nell'ultima reazione prevista dal meccanismo si possono formare catene ramificate o reticolate.

Va inoltre detto che residui di catalizzatore, monomeri di partenza non reagiti, eventuali impurezze sono responsabili di un innesco facilitato delle reazioni di degradazione.

In presenza di ossigeno (termo-ossidazione), il radicale polimerico reagisce velocemente con l'ossigeno e dà luogo alla formazione di nuovi composti chimici tra cui gli idroperossidi che dissociandosi a loro volta facilmente (energia di dissociazione bassa, nell'ordine dei 40 Kcal/mole), formano altri radicali e accelerano di fatto i processi degradativi. La degradazione dei materiali polimerici in presenza di ossigeno è in grado di auto-alimentarsi e, per questo, si parla di processo di auto-ossidazione. L'ossidazione, una volta iniziata, continua fino alla completa degradazione del materiale e quindi fino alla perdita delle proprietà macroscopiche dei manufatti. Sfortunatamente eliminare l'ossigeno durante le operazioni di trasformazione è praticamente impossibile e bisogna tener conto del fatto che anche piccole concentrazioni di ossigeno possono influire significativamente sui processi termo-degradativi dei polimeri [1-2].

La foto-degradazione per effetto della radiazione ultravioletta è possibile in quanto l'energia della componente UV presente nella radiazione solare compresa fra 290 e 400 nm, è sufficientemente elevata (250-480 KJmole⁻¹) per provocare la

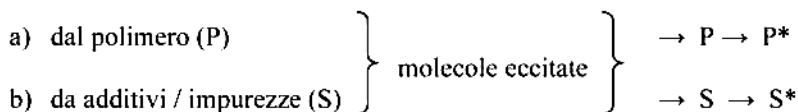
rottura dei legami covalenti presenti lungo le macromolecole di polimeri sintetici e naturali.

Le reazioni fotochimiche possono avvenire solo se le molecole costituenti hanno la capacità di assorbire, mediante un processo foto-fisico, le radiazioni luminose. Molti polimeri in realtà, comprese le poliolefine, non assorbono radiazioni UV nel campo spettrale di tale energia, per cui dovrebbero essere immuni a questa tipologia di degradazione. Tali polimeri sono, tuttavia, soggetti a fenomeni fotodegradativi in quanto durante la sintesi e la lavorazione può capitare che nella massa del polimero restino incorporati residui catalitici, tracce di idroperossido, monomeri o gruppi funzionali contenenti gruppi carbonilici, coloranti, pigmenti, additivi utili alla lavorazione, che hanno la capacità di assorbire le componenti delle radiazioni UV a lunghezza d'onda maggiore e di trasferire l'eccesso di energia alle molecole di polimero con la conseguente formazione di radicali. Bisogna anche tener conto che eventuali coniugazioni fra gruppi diversi, per esempio insaturazioni coniugate a gruppi ossidrilici e perossidici, sono responsabili di uno spostamento del campo di assorbimento verso il visibile [1,3].

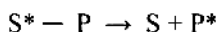
I gruppi cromofori più attivi che fungono da iniziatori del processo di fotodegradazione polimerico, risultano essere i gruppi carbonili e perossidici.

Il processo di fotodegradazione può essere così schematizzato:

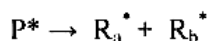
ASSORBIMENTO DI FOTONI INCIDENTI



TRASFERIMENTO DI ENERGIA



OMOLISI DELLA MOLECOLA DI POLIMERO ECCITATA
(SCISSIONE DELLA CATENA O DI GRUPPI LATERALI)



REAZIONI DEI MACRORADICALI

- a) disproporzione
- b) scissione di catena
- c) scissione di catena seguita da trasferimento intermolecolare
- d) depropagazione a monomero
- e) reticolazione
- f) altri processi

Una volta iniziato il processo, assicurato quindi, dalla presenza di gruppi cromofori, si ha la formazione dei radicali che a loro volta vengono coinvolti in diversi tipi di reazioni a seconda di una serie di fattori, i più importanti dei quali sono:

- temperatura di transizione vetrosa: per temperature inferiori alla T_g , per esempio, le reazioni di depropagazione a monomero sono altamente improbabili;
- struttura chimica: in polimeri con unità ripetitive senza atomi di idrogeno terziari, la fotolisi provoca un abbassamento del peso molecolare a seguito di reazioni di scissione delle macromolecole; nel caso di unità ripetitiva del tipo -CH₂-CHX- invece, l'effetto principale indotto dall'azione dei raggi ultravioletti è quello di provocare delle reticolazioni.
- presenza di ossigeno nell'ambiente degradativo; in presenza di ossigeno poi, si possono avere anche diversi meccanismi di reazione: la sostanza fotosensibilizzata reagisce, prima con il substrato formando un radicale e

successivamente, avviene la reazione tra questo radicale e l'ossigeno; se l'ossigeno è presente in grandi quantità, il foto-sensibilizzante in uno stato eccitato, dà luogo, attraverso una reazione di trasferimento di energia con una molecola di ossigeno che si trova nel suo stato fondamentale, alla formazione di ossigeno eccitato in uno stato di singoletto che a sua volta reagisce con il substrato [3].

Nel caso delle poliolefine, ad esempio, sono stati proposti due diversi meccanismi di foto-degradazione (Norrish I e II) che evidenziano la formazione di radicali liberi e di insaturazioni. Considerando la presenza di gruppi cromofori, ad esempio carbonili, le due reazioni possono scriversi come riportato in figura 2-2. Il primo processo porta alla formazione di due radicali liberi che, in assenza di ossigeno, potrebbero ricombinarsi senza dare luogo a diminuzione del peso molecolare; il secondo processo provoca invece la frammentazione della catena polimerica con conseguente degradazione della stessa.

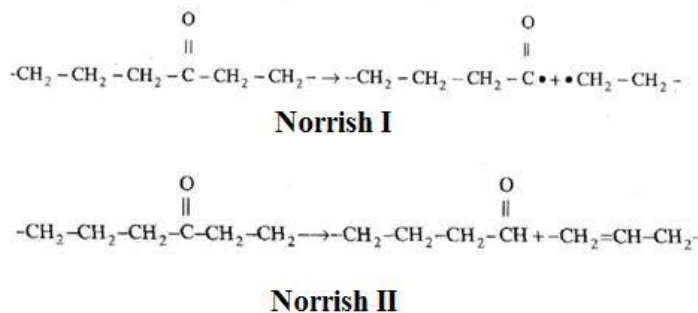


Figura 2-2. Reazioni di foto-degradazioni per poliolefine

Se si opera in presenza di ossigeno la reazione Norrish I attiva un processo di ossidazione a catena del polimero con formazione di gruppi -C=O- che attivano reazioni di decomposizione secondo i meccanismi della Norrish I e II [1].

Dato che gli specifici meccanismi coinvolti durante il processo degradativo variano con il tipo di polimero, non è possibile dare uno schema generale di degradazione dei materiali polimerici, se non quelli precedentemente descritti. Di seguito verranno quindi, analizzati i meccanismi di degradazione termo- e foto-ossidativa per le matrici utilizzate in questo lavoro.

2.2.1 Poliammide11: degradazione termo e foto-ossidativa

Le poliammidi sono reattive con l'ossigeno e subiscono degradazione ossidativa termica anche a moderata temperatura. Inoltre, risentono significativamente anche dell'effetto degli sforzi meccanici cui sono soggette durante le lavorazioni. In questo caso quindi l'entità dei processi degradativi, viene catalizzata dallo sforzo meccanico che abbassa la soglia energetica necessaria a far iniziare il processo. Di conseguenza la cinetica della degradazione è amplificata e/o si ha la presenza di significativi fenomeni degradativi a temperature basse alle quali la sola azione della temperatura normalmente non dà luogo a processi degradativi.

È stato provato come, per esempio, durante lo stampaggio rotazionale, l'aumento della temperatura di lavorazione comporti la formazione di buchi sulla superficie esterna del campione dovuti al rilascio di prodotti volatili formatisi a seguito della termo-ossidazione allo stato fuso [4].

Molti autori concordano nell'affermare che l'ossidazione è un meccanismo a catena radicalica principalmente propagato per estrazione dell'idrogeno α -N-metilenico (Fig 2-3) [4-8].

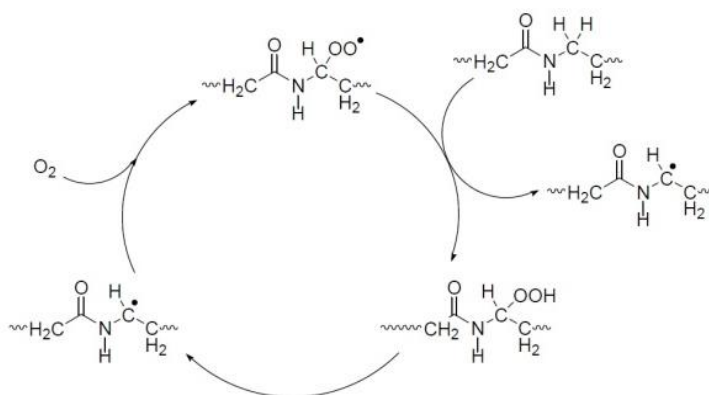


Figura 2-3. Reazioni di propagazione nell'ossidazione della PA11

L'attacco su questo idrogeno è stato anche confermato tramite risultati ottenuti da spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ [8]. Il radicale formatosi viene rapidamente ossidato e, le reazioni ipotizzate a partire da questo radicale idroperossidico sono, invece, diverse

anche in virtù delle differenti condizioni di ossidazione. Uno schema generale che rappresenta le varie possibilità di reazione è riportato in figura 2-4.

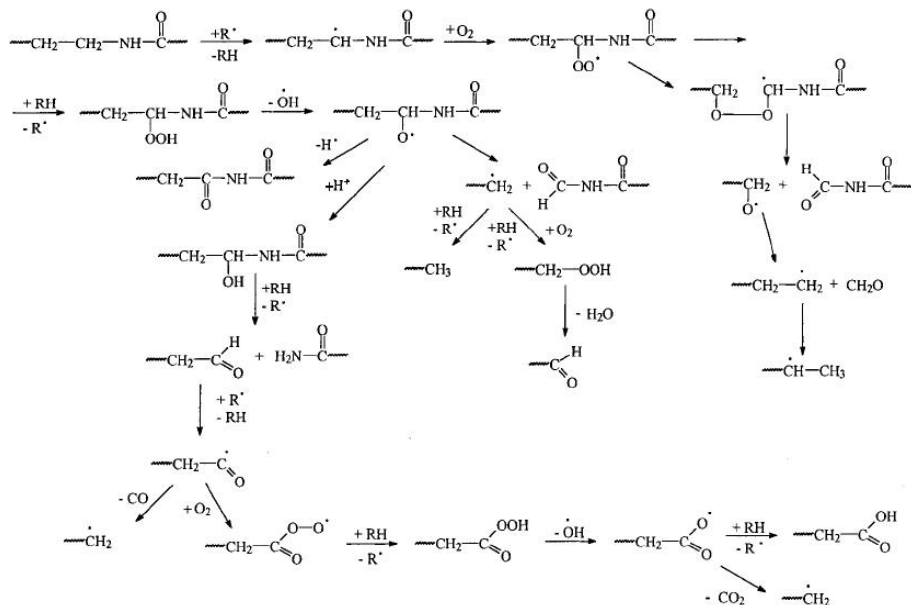


Figura 2-4. Schema generale del processo ossidativo della PA11

In alcuni lavori, comunque viene supposto che sia l'idrogeno metilenico in posizione β ad essere ossidato; in seguito a reazioni di β -scissione si formano aldeidi e macroradicali (fig.2-5) [9]. L'attacco in questa posizione risulta comunque sfavorito, poiché l'energia di dissociazione del legame corrispondente è maggiore.

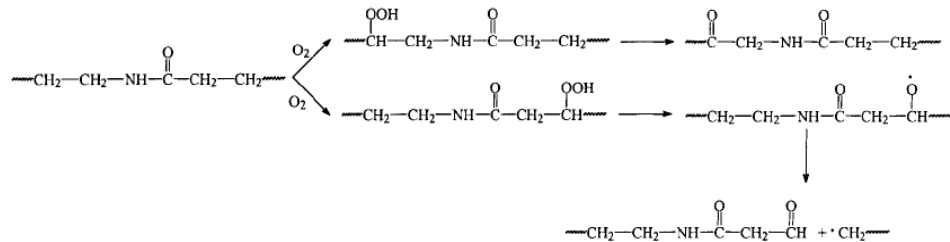


Figura 2-5. Ossidazione del gruppo metilenico in posizione β

Gli effetti chimici principali dell'ossidazione sono l'aumento dei gruppi carbonilici, e la contemporanea diminuzione di quelli amminici, nonché una diminuzione della massa molecolare. In letteratura si trovano dati discordanti sul rapporto relativo fra la formazione di carbonili e la scissione di catena [10]. Le immidi, che si formano attraverso un meccanismo che non prevede la scissione macromolecolare, secondo Sagar ed al. [11] sono il principale prodotto dell'ossidazione. Il meccanismo proposto da Oliveira, che si è occupato dell'ossidazione termica in fase fusa, prevede che la scissione macromolecolare sia il meccanismo predominante [4].

Nello studio riportato da Okamba-Diogo ed al.,[8] la decomposizione dell'idroperossido può procedere parallelamente secondo diverse vie. In particolare il gruppo ha studiato la termo-degradazione di film spessi 70 μm , ottenuti da PA11 (Arkema) lavorata a 240°C, e posti in stufa ventilata a diverse temperature ma tali da permettere che la termo-ossidazione sia condotta sempre allo stato solido. In figura 2-6 sono riportati gli schemi di reazione relativi alla decomposizione dell'idroperossido da loro proposti:

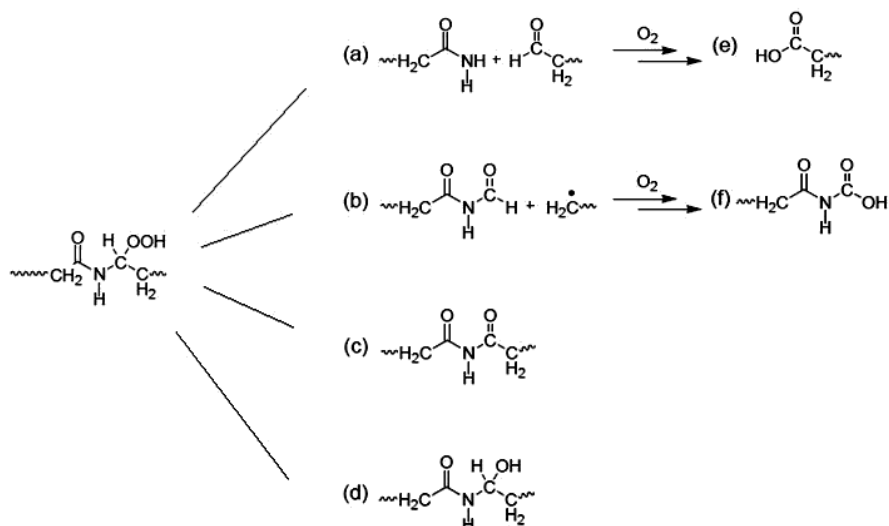


Figura 2-6. Reazioni di decomposizione dell'idroperossido

Secondo le reazioni (a) e (b), entrambe dovute ad un meccanismo di β -scissione, si formano ammidi, aldeidi che vengono ossidate a loro volta a dare i corrispondenti acidi carbossilici e macroradicali che poi rientrano nel ciclo ossidativo. La reazione (c) porta alla formazione diretta delle immidi, mentre la reazione (d) produce alcoli instabili che, quindi, si decomporranno velocemente in aldeidi e ammidi primarie. Dall'analisi degli spettri FT-IR ottenuti sui campioni a diversi tempi di termo-ossidazione, si è notata la crescita nel tempo, di una spalla nella regione compresa fra 1700 e 1770 cm^{-1} (fig .2-7).

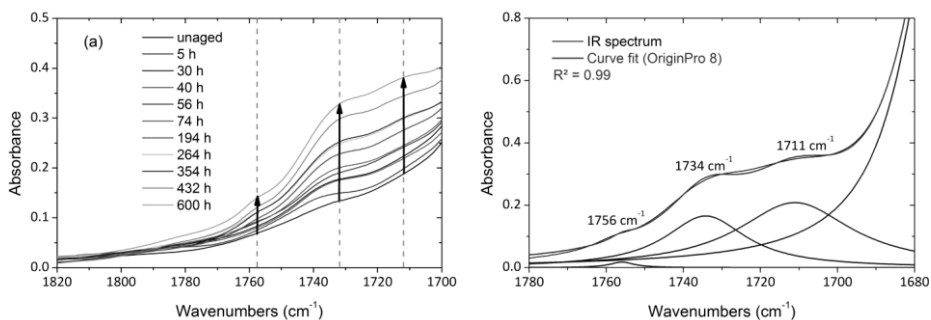


Figura.2-7. Porzione dello spettro FT-IR di film di PA11 al variare del tempo di termo-ossidazione a 110°C in aria ; a destra la deconvoluzione dello spettro relativo a 600 ore

La deconvoluzione dello spettro relativo al tempo massimo di ossidazione ha permesso di individuare la comparsa di tre nuovi picchi a 1711 , 1756 cm^{-1} attribuibili ad acidi carbossilici e un picco a 1734 cm^{-1} attribuibile alle immidi. L'altezza dei tre picchi cresce proporzionalmente nel tempo; tuttavia, da una analisi più approfondita sulla stima della concentrazione dei prodotti di termo-ossidazione attraverso l'applicazione diretta della legge di Lambert-Beer, si è visto che le immidi sono effettivamente il prodotto di reazione più abbondante. Anche la valutazione del rapporto fra il numero di scissioni di catena, valutate tramite cromatografia ad esclusione sterica, e la concentrazioni di carbonili, permette di concludere che le immidi sono il principale prodotto della termo-ossidazione; all'aumentare del tempo di esposizione, e all'aumentare della temperatura di degradazione, comunque i

fenomeni di scissione di catena aumentano di rilevanza. La variazione del colore, che tipicamente per la PA11 durante la termo-degradazione passa dal giallo al bruno, è stata valutata tramite la variazione dell'assorbanza a 280nm (assorbanza attribuita alle specie cromofore prodotte). Si è osservato, inoltre, che esiste una correlazione lineare fra questa variazione e la crescita dell'ammontare delle specie carboniliche, e questo porta a supporre che i cromofori contengono un gruppo carbonilico [8].

La formazione di gruppi cromofori si può originare sia da auto-condensazioni aldeidiche, sia da condensazioni tra gruppi amminici ed aldeidici. Tuttavia è da osservare che le sostanze cromofore possono formarsi anche per ulteriori ossidazioni e ciclizzazioni dei prodotti di reazione quali, per esempio, le stesse immidi [4-5,12-13].

Il meccanismo della foto-ossidazione allo stato solido dipende dalla lunghezza d'onda a cui vengono condotti gli esperimenti. Per lunghezze d'onda fino a 300nm, le reazioni di inizio sono dovute alla diretta scissione del legame C-N e fra i prodotti finali della foto-ossidazione troviamo aldeidi ed ammine. Per lunghezze d'onda maggiori di 300nm, è la presenza di impurezze, difetti cromofori della catena, etc. ad iniziare l'idroperossidazione. Gli idroperossidi che si formano, sebbene siano instabili termicamente a 60°C, fotolizzano istantaneamente solo per lunghezze d'onda minori di 300nm. A lunghezze d'onda maggiori si possono accumulare fino ad una concentrazione limite che dipende anche dalle condizioni di foto-ossidazione (temperatura e umidità). Superata la concentrazione limite, gli idroperossidi si decompongono a dare idrossili e immidi che a loro volta vengono fotolizzati e formano acidi carbossilici e ammidi [14].

Roger ed al. [15] hanno sottoposto a degradazione foto-ossidativa ($\lambda \geq 340\text{nm}$ e $T=45^\circ\text{C}$) e in assenza di acqua, diversi tipi di poliammidi: PA11, PA6 e PA12. I film spessi 40 μm sono stati analizzati tramite spettroscopia FT-IR al variare del tempo di foto-degradazione. I risultati sono simili per tutte le matrici analizzate (vedi fig.2-8).

Gli spettri mostrano un aumento dell'assorbanza al crescere del tempo di foto-ossidazione nella regione compresa fra 1700 e 1770 cm^{-1} , attribuibile alla formazioni di immidi e acidi carbossilici.

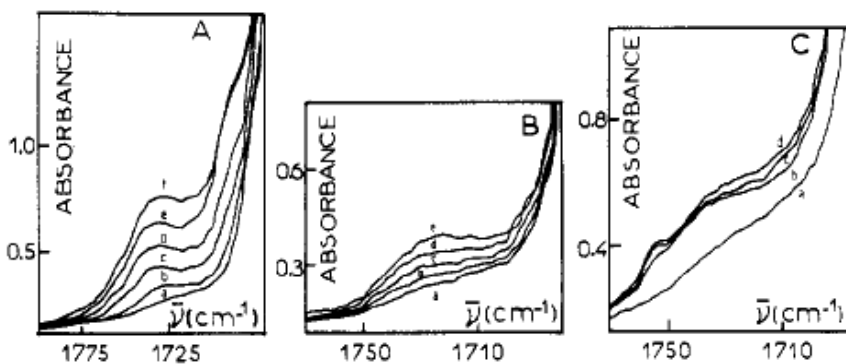


Figura 2-8. Spettri FT-IR al diversi tempi per a) PA 12, b) PA11, c) PA6 [15]

A seguito della degradazione, inoltre si formano dei prodotti che assorbono a 3400 cm^{-1} e instabili a temperature superiori a 120°C ; l'assorbimento, pertanto, è imputabile a specie idrossiliche piuttosto che ad ammine, che si sarebbero eventualmente formate dalla scissione diretta del legame NHCO.

In presenza di acqua, e alle stesse condizioni di foto-ossidazione, si è visto che parte delle immidi prodotte possono essere idrolizzate e gli idrossili si possono decomporre termicamente.

In figura 2-9 è riportato lo schema della foto-ossidazione della PA11 proposto dal gruppo di ricerca di Roger [15].

I prodotti di degradazione ottenuti nel caso della foto-ossidazione sono del tutto gli stessi di quelli trovati da altri gruppi di ricerca in caso di trattamento termo-ossidativo, come discusso precedentemente.

Possiamo pertanto affermare che gli effetti principali dell'ossidazione, sia essa termica che foto-ossidativa, sono l'aumento dei gruppi carbossilici, la diminuzione di quelli amminici e una contemporanea diminuzione del peso molecolare.

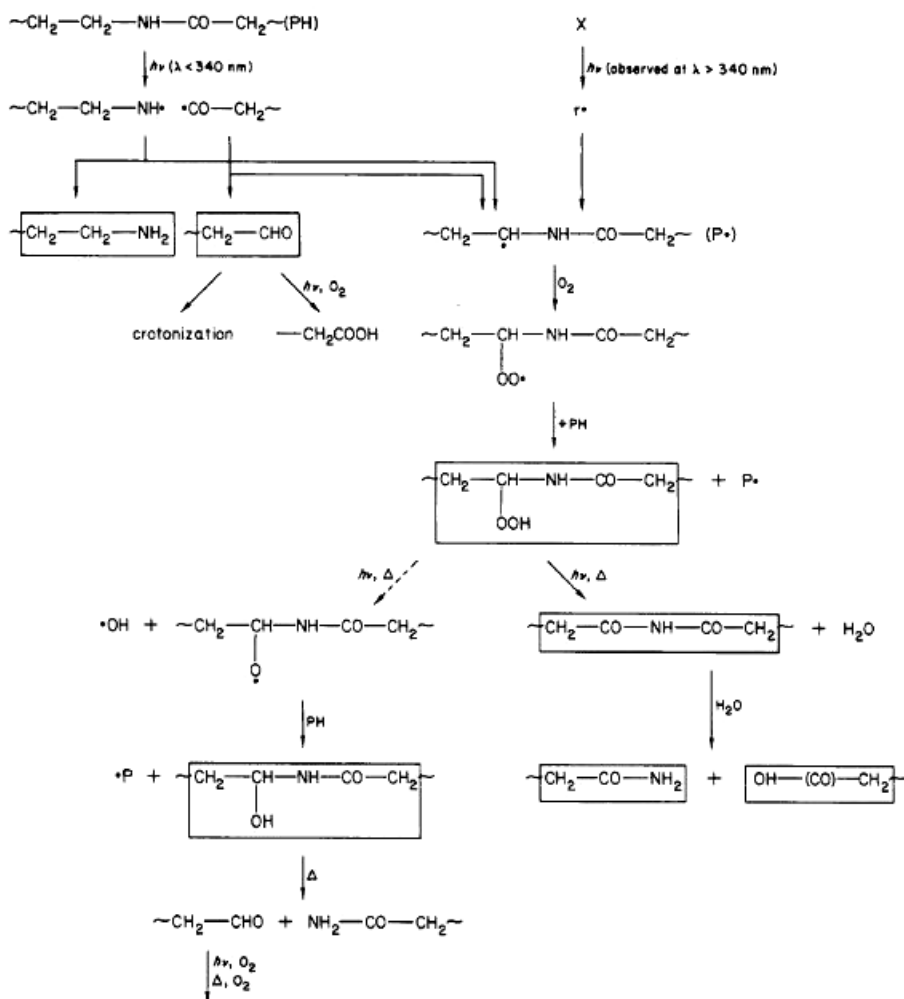


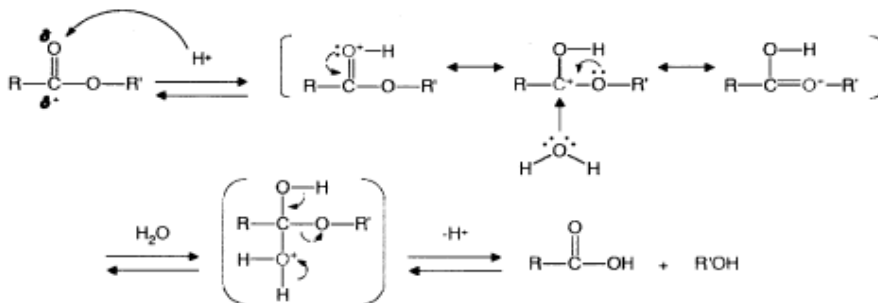
Figura 2-9 Meccanismi di foto-ossidazione della PA11

2.2.2 Acido polilattico: degradazione termo e foto-ossidativa

Gli studi riguardanti il meccanismo degradativo del PLA, essendo questo un polimero biodegradabile, si concentrano principalmente sulla degradazione che avviene per via batterica o enzimatica [16-17], idrolitica [18-20], per effetto dell'invecchiamento naturale [21] e per effetto della radiazione ultravioletta [22-23].

Molti lavori, inoltre, analizzano la termo-ossidazione ad alte temperature (sopra la temperatura di fusione) [24-25], pochi in condizioni atmosferiche, in assenza di acqua e luce [26]. La degradazione termica del PLA è, comunque, un fenomeno complesso e sono stati proposti diversi meccanismi che includono reazioni radicaliche e non, di scissione della catena, depolimerizzazione, transesterificazione intra- e inter-molecolare, idrolisi [27-29].

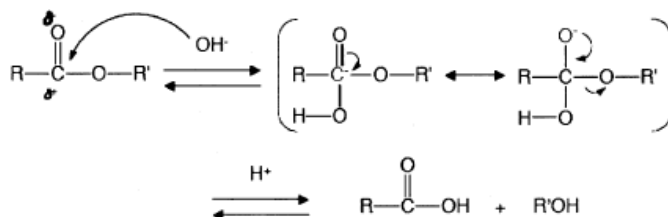
L'idrolisi è un meccanismo che avviene in due stadi: dapprima l'acqua diffonde nella regione amorfa del polimero e provoca una scissione *random* dei legami esteri; successivamente viene degradata la fase cristallina. Gli studi sulla degradazione idrolitica vengono condotti in funzione del pH: in condizioni acide o neutre l'idrolisi è iniziata da un processo di protonazione seguito dall'aggiunta di acqua e dalla rottura del legame estere (Fig.2-10)[30].



2-10. Meccanismo di degradazione idrolitica del PLA a pH ≤ 7

Gli acidi carbossilici prodotti dalla degradazione agiscono da catalizzatori aumentando la velocità delle reazioni idrolitiche.

In condizioni basiche l'attacco al carbossile avviene ad opera degli ioni idrossilici e successivamente si ha la rottura del legame estereo (Fig. 2-11)[30].



2-11. Meccanismo di degradazione idrolitica del PLA a pH > 7

Gli acidi carbossilici prodotti dalla degradazione in condizioni basiche formeranno dei sali reagendo con gli OH^- piuttosto che con l'acqua. I prodotti dell'idrolisi, pertanto, sono alcoli e, in condizioni acide si formeranno acidi, mentre in condizioni basiche, sali.

Durante la lavorazione, e quindi allo stato fuso, in assenza di ossigeno, la degradazione del PLA sembra essere essenzialmente dovuta a reazioni di transesterificazione intramolecolare (Fig. 2-12). I prodotti di tale reazione sono principalmente lattidi e oligomeri ciclici dell'acido lattico che possono ricombinarsi con le catene polimeriche attraverso reazioni di inserzione [31-32].

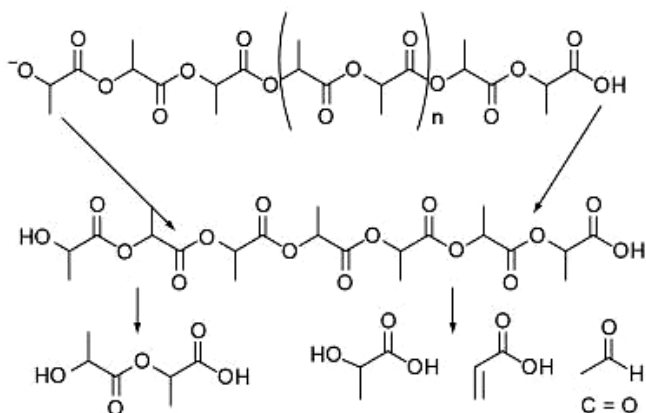


Figura 2-12. Reazione di trans-esterificazione intermolecolare del PLA

La termo-ossidazione del PLA avviene, invece, principalmente attraverso un processo di scissione delle catene polimeriche accompagnato da un aumento degli ossidril terminali. La diminuzione del peso molecolare causa un cambiamento delle proprietà reologiche del polimero e porta ad un peggioramento delle proprietà meccaniche; il materiale tende infatti, ad avere un comportamento fragile [33].

Rasselet ed al. [26] hanno studiato il processo termo-ossidativo del PLA 2002D (NatureWorks) allo stato solido e hanno analizzato la diminuzione del peso molecolare (M_n) e la variazione dell'indice di polidispersione ($PI = M_n/M_w$) in funzione del tempo di termo-ossidazione e al variare della temperatura, tramite cromatografia di esclusione sterica (SEC). I campioni sotto forma di film spessi circa $40 \mu\text{m}$, sono stati invecchiati in una stufa ventilata. Come visibile dalla figura

2-13 (a), il peso molecolare diminuisce con il tempo e tale riduzione aumenta con la temperatura. Inoltre non è rilevabile un periodo di induzione, quindi, l'ossidazione inizia nel momento stesso in cui i campioni vengono posti nell'ambiente degradativo. L'indice di polidispersione (fig. 2-13 (b)) sembra essere indipendente dalla temperatura e questo porta a supporre che la riduzione del peso molecolare sia dovuta a un processo di scissione delle catene piuttosto che ad una depolimerizzazione, che invece avrebbe causato un incremento del PI.

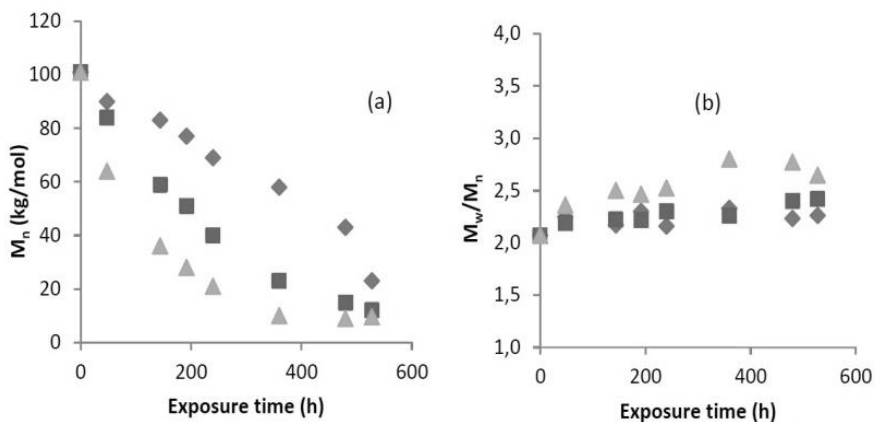
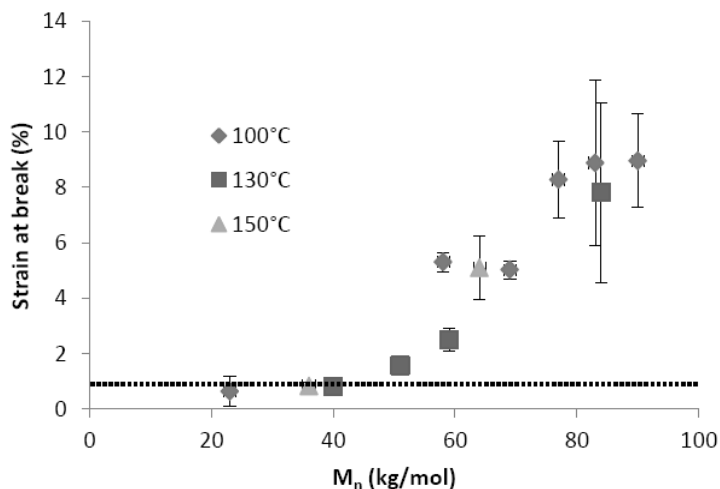


Figura 2-13. Variazioni di (a) M_n e (b) indice polidispersità di campioni PLA in funzione del tempo di termo-ossidazione a 100 (◇), 130 (□) e 150°C (△)

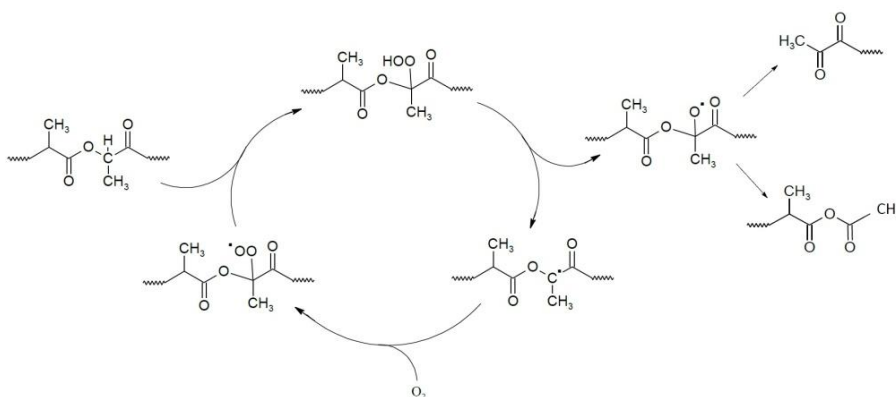
È stato inoltre quantificato il numero delle catene scisse in funzione del tempo di degradazione alle diverse temperature e comparato con il numero di catene scisse in seguito ad un processo di degradazione idrolitica (70°C in acqua). L'analisi dei risultati ottenuti ha permesso di escludere la possibilità che, in aria a temperature superiori a 100°C, si possa avere degradazione per via idrolitica. Il meccanismo degradativo, quindi, è puramente ossidativo e la cinetica di ossidazione nel PLA dipende dalla pressione dell'ossigeno. Tramite analisi calorimetrica è stato valutato l'andamento della temperatura di transizione vetrosa T_g e della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di termo-ossidazione: la diminuzione della T_g è correlata con il processo di scissione delle catene secondo la relazione di Fox-Flory e l'aumento di cristallinità è dovuto ad un processo di chemi-cristallizzazione [26,

34]. La riduzione del peso molecolare è stata anche collegata con la decrescita della deformazione a rottura e in particolare il PLA diventa fragile quando M_n è minore di 40 Kg/mol (Fig. 2-14).



2-14. Deformazione a rottura in funzione del peso molecolare del PLA, in aria, a varie temperature

Il meccanismo di degradazione termo-ossidativa può essere schematizzato come in figura 2.15.



2-15. Meccanismo degradativo in presenza di ossigeno del PLA

Il meccanismo è ipotizzato considerando che il legame CH del carbonio terziario ha la più bassa energia di dissociazione e il derivato radicalico formatosi, in presenza di ossigeno, forma un idroperossido che contribuisce principalmente alla fase iniziale del meccanismo a ciclo chiuso. Il radicale che discende direttamente dall'idroperossido, per perdita di OH•, può a sua volta decomporsi per β -scissione e produrre anidridi, chetoni e acidi carbossilici [26].

Secondo Gardette ed al., lo stesso meccanismo di reazione può essere ipotizzato per descrivere la degradazione del PLA "Galactic" (Galactic S.A.) in seguito ad irradiazione UV a lunghezze d'onda sopra i 300 nm e a 60°C [35]. La foto-ossidazione è stata effettuata su film spessi circa 150 μm in un foto-ossidatore equipaggiato con lampade a mercurio a media pressione e con filtro borosilicato. I campioni sono stati analizzati tramite spettroscopia ad infrarossi e sono stati collezionati gli spettri FT-IR a diversi tempi di foto-ossidazione (Fig 2.16) Gli spettri comunque, non mostrano variazioni significative poiché la banda relativa all'assorbimento dei carbonili, zona di interesse, è coperta da quella relativa all'assorbimento dei gruppi propri della matrice; lo spettro, infatti, in questa porzione presenta bande multiple ad alta intensità.

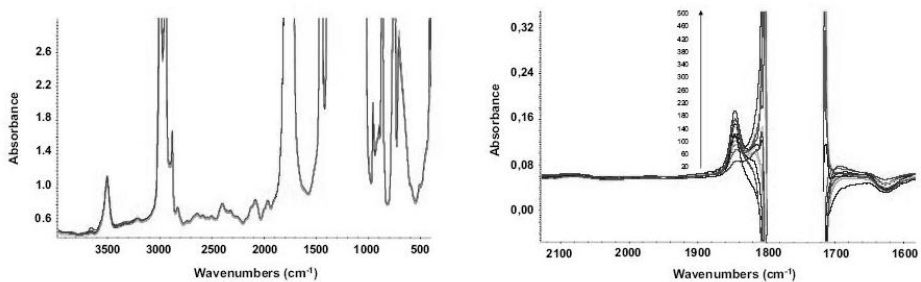


Figura 2-16. Spettri IR del PLA al variare del tempo di foto-ossidazione e relativa sottrazione rispetto al tempo t_0

La sottrazione dello spettro al tempo t_0 da quello al tempo t evidenzia comunque la crescita di un picco a 1845 cm^{-1} attribuibile ai gruppi funzionali delle anidridi prodotti dalla reazione di degradazione.

In letteratura sono riportati dei lavori [36-38] in cui si suppone che la foto-ossidazione porti ad una diminuzione del peso molecolare ma proceda seguendo un meccanismo di reazioni associato al tipo Norrish II (vedi Fig 2-17)

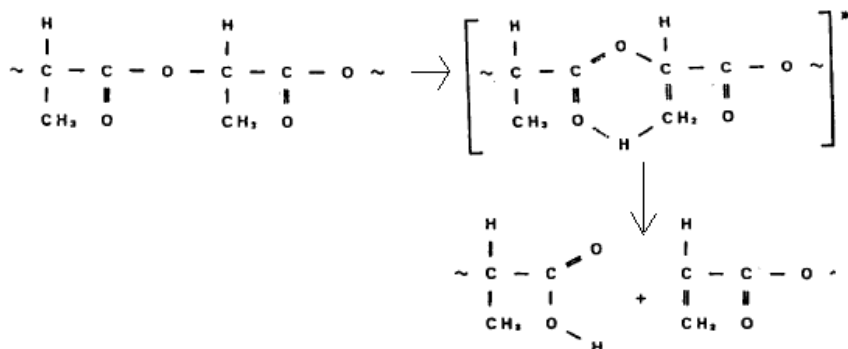


Figura 2-17. Schema di foto-decomposizione del PLA

Gardette ed al suggeriscono, però, di porre particolare attenzione alle condizioni di irradiazione: nel caso venga impiegata una sorgente luminosa che emette nel dominio UV da 230 nm, condizioni peraltro non rappresentative delle condizioni ambientali, la scissione diretta del gruppo estere alifatico è favorita [38]. Se l'esposizione avviene a lunghezze d'onda sopra di 300 nm, come in caso di esposizione alle condizioni naturali, un meccanismo di degradazione come quello proposto in figura 2-15 è più plausibile. In questo ultimo caso, quindi, l'inizio delle reazioni fotochimiche è affidato alla presenza di difetti (gruppi cromofori) presenti nel polimero e le reazioni di propagazione sono quelle di estrazione dalla catena polimerica dell'idrogeno del carbonio terziario in posizione α dell'estere con la conseguente formazione di macroradicali.

Si può dunque concludere che la degradazione ossidativa in fase solida avviene attraverso un meccanismo radicalico a catena che è sostanzialmente indipendente dal tipo di energia utilizzata (termica o UV con $\lambda > 300\text{nm}$).

2.3. La degradazione dei nanocompositi polimero-argilla

L'importanza commerciale dei nanocompositi polimero-argilla è strettamente connessa con la loro durabilità e stabilità nelle condizioni ambientali cui sono destinati ad essere usati e/o dalla loro capacità di interagire con l'ambiente. Lo studio e l'individuazione dei meccanismi di degradazione, della natura e della tipologia dei prodotti di degradazione è il primo passo per poter formulare, poi, sistemi stabilizzati in grado di garantire durabilità e prestazioni durante l'uso costanti.

Come è stato detto precedentemente, l'incorporazione di nanocariche argillose in matrici polimeriche porta ad un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche e chimico-fisiche rispetto al polimero puro e ad micro compositi convenzionali. Il deterioramento durante la vita utile di questi materiali, tuttavia, è spesso più gravoso rispetto alla matrice, soprattutto a causa delle radiazioni UV, e ciò ne limita notevolmente le applicazioni [39-45, 47-55].

Nanocompositi a base di poliolefine (polietilene PE e polipropilene PP) e montmorillonite organo-modificata, foto-degradano più velocemente rispetto alla matrice pura. La ragione è da ricercarsi nella foto-decomposizione dello ione ammonio, usato come compatibilizzante e intercalato fra le lamelle dell'argilla, e nella presenza di impurità di ferro nella struttura stessa del silicato [40-45].

Lo ione ammonio degradandosi secondo la reazione di eliminazione di Hoffmann, porta alla formazioni di insaturazioni e siti acidi sull'argilla (Fig. 2-18) che producono una accelerazione dei processi degradativi [44].

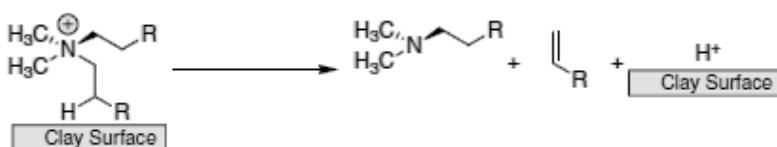


Figura 2-18. .Reazione di eliminazione di Hoffmann

Il ferro presente nella struttura dell'argilla può catalizzare la reazione di decomposizione dell'idrossido primario formatosi dalla foto-ossidazione della matrice (vedi schema riportato in Fig. 2.19) [45].

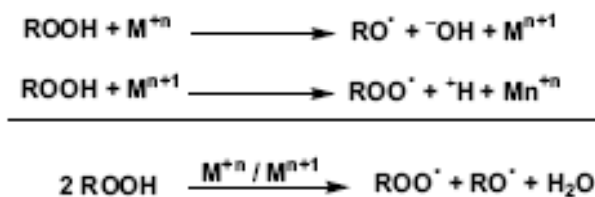


Figura 2-19. Schema di reazione relativo all'attività catalitica di $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$

La stabilità UV di nanocompositi a base di PP e idrotalciti è, di contro, migliore rispetto quella della matrice. Ding e Qu hanno preparato tramite intercalazione allo stato fuso nanocompositi a base di PP caricati con argille a scambio cationico e anionico. Sui campioni, sottoposti ad invecchiamento UV accelerato (foto-ossidatore 80 w/cm, Lantian, Beijing), è stata effettuata la caratterizzazione tramite spettroscopia FT-IR, monitorando la banda dei carbonili e degli idrossili corrispondenti ai prodotti della foto-ossidazione della matrice polipropilenica. In figura 2-20 è riportato l'indice dei carbonili in funzione del tempo di foto-ossidazione, della matrice pura e dei nanocompositi investigati [46]. L'analisi dei risultati mostra che la velocità di foto-ossidazione del nanocomposito PP/LDH è inferiore a quella della matrice PP e del nanocomposito PP/MMT.

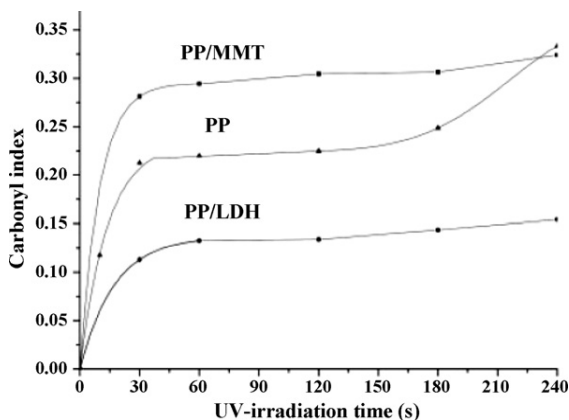


Figura 2-20. Indice dei carbonili in funzione del tempo di ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi

In matrice polistirenica, però, le idrotalciti sono responsabili di un aumento della cinetica foto-degradativa [47].

Il tipo di interazioni dell'argilla con la matrice e quindi il grado di esfoliazione dell'argilla nel nanocomposito, il tipo di organo-modificatore e quindi la presenza o meno di gruppi idrossilici o insaturazioni, la concentrazione dell'organo-modificatore nel sistema (che dipende dalla capacità di scambio ionico dell'argilla usata), la modalità di preparazione del nanocomposito, il meccanismo degradativo della matrice stessa, sono solo alcuni dei parametri che influenzano la degradazione dei nanocompositi.

Qin e altri [43] hanno sottoposto a foto-ossidazione (lunghezza d'onda usata 300 nm) nanocompositi a base di PE con vari tipi di montmorilloniti per studiare sia l'influenza di diversi organo-modificatori, sia l'influenza degli ioni ferro. In particolare sono stati preparati nanocompositi denominati: PE/O-MMT, contenenti una montmorillonite organo-modificata con un sale d'ammonio con due catene C18; PE/Na+MMT con montmorillonite sodica; PE/Fe³⁺MMT contenente una montmorillonite additivata con ferro; PE/PMMT e PE/C16 con montmorilloniti organo-modificate rispettivamente con p-amminofenolo e sali di ammonio con catena C16. Il comportamento foto-ossidativo è stato studiato tramite spettroscopia FT-IR. Gli spettri dei nanocompositi mostrano, dopo 200 ore d'esposizione, nuove bande di assorbimento: quella a 1716 cm⁻¹, attribuita a specie carboniliche (lattoni, esteri, chetoni e acidi carbossilici); a 1637 cm⁻¹, dovuta a specie olefiniche; a 3374 cm⁻¹, assegnata a gruppi ossidrilici. Analizzando l'evoluzione nel tempo della regione dei gruppi carbonilici negli spettri IR, si è notato che i nanocompositi mostrano una velocità di foto-ossidazione più elevata della matrice pura.

In figura 2-21 è riportata l'area della banda dei carbonili in funzione del tempo di foto-ossidazione. I risultati ottenuti confermano l'effetto catalitico dello ione Fe³⁺ sui processi ossidativi della matrice e mostrano come sia la montmorillonite che l'organo-modificatore accelerano il processo di degradazione della matrice, con un effetto più marcato in questo ultimo caso. Sebbene il nanocomposito PE/OMMT è quello in cui lo stato di dispersione del silicato è migliore, la sua tendenza ad ossidarsi non è molto diversa da quella mostrata dal campione PE/PMMT: la dispersione degli strati di silicato sembra non essere, comunque, un fattore chiave nell'accelerare la foto-degradazione.

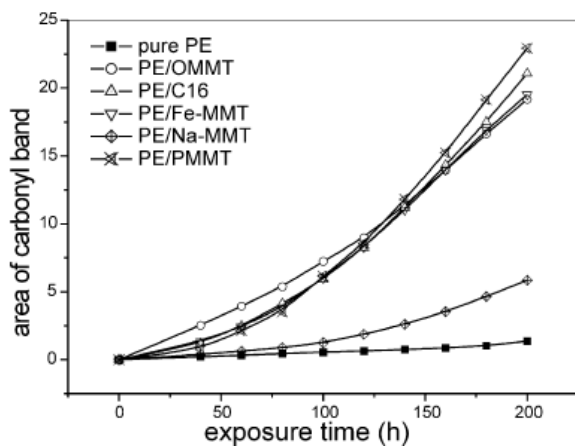


Figura 2-21. Area della banda dei carbonili in funzione del tempo di ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi

Dai dati riportati in letteratura, inoltre emerge che la presenza delle argille non causa una modifica del meccanismo di degradazione, poiché si formano gli stessi prodotti di degradazione della matrice pura, ma influisce sulla velocità e sul tempo di induzione [48-51].

Il rapido decadimento delle proprietà dei nanocompositi con il tempo di foto-ossidazione rispetto al polimero vergine è stato riportato per molti tipi di matrici quali policarbonati, poliammidi e poliesteri [52- 55].

Gli studi sulla durabilità dei nanocompositi sono di conseguenza necessari per trovare una soluzione atta a migliorare la stabilità foto-ossidativa dei nanocompositi.

Per quanto concerne la stabilità termo-ossidativa dei nanocompositi polimero-argilla, come anticipato, i risultati in letteratura non sono generalizzabili. In alcuni casi, e a seconda delle condizioni di invecchiamento termico, si ha un effetto benefico legato alla presenza dell'argilla, in altri casi si ha una minore stabilità termica del nanocomposito rispetto alla matrice pura.

La presenza dell'organo-modificatore, per esempio, non sempre apporta benefici alla stabilità: se da un lato migliora la dispersione della nanocarica nella matrice e quindi è responsabile di un aumento dell'effetto barriera, dall'altro lato

bisogna tenere conto della sua decomposizione termica che avviene in un intervallo di temperature che va da 180°C ai 500°C dipendentemente dal tipo di organo-modificatore usato. I tipi commerciali, per esempio, degradano a temperature inferiori alle temperature di lavorazione della maggior parte dei materiali polimerici. La decomposizione, che avviene come visto (Fig.2-18) secondo la reazione di eliminazione di Hoffman, porta alla formazioni di insaturazioni che contribuiscono a generare nuovi radicali nel sistema e alla formazione di siti acidi, catalizzando, quindi, i processi degradativi.

Va considerato inoltre, che a causa della decomposizione termica dell'organo-modificatore le lamelle collassano e di conseguenza diminuisce l'interfaccia polimero/argilla; il materiale può riorganizzarsi a formare una struttura da microcomposito, vanificando i benefici iniziali ottenuti sulle proprietà del materiale imputabili alla morfologia esfoliata/intercalata.

Molti studi riportano un aumento della stabilità termo-ossidativa dei nanocompositi con argilla organo-modificata grazie al prevalere dell'effetto barriera nei confronti dell'ossigeno esercitato dalla nano-carica. Si è visto che le nanocariche inoltre, potrebbero agire da isolanti termici o costituire una barriera al trasporto di massa dei prodotti volatili sviluppati in seguito alla decomposizione della matrice o ancora formare, ad elevate temperature, uno strato protettivo, *char*, prodotto dalla loro stessa degradazione termica.

Paul ed al.[56] hanno studiato le proprietà termiche dei nanocompositi ottenuti per miscelazione allo stato fuso di acido polilattico plasticizzato con polietilene glicole e con diversi tipi di montmorilloniti organo-modificate (Cloisite 25A, Cloisite 20A e Cloisite30B) e non (MMT-Na⁺). I nanocompositi al 3% in peso mostrano un aumento della stabilità termica rispetto alla matrice polimerica; i migliori risultati sono stati ottenuti nel caso dei nanocompositi caricati con la Cloisite 30B. Gli autori hanno inoltre analizzato l'influenza della percentuale di carica sulla stabilità termica del polimero tramite analisi TGA. La stabilità termica migliora all'aumentare della percentuale di nano-carica fino 5% in peso; a concentrazioni maggiori, la stabilità termica diminuisce.

Chang ed altri [57] hanno preparato per *solvent casting* nanocompositi a base di PLA e montmorilloniti organo modificate con esadecilammina (C16-MMT), dodeciltrimetil ammonio bromuro (DTA-MMT), e utilizzando, inoltre, la montmorillonite organo-modificata di tipo commerciale denominata Cloisite 25°. L'analisi TGA (velocità di riscaldamento di 20 °C/min in flusso di N₂) mostra che la stabilità termica dei nanocompositi diminuisce linearmente all'aumentare della percentuale di nanocarica (dal 2 all' 8% in peso) rispetto alla matrice pura.

L'idrotalcite in una matrice di policaprolattone aggraffato con anidride maleica è responsabile di un abbassamento della temperatura di decomposizione [58].

Questi esempi riportati danno una idea della varietà di risultati ottenuti.

Bibliografia

- [1] F.P. La Mantia, Editrice Promoplast (2010)
- [2] A. Frache, G. Camino, Edizioni Nuova Cultura (2012)
- [3] E. Martuscelli, Edizioni Paideia Firenze (2010)
- [4] M.J. Oliveira, G. Botelho, Polym Degrad Stab, 93: 139-146 (2008)
- [5] SV. Levchik, ED. Weil, M. Lewin, Polym Int 48: 532-557 (1999)
- [6] P. Gijsman, D. TummerS, K. Janssen, Polym Degrad Stab 49:121-125 (1996)
- [7] B. Lanska, Polym Degrad Stab 53: 89-98 (1996)
- [8] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Polym Degrad Stab, 108: 123-132 (2014)
- [9] NS. Allen, JF. McKellar, P. Go, J Polym Sci Polym Chem 12: 1233-1241 (1974)
- [10] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, F. Fernagut Polym Degrad Stab, 98: 1929-1939 (2013)
- [11] BF. Sagar, J Chem Soc B: Phys Org 428- 439 (1967)
- [12] T. Karstens, V. Rossbach, Makromol Chem 191: 757-771 (1990)
- [13] T. Karstens, V. Rossbach, Makromol Chem 190: 3033-53 (1989)
- [14] L. Tang, D. Sallet, J. Lemaire, Macromolecules, 15: 1432-1437 (1982)
- [15] A. Roger, D. Sallet, J. Lemaire, Macromolecules, 19: 579-584 (1986)
- [16] S. Sukkhum, S. Tokuyama, V. Kitpreechavanich, Biotech Bioproc Eng, 14: 302-306 (2009)
- [17] MN. Kim, WG. Kim, HY. Weon, SH. Lee, J Appl Polym Sci, 109: 234-239 (2007)
- [18] M. Hakkarainen, AC. Albertsson, S. Karlsson, Polym Degrad Stab, 52: 283-291 (1996)
- [19] S. Li, S. McCarthy, Biomat, 20: 35-44 (1999)
- [20] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan, Polym Degrad Stab, 93: 1964-1970 (2008)
- [21] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, Polym Degrad Stab, 95: 1751-1758 (2010)

- [22] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier, *Chemosphere*, 55: 763-773 (2004)
- [23] H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, *Polym Degrad Stab*, 91: 1128-1137 (2006)
- [24] JD. Badia, E. Strömberg, A. Ribes-Greus, S. Karlsson, *Europ Polym J*, 47: 1416-1428 (2011)
- [25] Q. Zhou, M. Xanthos, *Polym Degrad Stab* 94: 327-338 (2009)
- [26] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelardgarnier, C. Sollogoub, B. Fayolle, *Europ Polym J*, 50: 109-116 (2014)
- [27] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, OO. Santana, ML. MasPOCH, *Polym Degrad Stab*, 95: 116-125 (2010)
- [28] R. Auras, B. HartE, S. Selke, *Macromol Biosci*, 4: 835-864 (2004)
- [29] D. Garlotta *J Polym Environ*, 9: 63-84 (2001)
- [30] AC. Albertsson, S. Karlsson, *Blackie Academic & Professional, Chapman &Hall, Glasgow, UK.* (1994)
- [31] O. Wachsen, K. Platkowski, KH. Reichert, *Polym Degrad Stab*, 57: 87-94 (1997)
- [32] O. Wachsen, KH. Reichert, RP. Krüger, H. Much, G. Schulz, *Polym Degrad Stab*, 55: 225-231 (1997)
- [33] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, *J Mat Sci*, 43: 6999-7012 (2008)
- [34] MS Rabello, JR White, *Polymer*, 38: 6379-6387 (1997)
- [35] M. Gardette, S. Thérias, JL. Gardette, M. Murariu, P. Dubois, *Polym Degrad Stab*, 96: 616-623 (2011)
- [36] H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, *Polym Degrad Stab*, 91: 1128-1137 (2006)
- [37] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud\$, A. Bourmaud, Y. Grohens. *Polym Degrad Stab* 95: 1751-1758 (2010)
- [38] E. Ikada, *J Photopolym Sci Technol* 10: 265-270 (1997)
- [39] AP. Kumar, D. Depan, NS. Tomer, RP. Singh *Prog. Polym. Sci*, 34: 479-515 (2009)
- [40] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, D. Gonzalez, JL. Gardette, *Chem Mater* ,17: 1072-1078 (2005)
- [41] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, JL. Gardette, *Chem Mater* ,16: 377-383 (2004)
- [42] B. Mailhot, S. Morlat, JL. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, JF. Gérard, *Polym Degrad Stab* 82: 163-167 (2003)
- [43] H. Qin, C. Zhao, S. Zhang, G. Chen, M. Yang, *Polym Degrad Stab* 81: 497-500 (2003)
- [44] RK.Shah, DR. Paul, *Polymer*, 47: 4075-4084 (2006)
- [45] N. Dintcheva, S. Al-Malaika, FP. La Mantia, *Polym Degrad Stab*, 94: 1571-1588 (2009)
- [46] P. Ding, B. Qu, *Polym Eng Sci* 46: 1153-1159 (2006)
- [47] D. Peng, B. Qu, *J Colloid Interf Sci*, 291: 13-18 (2005)
- [48] L. Botta, N. Dintcheva, FP. La Mantia, *Polym Degrad Stab*, 94: 712-718 (2009)
- [49] FP. La Mantia, N. Dintcheva, V. Malatesta, F.Pagani, *Polym Degrad Stab*, 91: 3208-3213 (2006)
- [50] S. Bocchini, S. Morlat-Therias, JL. Gardette, G. Camino, *Polym Degrad Stab*, 92: 1847-1856 (2007)
- [51]] S. Morlat-Therias, E. Fanton, JL. Gardette, N. Dintcheva, FP. La Mantia, V. Malatesta, *Polym Degrad Stab*, 93: 1776-1780 (2008)
- [52] JM. Sloan, PH. Patterson, A. Hsieh, *Polym Mater Sci Eng* 88,: 354-355 (2003)
- [53] HL. Quin, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 25: 197-198 (2004)
- [54] DL. Vander Hart, A. Asano, JW. Gilman, *Chem Mater*, 13: 3796-809 (2001)
- [55] RD. Davis, JW. Gilman , DL. VanderHart, *Polym Degrad Stab* 79: 111-117 (2003)
2003:79:111
- [56] MA. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, *Polymer*, 44: 443-450 (2003)
- [57] J.Chang, Y. Hang, G.Sur, *J Polym Sci B*, 41: 94-103 (2003)
- [58] M. Malinconico, P. Laurienzo, *Biomacromol*, 8: 773-779 (2007)

3. Stabilizzazione dei materiali polimerici

3.1. Introduzione

Una caratteristica richiesta ai materiali polimerici è il mantenimento nel tempo delle loro proprietà, siano queste di tipo strutturale o funzionale. Questa richiesta si scontra però con il fatto che, come visto nel capitolo precedente, i polimeri sono soggetti a degradazione che ne fa perdere, in maniera graduale o talvolta molto velocemente, le caratteristiche. Nasce quindi l'esigenza di "stabilizzare" i sistemi polimerici.

La stabilizzazione dei materiali polimerici è l'operazione con cui uno o più additivi possono interagire nei meccanismi dei processi degradativi evitando che le macromolecole continuino a subire variazioni strutturali e rallentando, quindi, le reazioni di degradazione [1]. Naturalmente, lo scopo ultimo di tutti gli interventi di stabilizzazione, è quello di evitare il deterioramento chimico-fisico del materiale polimerico durante la fase di lavorazione e di aumentare la durabilità e la vita utile del manufatto finale.

Di fatto, per tutti gli impieghi delle materie plastiche sono necessari dei sistemi di stabilizzazione la cui composizione deve essere messa a punto tenendo presente sia le caratteristiche del polimero, sia le esigenze di impiego richieste.

I vari additivi utilizzati come agenti stabilizzanti devono possedere una serie di requisiti. In particolare:

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

Un aspetto cruciale che può compromettere il successo degli additivi stabilizzanti è la loro compatibilità con la matrice polimerica in cui si trovano inseriti [1].

Gli agenti stabilizzanti hanno funzioni diverse:

- impediscono la decomposizione termica durante la lavorazione;
- bloccano i radicali liberi e impediscono l'ossidazione e la conseguente rottura delle catene polimeriche;
- impediscono o riducono l'ossidazione e la degradazione dovuta alla luce alle radiazioni UV.

In linea generale, quindi, gli stabilizzanti agiscono interrompendo i classici meccanismi di auto-ossidazione dei polimeri riuscendo ad inibire ed a rallentare i processi degradativi.

Le due grandi categorie di additivi stabilizzanti per i materiali polimerici sono gli stabilizzanti termici e gli stabilizzanti alla luce.

Stabilizzazione termica: la stabilizzazione termo-ossidativa dei polimeri si effettua utilizzando molecole anti-ossidanti che sono in grado di intrappolare i radicali liberi e di trasformarli in prodotti stabili (Fig 3-1).

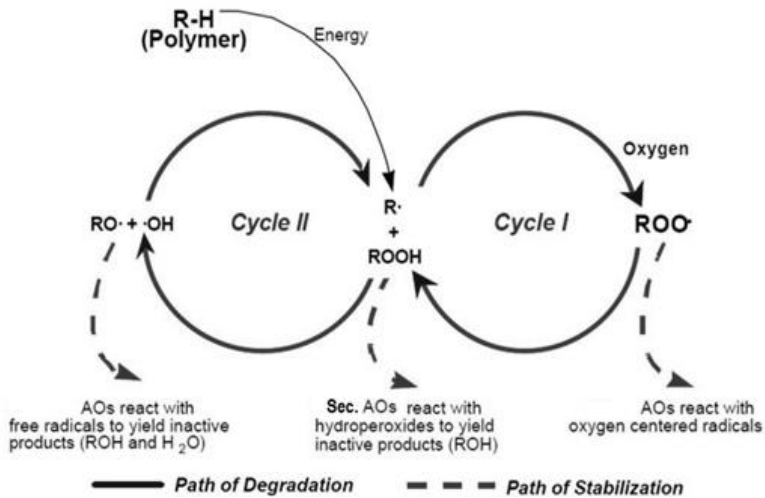


Figura 3-1. Schema di degradazione e stabilizzazione termo-ossidativa

Gli anti-ossidanti vengono suddivisi in:

- Anti-ossidanti primari (AOs): intervengono principalmente nel primo ciclo della degradazione ossidativa reagendo con i radicali e impedendo la propagazione della degradazione. Le caratteristiche principali richieste

sono: la capacità di reagire col composto radicalico più velocemente di quanto questo ultimo possa aggredire il substrato, e, quella di generare sistemi radicalici stabilizzati per risonanza. I composti facenti parte di questa classe sono i fenoli stericamente impediti e i donatori di idrogeno [2]

- Anti-ossidanti secondari (Sec. AOs): reagiscono con i radicali perossidici donando loro un elettrone e formando il corrispondente anione perossidico; in questo modo evitano le reazioni a catena dovute alle successive reazioni dei radicali perossidici che portano alla formazione di nuovi radicali. Gli anti-ossidanti secondari sono composti del fosforo e dello zolfo che intervengono, quindi, sugli idroperossidi, impedendo il secondo ciclo degradativo [3].

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

- UV-absorbers (assorbitori di radiazione UV): sono delle molecole capaci di assorbire le radiazioni nell'intervallo 300-400 nm. Sono dei composti organici in grado di assorbire l'energia e dissiparla, solitamente come energia termica, senza innescare nuove foto-reazioni. In generale, l'energia UV assorbita, porta le molecole dello stabilizzante in uno stato eccitato e queste, tramite il trasferimento intramolecolare reversibile dei protoni ritornano al loro stato iniziale, dopo aver liberato energia termica. Ciò riduce l'assorbimento dei raggi UV da parte della matrice polimerica, diminuendo di conseguenza i processi degradativi a carico della matrice. I benzofenoni, benzotriazoli e triazine sono i composti più utilizzati di questa classe di stabilizzanti [4].
- Quenchers (disattivatori di gruppi cromofori): sono sostanze in grado di disattivare i gruppi cromofori, attivatori della fotolisi degli idroperossidi, che si formano per termo-ossidazione (per esempio durante la lavorazione). I quenchers sono in grado di disattivare i cromofori nel loro stato eccitato, trasformandoli in specie non reattive, attraverso un trasferimento di energia che viene poi eliminata sottoforma di energia termica [3].

- Radical scavengers (disattivatori/catturatori di radicali): sono molecole in grado di disattivare i radicali, nella maggior parte dei casi tramite la donazione di un atomo di idrogeno. Le ammine stericamente impedito (HALS – Hindered Amine Light Stabilizers) sono sostanze particolarmente efficaci nella protezione foto-ossidativa dei materiali polimerici. Il complesso meccanismo della loro azione stabilizzante non è ancora del tutto chiaro; in modo semplificato la loro funzione può essere spiegata ammettendo che una molecola di ammina risulta essere in grado di bloccare due radicali, di cui uno ossidato, e successivamente torna in ciclo continuando a spegnere radicali senza perdere la sua attività [2].
- Light screeners: sono sostanze che agiscono schermando il polimero dalla radiazione UV riflettendo il raggio incidente; il più efficiente stabilizzante appartenente a questa categoria è il carbon black [5].

In figura 3-2 è riportata una immagine schematica dei possibili metodi di stabilizzazione foto-ossidativa.

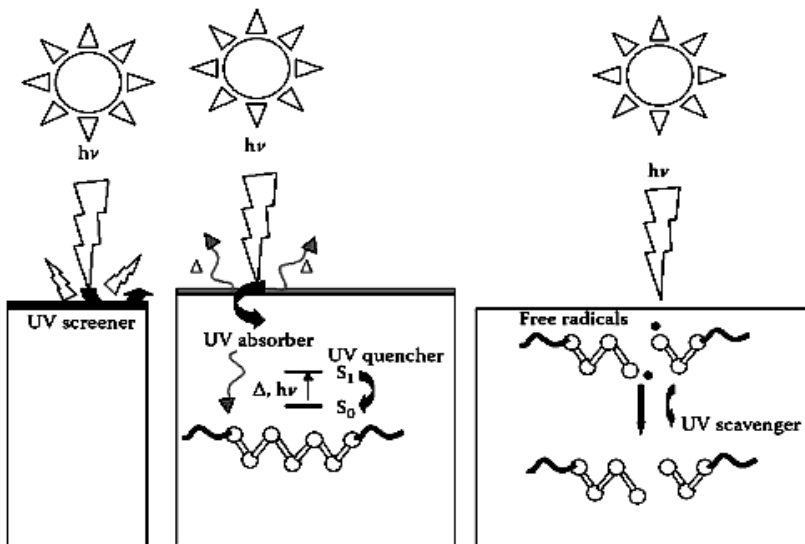


Figura 3-2. Schema dei metodi di stabilizzazione foto-ossidativa[6]

Gli stabilizzanti sono generalmente aggiunti durante la preparazione e/o in fase di processo dei materiali polimerici, siano essi anche nanocompositi.

È pratica comune, nell'intento di avere una protezione più efficace contro la degradazione, aggiungere più additivi contemporaneamente. L'esigenza, per esempio, di stabilizzare un manufatto polimerico destinato a usi per esterni porta ad incorporare due differenti tipi di stabilizzante: durante la preparazione necessita un antiossidante, mentre durante la vita utile del manufatto è opportuno avere uno stabilizzante UV.

In figura 3-3 è riportato uno schema generale di degradazione e stabilizzazione.

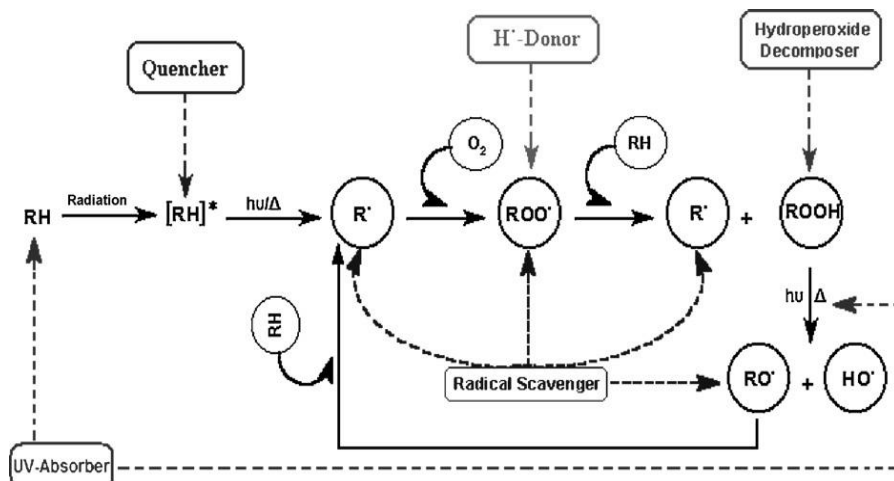


Figura 3-3. Schema generale del processo di degradazione e stabilizzazione di un materiale polimerico

L'azione contemporanea di due (o più) stabilizzanti, si può esplicitare nel potenziamento di uno di essi o di entrambi (o di tutti). Un polietilene ad alta densità stabilizzato con la combinazione di un antiossidante primario e uno secondario beneficia del sinergismo fra i due additivi, attribuito alla rigenerazione dell'inibitore più potente da parte dello stabilizzante meno efficiente. Esistono anche esempi di antagonismo nella stabilizzazione e cioè la contemporanea presenza di due

stabilizzanti dà luogo ad una stabilizzazione meno efficace di quanto ottenuto dai singoli additivi [1].

Anche la contemporanea presenza di uno stabilizzante e delle nanocariche può avere un effetto negativo sulla stabilità del nanocomposito. In letteratura sono documentati dei casi in cui lo stabilizzante viene adsorbito sulla superficie delle argille e questo processo comporta l'inattivazione dello stabilizzante stesso [7-12].

Il problema dell'interferenza fra due additivi o fra l'additivo e la nanocarica, non è l'unica difficoltà che si riscontra nei processi di stabilizzazione dei materiali polimerici. Come accennato, un altro svantaggio è connesso con la compatibilità fra lo stabilizzante e la matrice polimerica che può compromettere la dispersione ottimale dell'uno nell'altra.

Anche il peso molecolare di questi additivi deve essere ben calibrato: non troppo basso da permetterne la facile migrazione e/o volatilizzazione (in particolare in processi di lavorazione che richiedono alte temperature), non troppo alto per non avere problemi di immobilità. Inoltre gli stabilizzanti possono dare colorazione indesiderata, soprattutto nel caso si usino i fenoli, e presentare una bassa stabilità termica tale da non farli sopravvivere alle condizioni di lavorazione delle matrici polimeriche.

La migrazione degli additivi, comunque, è una delle problematiche più importanti: non solo il materiale non risulta più stabilizzato in seguito alla migrazione, ma può rappresentare un pericolo per la salute umana soprattutto nel caso in cui i materiali polimerici siano destinati all'imballaggio alimentare o farmaceutico, sebbene il pericolo sia correlato alla specifica tossicità dei migranti, nonché all'entità della migrazione e all'esposizione alimentare o farmacologica [13,14].

Per risolvere questo tipo di problema, ed evitare quindi che gli stabilizzanti migrino o evaporino, la strada da seguire sembra essere quella di immobilizzare lo stabilizzante stesso in monomeri polimerizzabili [15], direttamente nella matrice polimerica [15,16] o sulla superficie di nanocariche [17-18].

Il problema della contaminazione può anche essere affrontato prevedendo l'uso di stabilizzanti naturali e non tossici.

3.2. Antiossidanti

L'uso di antiossidanti di origine sintetica per la protezione e la stabilizzazione dei materiali polimerici costituisce, senza dubbio, un mezzo efficace per l'ottenimento di manufatti aventi maggiore durabilità.

Le problematiche connesse con la salute dell'uomo e la salvaguardia dell'ambiente hanno spinto l'attenzione del mondo accademico e dell'industria a focalizzarsi sull'utilizzo di sostanze di origine naturale che possano gradualmente sostituire i composti di origine sintetica: gli antiossidanti sintetici normalmente utilizzati, come anticipato, possono costituire un pericolo per la salute umana e per l'ambiente, nel momento in cui, per azione di vari agenti fisici, vengono rilasciati dal sistema polimerico in cui si trovano, nell'ambiente esterno.

3.2.1. Fenolo stericamente impedito

I fenoli stericamente impediti, ovvero fenoli sostituiti con gruppi ad elevato ingombro sterico come i butili terziari in una posizione orto al gruppo ossidrilico fenolico, sono antiossidanti primari, detti anche inibitori della catena, che agiscono essenzialmente con un meccanismo di donazione dell'idrogeno. Le molecole si sostituiscono al polimero nella reazione con il radicale perossile $\text{POO}\cdot$, e formano a loro volta dei radicali stabili per risonanza e troppo poco reattivi per estrarre atomi di idrogeno dalla catena polimerica, mentre possono reagire con un secondo radicale perossile per dare terminazione.

Il risultato complessivo è l'interruzione di due catene cinetiche di degradazione e la formazione di un idroperossido e di un perossido. I prodotti formati sono a loro volta reattivi, ma l'effetto netto, dato dalla presenza degli antiossidanti, è quello di avere bloccato due cicli ossidativi e quindi di aver considerevolmente rallentato i processi degradativi.

Una delle molecole più usate è l'idrossi toluene butilato, (BHT), ma molecole più sostituite, a più alto peso molecolare, sono altrettanto comuni. In figura 3-4 è riportato lo schema di reazione della molecola BHT.

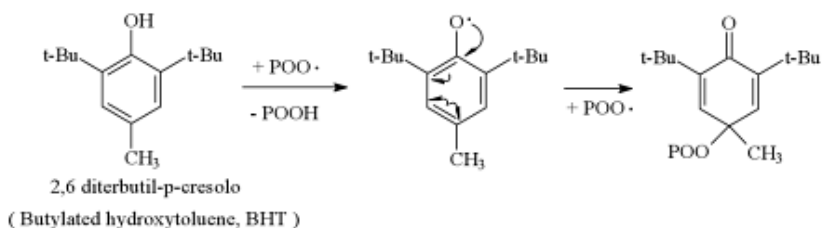


Figura 3-4. Schema di reazione della molecola BHT

Il BHT può produrre il metiluro di chinone, che dà una tipica colorazione gialla pertanto questa molecola non è idonea per stabilizzare materiali polimerici che si presentano chiari o incolori.

Altra caratteristica richiesta agli antiossidanti fenolici, è che contribuiscano il meno possibile allo scolorimento o perdita di colore del substrato nei tempi lunghi. Generalmente si osserva comunque una certa scoloritura, o meglio ingiallimento, a causa della formazione di prodotti di ossidazione degli antiossidanti.

L'Irganox 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terzil-butil-4-idrossifenil)-propionato) è un stabilizzante commerciale contro la termo-ossidazione, appartenente alla classe degli antiossidanti primari del tipo fenoli stericamente impediti. È efficiente soprattutto nella stabilizzazione di poliolefine, non dà eccessiva colorazione, è stabile alla luce e può essere usato in combinazione con molti additivi. Ha una relativa bassa volatilità grazie alla presenza della coda organica, e resistenza all'estrazione.

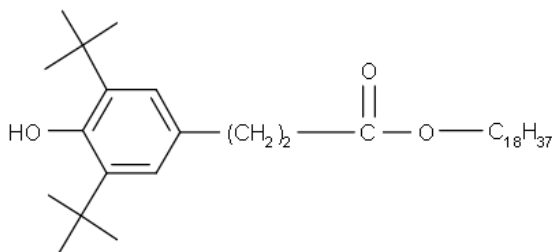


Figura 3-5. Molecola di Irganox 1076

La molecola di Irganox 1076 ha una chimica simile a quella della molecola di BHT: il meccanismo di azione è lo stesso e anche nel caso dell'antiossidante Irganox 1076 si ottengono prodotti di reazione che sono responsabili di una

colorazione giallo canarino nel polimero; in figura 3-6 è riportato lo schema di reazione che porta alla produzione della molecola cromofora di stilbenquinone.

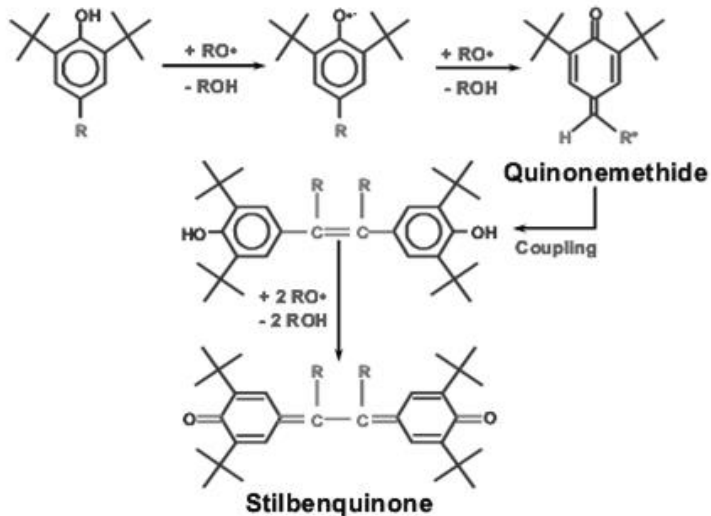


Figura 3-6. Schema di reazione della molecola di Irganox 1076 che porta alla produzione della molecola cromofora di stilbenquinone (giallo)

3.2.2. Trolox

La molecola Trolox (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid) è un antiossidante idrosolubile del tipo fenolo impedito stericamente, analogo della vitamina E (Fig. 3-7).

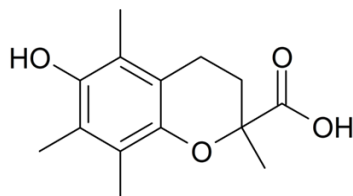


Figura 3-7. Molecola Trolox

In natura, le molecole anti-ossidanti svolgono un ruolo chiave nella protezione dei vegetali, degli animali e degli esseri umani, dai radicali liberi presenti nei sistemi

biologici viventi. Vitamine quali la vitamina C e la vitamina E, flavonoidi, quali la quercetina o il resveratrolo, e il β -carotene sono sostanze di origine naturale, non tossiche, aventi funzionalità anti-ossidanti che possono essere efficacemente impiegate nella protezione dei materiali polimerici contro i meccanismi degradativi termo- e/o foto-ossidativi.

L'utilizzo di Vitamina E come anti-ossidante, d'altro canto, è ben noto nella letteratura scientifica [19-21]. In particolare, è ben consolidata la sua azione ritardante rispetto all'ossidazione nei processi polimerici durante i processi di irraggiamento ai raggi- γ , processo quest'ultimo, usato nella sterilizzazione di manufatti polimerici per applicazioni nel settore bio-medico [1].

L'attività antiossidante della molecola Trolox è dovuta all'estrazione dell'idrogeno dal gruppo -OH presente sull'anello aromatico, per mezzo di un radicale libero perossidico. Il radicale della molecola Trolox, stabilizzato per risonanza, può poi reagire con un secondo radicale perossile per dare terminazione; in questo modo la cascata ossidativa viene bloccata.

Il suo meccanismo di azione è identico a quello della molecola di tocoferolo (Vitamina E): la differenza fra le due molecole sta nella presenza, in quest'ultima molecola, di una lunga coda alchilica, in luogo della funzionalità carbossilica della molecola Trolox. È stato dimostrato come la coda alchilica, infatti, non ha alcuna influenza sull'efficienza dell'antiossidante in sé, ma aumenta la solubilità in sostanze organiche [22].

I prodotti di ossidazione dell' α -tocoferolo (vedi specie I, II, III, IV, V in figura 3-8) possiedono essi stessi delle proprietà anti-ossidanti, essendo *chain-breaking* e potendo disattivare i radicali alchilici e perossidici [23]. Allo stesso modo i prodotti di ossidazione della molecola Trolox sono in grado di aumentare la stabilità termo-ossidativa delle matrici polimeriche.

La presenza di un gruppo metile in posizione orto rispetto al gruppo attivo -OH, conferisce alle molecole antiossidanti attività stabilizzanti, per sistemi poliolefinici, maggiori di quelle riscontrate nel caso di molecole sintetiche commerciali del tipo BHT (Figura 3-4) che ha un gruppo terzil-butil in quella posizione [24].

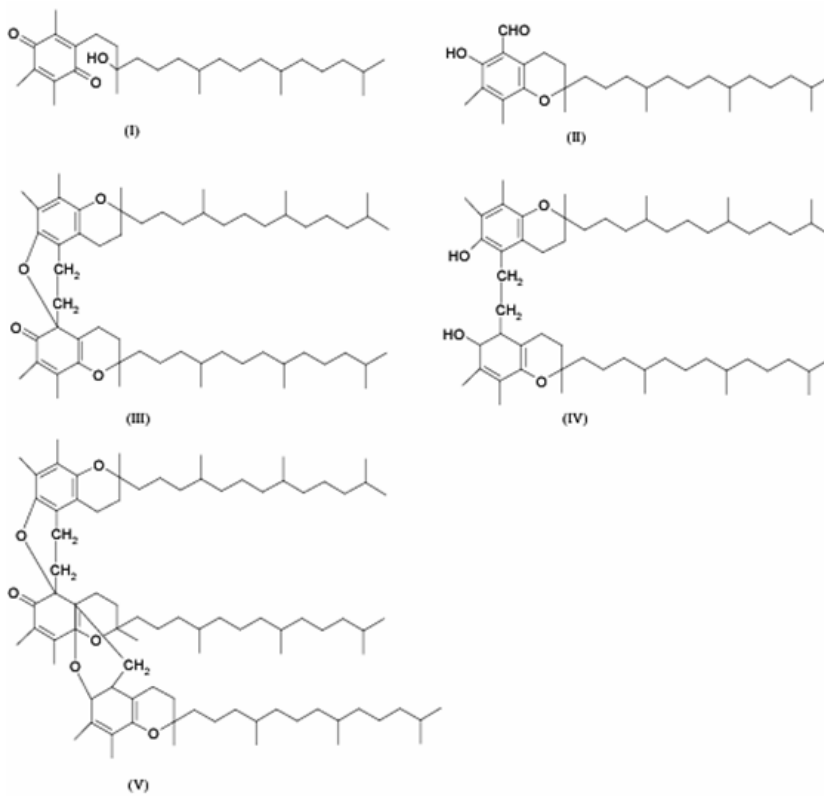


Figura 3-8. Prodotti di ossidazione dell' α -tocopherolo

3.2.3. Acido Ferulico

L'acido ferulico [(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)prop-2-enoic acid] è un antiossidante naturale; è un derivato dall'acido caffeico, molto abbondante in natura in particolar modo nei vegetali, nella crusca e nel mais.

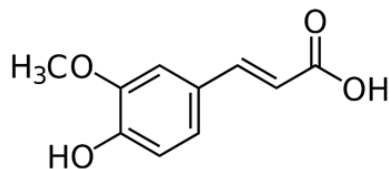


Figura 3-9. Molecola di acido ferulico

L'attività antiossidante è legata all'abilità di sequestrare radicali liberi attraverso l'estrazione dell'H del gruppo OH, attaccato all'anello benzenico, con la conseguente formazione di un radicale fenossico. Il nucleo fenolico e le insaturazioni sulla catena laterale permettono di stabilizzare il radicale fenossico per risonanza (Fig.3-10).

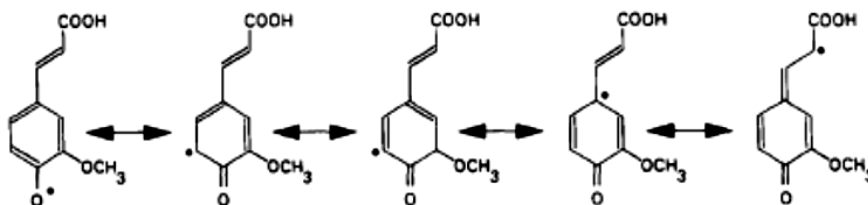


Figura 3-10. Forme di risonanza del radicale fenossico [25]

L'acido ferulico non solo è un importante potente antiossidante naturale, ma ha anche attività antimicrobica e viene utilizzato come conservante naturale per cibi, essendo in grado di prevenire la perossidazione lipidica [26]. Tuttavia il suo utilizzo è fortemente limitato dall'instabilità della molecola all'aria e alla luce. L'intercalazione dell'acido ferulico fra le lamelle di una idrotalcite Mg-Al, permette di proteggere le molecole dal degrado indotto da fattori ambientali [27].

3.3. Stabilizzanti UV: ammine stericamente impedito

Le ammine stericamente impedito, denominate HALS (Hydreded amines light stabilizers), sono delle molecole stabilizzanti UV capaci di bloccare i radicali che si formano per effetto della foto-ossidazione.

Il meccanismo di stabilizzazione delle ammine stericamente impedito non è stato ancora del tutto chiarito; sommariamente si può schematizzare dicendo che dapprima si ha la formazione del radicale nitrossile che successivamente reagisce con le specie radicaliche, formando dei composti stabili.

In genere le HALS sono tutte derivate dalla tetrametil piperidina che si ossida all'interno del polimero per dare radicali =NO•, i quali portano alla terminazione dei

radicali P^\bullet formando eteri amminici che, a loro volta, reagiscono con i radicali perossidici del polimero (POO^\bullet); in quest'ultima reazione vengono rigenerati i radicali nitrossidi (NO^\bullet) che ritornano in circolo, secondo lo schema riportato in figura 3-11 [28].

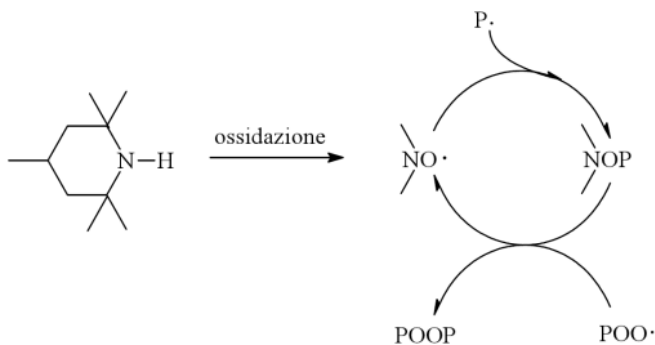


Figura 3-11. Schema di reazione della tetrametil piperidina

Grazie alla reazione ciclico-rigenerativa che li caratterizza, le molecole HALS garantiscono una lunga durata di protezione.

Bibliografia

- [1] F.P.La Mantia, Editrice Promoplast (2010)
- [2] H. Zweifel, Proceed. 3rd UNESCOSchool&IUPAC Conference on Macromolecules & Materials Science: 217–222 (2005)
- [3] PN. Thanki, RP. Singh, Polym Rev, 38: 595–614 (1998)
- [4] K. Inoue, H. Takahata, T. Tanigaki, J Appl Polym Sci, 50: 1857–1862 (1993)
- [5] JS. Parmar, RP. Singh, New York: Marcel Dekker Inc./CRC Press (2000)
- [6] M. Poliskie, Taylor & Francis Group, CRC Press (2011)
- [7] B. Mailhot, S. Morlat, J. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, J. Gérard, Polym Degrad Stab, 82: 163-167 (2003)
- [8] Qin H.; Zhao C.; Zhang S.; Chen G.; Yang M., Polym Degrad Stab, 81: 497-500 (2003)
- [9] Qin, H., Zhang, Z., Feng, M., Gong, F., Zhang, S. and Yang, M, J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 42: 3006–3012 (2004)
- [10] F.P. La Mantia, N. Dintcheva, V. Malatesta, F. Pagani, Polym Degrad Stab, 91: 3208–3213 (2006)

- [11] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J. Gardette, N. Dintcheva, FP. La Mantia, V.Malatesta, *Polym Degrad Stab*, 93: 1776-1780 (2008)
- [12] S. Morlat-Therias, E. Fanton, N.S. Tomer, S. Rana, R.P. Singh, J. Gardette, *Polym Degrad Stab* 91: 3033-3039 (2006)
- [13] NC. Billingham, Pospisil J, Klemchuk PP, editors, Boca Raton: CRC Press, 2: 249-297 (1990)
- [14] S. Al-Malaika, MRJ. Goonetilleka, G. Scott, *Polym Degrad Stab*, 32: 231–247 (1991)
- [15] 4) S. Al-Malaika, Blackie Academic & Professional (1997)
- [16] E. Passaglia, S. Coiai, S. Augier *Prog. Polym. Sci. (Review)* 34: 911-947 (2009)
- [17] X.W. Gao, G.J. Hu, M.S. Yang, *Polymer*, 48: 7309–7315 (2007)
- [18] X. Shi, J. Wang, B. Jiang, Y. Yang, *Polymer*, 54: 1167-1176 (2013)
- [19] B. Youngjae, TK. Young, W. Scott, *J Food Eng*, 100: 239-244 (2010)
- [20] S.W. Hwang, J.K.Shim et al. *Polym Int*, 61: 418-425 (2012)
- [21] CB.Goncalves, LC.Tomè et al. *J Appl Polym Sci*, 119: 2468-2475 (2011)
- [22] KD. Breese, JF. LameÁthe, C. DeArmitt, *Polym Degrad Stab*,70: 89-96 (2000)
- [23] S. Al-Malaika, S. Issenhuth, D. Burdick, *Polym Degrad Stab*; 73: 491-503 (2001)
- [24] H. Zweifel, Springer Berlin Heidelberg, Verlag, (1998)
- [25] E. Graf, *Free Radical Biology & Medicine*,13: 435-448 (1992)
- [26] S. Ou, KC.Kwok, *J Sci Food Agri*, 84: 1261-1269 (2004)
- [27] C. Rossi, A. Schoubben, M. Ricci, L. Perioli, V. Ambrogia, L. Latterini, GG. Aloisi, A. Rossi, *Intern J Pharm*, 295: 47–55 (2005)
- [28] EN. Step, NJ. Turro, *Macromolecules*, 27: 2529-2539 (1994)

Parte seconda: discussione dei risultati ottenuti

4. Preparazione e caratterizzazione delle innovative nanoparticelle multifunzionali

L'approccio innovativo per la stabilizzazione di nanocompositi polimerici caricati con argille, parte dalla sintesi di nanoparticelle ibride multifunzionali. Dapprima quindi, sono state preparate e caratterizzate una nuova tipologia di nanocariche utilizzando molecole stabilizzanti e argille a scambio cationico e anionico. In particolare le molecole stabilizzanti sono state intercalate fra gli strati lamellari secondo due diversi metodi:

- in un caso le molecole stabilizzanti (**ST**) sono state legate covalentemente all'organo-modificatore commerciale (**OM**) e successivamente questi innovativi organo-modificatori-stabilizzanti [(**ST**)**OM**] sono stati inseriti all'interno degli strati di una montmorillonite sodica per produrre un nuovo tipo di nanocarica multifunzionale denominata [(**ST**)**OM**-**MMt**];
- nel secondo caso gli anioni stabilizzanti organici sono stati direttamente intercalati in idrossidi doppi lamellari (**ST**-**LDH**).

Immobilizzare le molecole stabilizzanti all'interno degli strati delle argille è ragionevolmente utile ai fini della stabilizzazione a lungo termine dei nanocompositi polimerici principalmente perché c'è la possibilità che l'azione stabilizzante sia esplicata localmente all'interfaccia tra la matrice e le nanocariche, zona critica per l'innesco dei processi di degradazione.

4.1. Nanocariche (ST)OM-MMt

Le nanocariche multifunzionali (ST)OM-MMt a base di argille a scambio cationico prodotte contengono due diversi tipi di organo-modificatori che si differenziano a seconda dello stabilizzante con cui sono stati funzionalizzati. L'argilla contenente l'organo-modificatore su cui è stato immobilizzato un

antiossidante del tipo fenolo stericamente impedito verrà denominata (AO)OM-MMt, mentre quella in cui l'organo-modificatore è chimicamente legato ad uno stabilizzante UV del tipo ammina stericamente impedita, verrà chiamata (UV)OM-MMt.

4.1.1. Parte sperimentale

Materiali utilizzati

- Stabilizzante del tipo fenolo stericamente impedito, commercializzato da Ciba® Specialty Chemicals con il nome di IRGANOX® 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terzil-butil-4-idrossifenil)-propionato) (**AO**), con peso molecolare di 531 g/mol e utilizzato come precursore dell'anti-ossidante reattivo con l'organo-modificatore scelto.

- Sale di ammonio quaternario ETHOQUAD® O/12 PG prodotto da Akzo Nobel® (Oleilmetilbis(2-idrossietil) cloruro di ammonio) con peso molecolare di 370.64 g/mol e formula chimica $C_{23}H_{48}NO_2$ (**OM**). Il sale è stato funzionalizzato con le molecole di stabilizzanti ed è quindi stato usato come precursore del nuovo tipo di organo modificatore prodotto.

- Montmorillonite naturale sodica, non organo-modificata NANOFIL 116® (CEC 116 meq/100g) prodotta da Southern Clay con densità 2.86g/cc e $d_{001} = 1.17\text{nm}$ (da risultati a Raggi X).

- 1-octadecanolo, N,N'-Dicicloesilcarbodiimide, DCC, (Sigma-Aldrich) usato senza alcun processo di purificazione.

- Dimetil succinato e Tetrametil-4-piperidinolo prodotti da Sigma Aldrich e usati, senza processi di purificazione, come reagenti per la sintesi dello stabilizzante UV reattivo con l'organo-modificatore scelto.

- Isopropossido di titanio in forma liquida (Sigma Aldrich), $(iPrO)_4Ti$, con formula chimica: $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ e densità 0.96 g/ml a 20 °C usato come catalizzatore nelle reazioni sia di produzione dello stabilizzante UV reattivo, che di produzione del corrispondente organo-modificatore funzionalizzato (UV)OM.

- Argilla commerciale organomodificata CLOISITE®30B, prodotta da Southern Clay con densità 1.98g/cc e $d_{001} = 1.85\text{nm}$ (da risultati a Raggi X). L'organo-

modificatore all'interno delle lamelle è il sale di ammonio quaternario ETHOQUAD® O/12 PG.

Procedura per la preparazione degli organo-modificatori funzionalizzati con gli stabilizzanti (ST)OM

In prima battuta è stato prodotto lo stabilizzante reattivo con l'organo-modificatore tramite una reazione di idrolisi, in condizioni basiche, dello stabilizzante commerciale Ciba® IRGANOX® 1076. La reazione, schematizzata in figura 4-1, ha permesso di eliminare la lunga coda alchilica e introdurre la funzionalità acida.

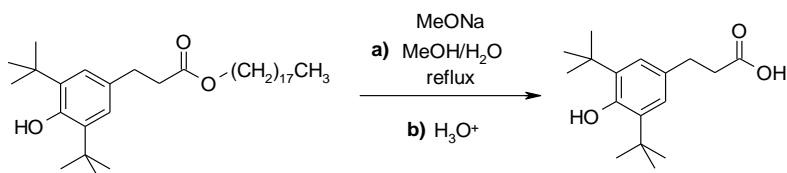


Figura 4-1. Schema di reazione dell'idrolisi della molecola IRGANOX 1076

In una soluzione metanolo/acqua (45mL + 15mL) sono stati aggiunti 2g (3.77 mmol) dello stabilizzante IRGANOX® 1076 e 0.65g (12mmol) di metossido di sodio (MeONa). La soluzione ottenuta è stata posta a riflusso sotto atmosfera di azoto per 3 ore, quindi raffreddata e mantenuta a temperatura ambiente per una notte. La miscela risultante è stata dapprima filtrata per rimuovere l'alcol stearico, sottoprodotto formatosi, e successivamente è stata acidificata con acido cloridrico concentrato e nuovamente filtrata per ottenere lo stabilizzante idrolizzato. Il prodotto è stato lavato con acqua e asciugato a 70°C. Sono stati ottenuti 0.780 g di solido (2.8 mmol), con una resa del 74%.

Il derivato carbossilico così ottenuto dallo stabilizzante commerciale è stato quindi immobilizzato sul sale di ammonio quaternario commerciale Akzo Nobel® ETHOQUAD® O/12 PG, recante funzionalità ossidriliche, attraverso una reazione di esterificazione in presenza di DCC (N, N'-dicicloesilcarbodiimmide). L'organo-modificatore prodotto, denominato **(AO)OM**, è stato, quindi, ottenuto secondo il seguente schema (Fig.4-2):

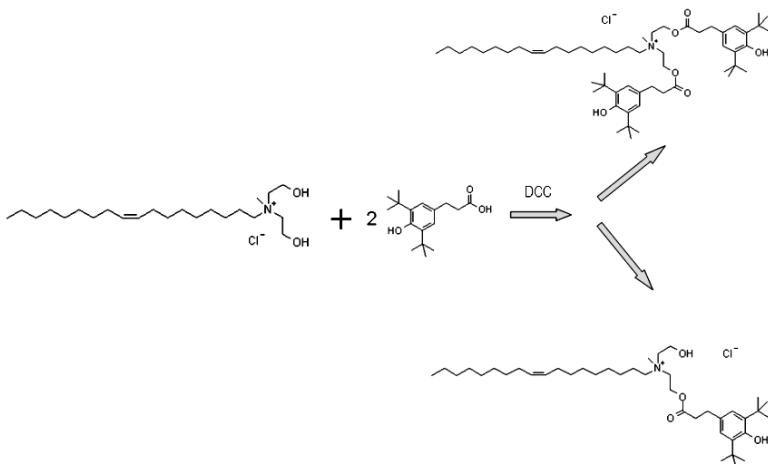


Figura 4-2. Schema della reazione di esterificazione per la modifica dell'organomodificatore commerciale ad ottenere (AO)OM

Una soluzione contenente il sale di ammonio commerciale ETHOQUAD (2.45mmol, 1g), lo stabilizzante idrolizzato (5 mmoli, 1.4 g) e DCC (5 mmoli, 1g) in 20 ml di THF anidro, è stata agitata sotto atmosfera di azoto per 48 ore. La soluzione quindi, è stata filtrata per rimuovere il precipitato di dicicloesilurea mentre il solvente è stato rimosso a pressione ridotta.

Il prodotto ottenuto (1.9 g) è una miscela di sali di ammonio mono e bi sostituiti in un rapporto di circa 1 a 2 rispettivamente. La resa è stimata al 95% circa.

Al fine di immobilizzare le molecole UV stabilizzanti si è proceduto dapprima con la sintesi chimica, a partire da dimetilsuccinato e tetrametil piperidinolo, del succinilpiperidinolo in qualità di stabilizzante del tipo ammina stericamente impedita, reattivo con l'organo-modificatore scelto (Fig.4-3).

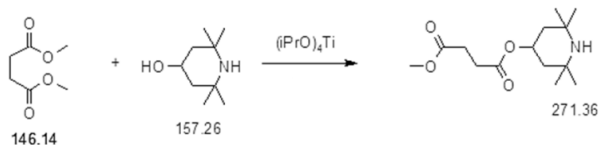


Figura 4-3. Schema di reazione di transesterificazione per la produzione del succinilpiperidinolo

1 g di dimetilsuccinato e 0.5 g di tetrametil piperidinolo sono stati sciolti in 8 mL di toluene e la soluzione è stata posta a riflusso per 1h e 30'. È stato quindi, aggiunto 0.1g di catalizzatore $Ti(iPrO)_4$ e la soluzione è stata posta nuovamente a riflusso per 18h. Successivamente è stata aggiunta una soluzione acquosa di bicarbonato di sodio e la miscela è stata lasciata a dibattere per 10 minuti circa. Le due fasi (acqua e toluene) sono state separate e la fase acquosa è stata successivamente estratta con diclorometano. La fase organica è stata quindi essiccata per togliere le tracce di acqua rimasta e quindi evaporata. Sono stati ottenuti 0.75 g di solido (2.8 mmol), con una resa dell' 87%.

Successivamente il suddetto intermedio di reazione prodotto è stato immobilizzato sul sale di ammonio commerciale ETHOQUAD® O/12 PG per produrre l'organo-modificatore (UV)OM. La reazione è schematizzata in figura 4-4.

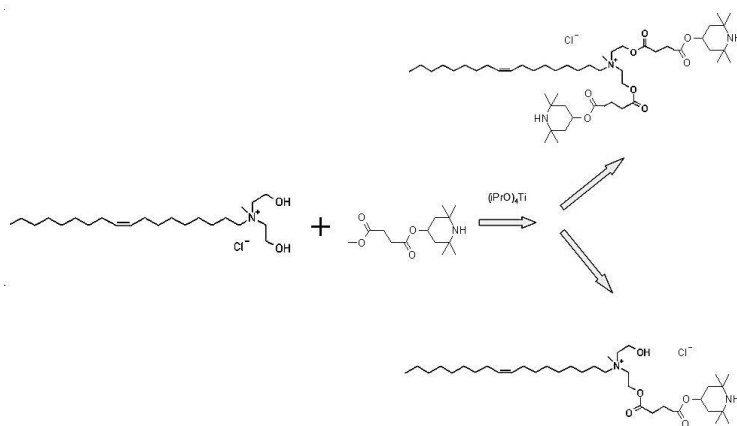


Figura 4-4. Schema della reazione di esterificazione per la modifica dell'organo-modificatore commerciale ad ottenere (UV)OM

In 5 ml di toluene sono stati sciolti 0.75g di succinilpiperidinolo e 0.55g del sale di ammonio ETHOQUAD. La soluzione è stata posta a riflusso per 1h 30'; sono stati aggiunti 0.04g di $Ti(iPrO)_4$ e la soluzione lasciata a riflusso per 18h. Successivamente sono stati aggiunti 15 ml di diclorometano e una soluzione acquosa di bicarbonato di sodio; la soluzione è stata agitata e quindi separata. Dalla fase acquosa per aggiunta di acetonitrile precipita un solido. La resa della reazione è

stimata intorno al 45% e il prodotto è una miscela di sali di ammonio mono- e bi-sostituiti in rapporto 1:1.

Procedura per la preparazione delle nuove montmorilloniti organomodificate

Il nuovo tipo di nanocarica multifunzionale [(ST)OM-MMt] è stata prodotta tramite una reazione di scambio cationico tra la montmorillonite sodica MMT e i sali di ammonio funzionalizzati con gli stabilizzanti, rispettivamente (AO)OM e (UV)OM. La procedura utilizzata [1-2] è la stessa in entrambi i casi e quindi l'organo-modificatore genericamente funzionalizzato con lo stabilizzante verrà indicato con il termine (ST)OM.

In figura 4-5 è riportata una schematizzazione grafica semplificata delle montmorilloniti (ST)OM-MMt prodotte.

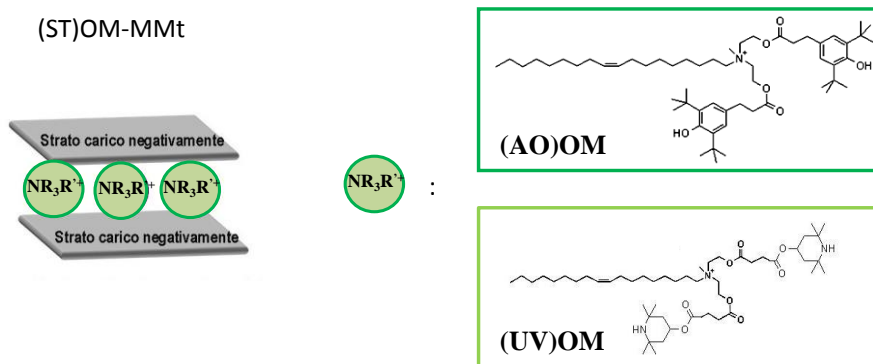


Figura 4-5. Montmorilloniti organo-modificate prodotte

La quantità di sale di ammonio utilizzata nello scambio ionico è pari a circa due volte quella corrispondente alla capacità di scambio ionico (CEC) del silicato.

Il sale di ammonio funzionalizzato con lo stabilizzante (ST)OM è stato disciolto in una soluzione di etanolo e acqua deionizzata in rapporto 3:1. La soluzione è stata sonicata per 1 ora. Una sospensione acquosa (acqua deionizzata ed etanolo in rapporto 1:1) al 2% della montmorillonite sodica è stata aggiunta alla soluzione del sale di ammonio modificato e il tutto è stato mescolato, con agitatore magnetico, per 4-5 ore a 90°C. La soluzione è stata filtrata per recuperare la montmorillonite con intercalata l'organo-modificatore funzionalizzato con gli stabilizzanti (ST)OM-

MMt; successivamente si è proceduto ad effettuare più lavaggi con una miscela calda di acqua deionizzata ed etanolo finché, tramite AgNO_3 test, non si è accertata l'assenza di ioni cloro. Infine la (ST)OM-MMt è stata essiccata a temperatura ambiente e ulteriormente essiccata sotto vuoto per 24 ore.

Allo scopo di testare l'efficacia della reazione di scambio ionico, la procedura sopra descritta è stata utilizzata per sintetizzare una argilla montmorillonite organo-modificata, OM-MMT*, a partire da montmorillonite sodica commerciale (MMT) ed organo-modificatore commerciale ETHOQUAD (OM). In questo modo è stato prodotto l'analogo della commerciale CLOISITE® 30B (OM-MMt). La OM-MMT* ottenuta è stata caratterizzata tramite diffrazione a raggi X e analisi FTIR e i risultati sono stati, quindi, confrontati con quelli derivanti dalla caratterizzazione della Cloisite® 30B.

Caratterizzazione:

- Spettroscopia **FT-IR**: la caratterizzazione spettroscopica è stata eseguita con un'apparecchiatura FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} e con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Le misure sono state mediate su tre campioni con un errore sperimentale massimo calcolato (deviazione standard relativa) di circa il 5% ;

- spettrometria di massa **GC-MSD**: i campioni, solubilizzati in metanolo, sono stati analizzati tramite un sistema gascromatografo (GC) Agilent 6890 e spettrometro di massa Agilent 5973 (Mass Selective Detector MSD);

- spettroscopia **$^1\text{H-NMR}$** effettuata tramite uno spettrometro Bruker AV400 operante alla frequenza di risonanza di 400 MHz. Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati acquisiti a seguito di 32 scansioni sovrapposte e tempo di acquisizione pari a 5 secondi;

- diffrazione a **raggi X**: gli spettri di diffrazione sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Siemens Krystalloflex 810 (Germany) utilizzato in riflessione ($\lambda = 0,1542$ nm). La velocità di scansione utilizzata per collezionare gli

spettri nell'intervallo 2-15° è di 0.1°/min. La distanza interstrato delle argille d_{001} è stata quantificata utilizzando la formula di Bragg:

$$d_{001} = n \lambda / (2 \sin\theta)$$

dove: n è un numero intero,

θ è l'angolo di incidenza del fascio di raggi X,

λ è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata nell'esperimento di diffrazione.

- Calorimetria a scansione differenziale: la caratterizzazione termica è stata effettuata mediante un calorimetro Perkin-Elmer **DSC7**.

È stato analizzato il comportamento termo-ossidativo delle montmorilloniti commerciali e delle nuove nanocariche prodotte. La termo-ossidazione è stata effettuata su pastiglie di KBr al 4% in peso di argilla in una stufa ventilata alla temperatura di 210°C, fino ad un tempo massimo di 480 min.

4.1.2 Risultati e Discussione

Nano-carica multifunzionale(AO)OM-MMt

L'avvenuta idrolisi dello stabilizzante commerciale Irganox 1076 è stata comprovata attraverso analisi spettroscopiche $^1\text{H-NMR}$, FT-IR e spettrometria di massa.

Il confronto (Fig.4-6) fra lo spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'Irganox acido prodotto e quello relativo alla molecola di partenza, Irganox 1076, mostra chiaramente che in seguito alla reazione di idrolisi scompaiono i segnali imputabili ai gruppi metilici della coda alchilica, che è stata appunto eliminata, e inoltre si registra uno *shift* dei picchi corrispondenti agli idrogeni dei gruppi metilici vicini al gruppo estere (2.59 e 2.87ppm) poiché, questo è stato trasformato in un gruppo carbossilico (2.67 e 2.89 ppm).

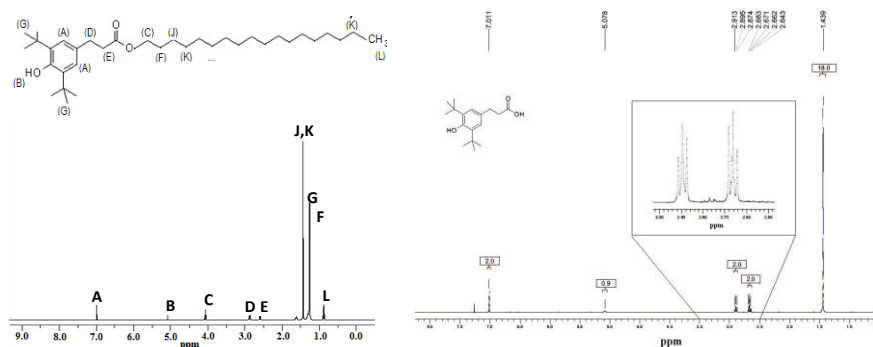


Figura 4-6. Spettro ¹H-NMR dell' Irganox 1076 (sinistra) e dell'Irganox acido prodotto

In figura 4-7 sono riportati gli spettri FT-IR per l'Irganox commerciale e per l'Irganox acido. La comparazione degli spettri evidenzia:

- uno spostamento verso numeri d'onda inferiori, a seguito dell'idrolisi, del picco a 3639 cm⁻¹ attribuito all'anello fenilico;
- una variazione, dovuta alla mancanza della lunga coda alchilica nell'Irganox acido, della banda di assorbimento nell'intervallo 2960-2849 cm⁻¹, attribuita allo *stretching* dei gruppi CH₂ e CH₃;
- il picco a 1734 cm⁻¹, corrispondente al gruppo estere dell'Irganox 1076, si modifica in un picco a 1707 cm⁻¹ che è dovuto alla presenza della funzionalità dell'acido carbossilico nell' Irganox prodotto.

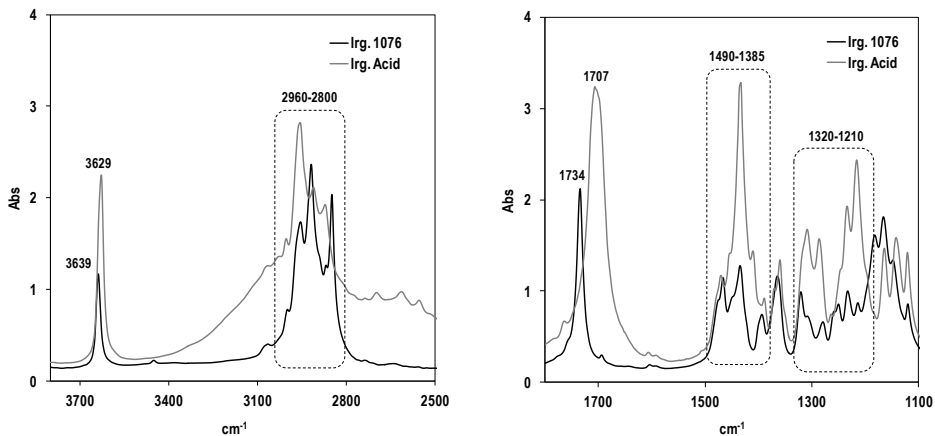


Figura 4-7. Spettri FT-IR dell' Irganox 1076(sinistra) e dell'Irganox acido prodotto

- la comparsa nello spettro relativo all'Irganox idrolizzato di bande di assorbimento imputabili alla terminazione acida: nello specifico, si hanno modifiche negli intervalli 1320-1210 e 1440-1395 cm^{-1} dovute rispettivamente allo *stretching* dei gruppi CO e al *bending* dei gruppi OH;

La massa molecolare dell' Irganox acido è 262 g/mol, mentre quella della molecola di Irganox 1076 è 531g/mol. Lo spettro di massa relativo al prodotto di reazione dell'idrolisi, riportato in figura 4-8, mostra che il picco principale corrisponde ad una massa di 263g/mol e conferma quindi, che la reazione è stata effettuata con successo.

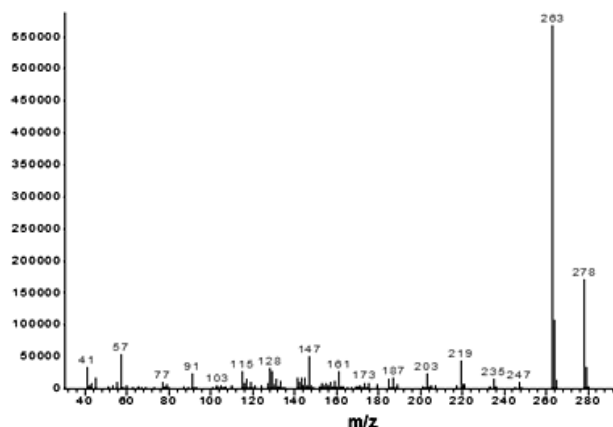


Figura 4-8. Spettro di massa dell' Irganox acido

Il derivato carbossilico ottenuto è stato, successivamente, legato covalentemente al sale di ammonio quaternario commerciale Akzo Nobel® ETHOQUAD® O/12 PG, a formare il nuovo tipo di organo-modificatore (AO)OM. L'immobilizzazione è stata confermata tramite analisi FT-IR, H-NMR e spettrometria di massa.

Le figura 4-9 e 4-10 mostrano gli spettri FTIR e la deconvoluzione degli spettri effettuata in corrispondenza delle bande di assorbimento cruciali per accertare l'effettiva modifica dell'organo-modificatore, OM, a (AO)OM. Si nota come nello spettro FT-IR dell'(AO)OM, le bande di assorbimento negli intervalli 3700-3100 cm^{-1}

e 1800-1600 cm^{-1} appaiono più complesse di quelle visibili nello spettro dell'OM non modificato.

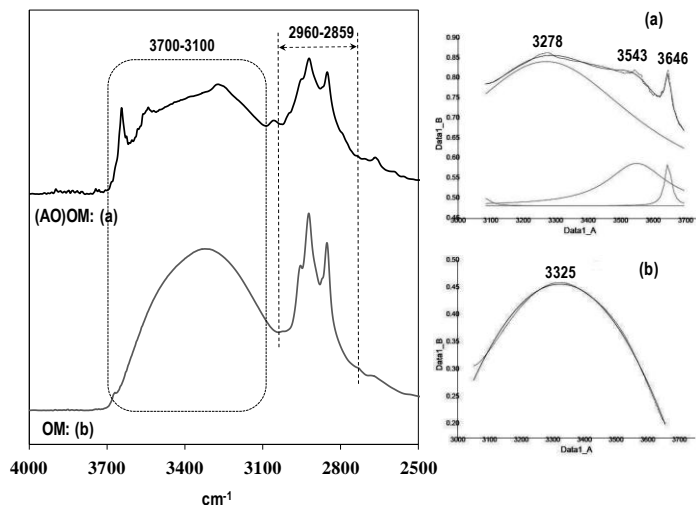


Figura 4-9. Porzione di spettro FT-IR per OM e (AO)OM e rispettive deconvoluzioni

Il picco a 3325 cm^{-1} è attribuibile ai gruppi idrossilici del sale di ammonio non modificato (Fig.4-9). La reazione di esterificazione fra l'OM e l'Irganox acido porta ad avere un picco complesso nell'intervallo in questione, la cui deconvoluzione mostra 3 picchi differenti a 3646, 3543 e 3278 cm^{-1} attribuibili allo stretching degli anelli fenilici introdotti nella struttura dell'OM e alle vibrazioni di diversi gruppi ossidrilici presenti nella molecola di (AO)OM; come si vedrà dalle analisi successive, e come schematizzato in figura 4-2, la reazione di esterificazione porta alla formazione di un sale di ammonio mono- o bi- sostituito, ovvero contenente una o due funzionalità antiossidanti, di conseguenza sono presenti gruppi OH che assorbono nell'infrarosso a diverse lunghezze d'onda. I tre picchi che ricadono nell'intervallo 2960-2859 cm^{-1} sono dovuti alle vibrazioni dei gruppi $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ e sono presenti in entrambi gli spettri seppure con delle differenze nell'ampiezza e nell'intensità di assorbanza.

Lo spettro relativo all'OM mostra un picco a circa 1640 cm^{-1} assegnato alle insaturazioni presenti nella lunga coda alchilica del sale di ammonio quaternario,

(Fig 4-10) mentre nello spettro di AO-OM il suddetto picco si sposta a lunghezze d'onda maggiori (1643 cm^{-1}), come visibile dal risultato della deconvoluzione, per via dell'ingombro sterico delle funzionalità AO. Ancora nello spettro di (AO)OM, il picco centrato a 1740 cm^{-1} è attribuito ai nuovi gruppi esteri introdotti nella struttura dell'OM in seguito alla reazione che ha portato ad immobilizzare la funzionalità antiossidante; i picchi a 1692 e 1664 cm^{-1} sono entrambi imputabili alla presenza del gruppo C=O, a ulteriore conferma che la modifica è stata effettuata con successo.

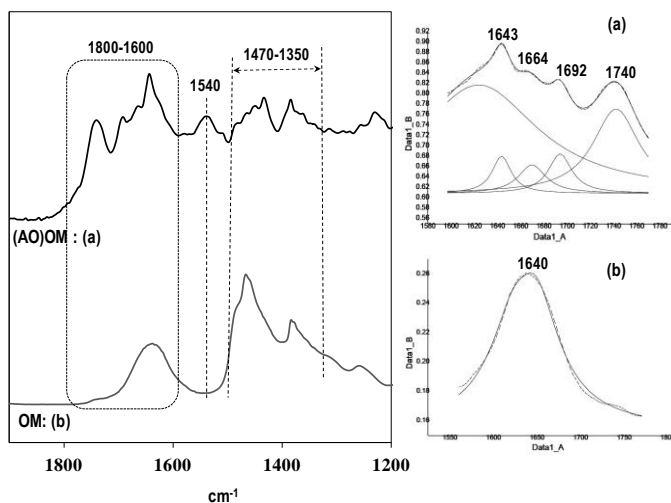


Figura 4-10. Porzione di spettro FT-IR per OM e (AO)OM e rispettive deconvoluzioni

La spettrometria di massa effettuata sul prodotto di reazione di esterificazione (AO)OM, rileva, come prima accennato, la presenza di due prodotti in rapporto di circa 1:2 che sono rispettivamente il sale di ammonio mono- e bi- sostituito. L'analisi dello spettro (Fig.4-11) mostra infatti tre diversi gruppi di segnali: il primo e il secondo gruppo (A e B) possono essere relazionati alla formazione di molecole (AO)OM recanti rispettivamente, una funzionalità antiossidante (A: $M_w = 631,02\text{ g/mol}$), e due funzionalità antiossidanti (B: $M_w = 891,40\text{ g/mol}$) per ogni molecola di OM; un terzo gruppo di segnali (gruppo C) è dovuto o alla presenza di piccole tracce dei reagenti non reagiti o a frammenti stessi della molecola antiossidante. L'aver condotto la reazione in eccesso di moli di antiossidante reattivo

(OM:AO=1:3), non ha comunque impedito la formazione di (AO)OM funzionalizzati con una sola molecola antiossidante.

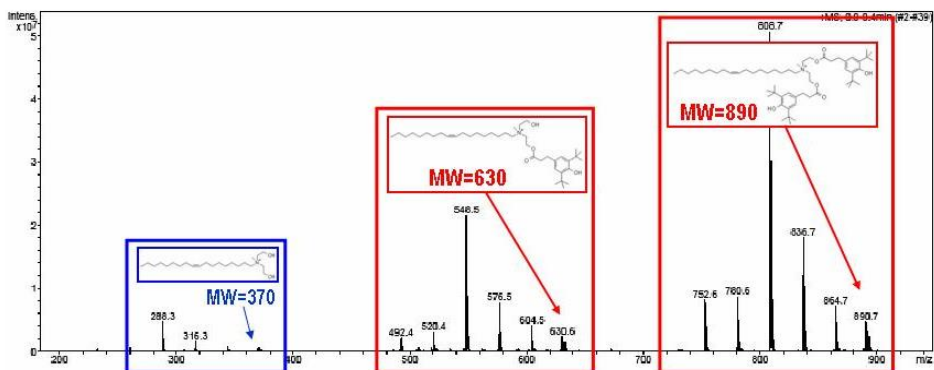


Figura 4-11. Spettrometria di massa di (AO)OM

Ulteriori conferme dell'avvenuta modifica dell'OM in (AO)OM, e sul rapporto fra il prodotto mono- e bi- sostituito, giungono dalla spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ (Fig.4-12). Dall'integrazione dei segnali relativi ai CH_3 finali della catena (ω), e tenendo conto che per ogni due molecole di OM, e quindi ogni due gruppi CH_3 (ω), ci sono tre (due per il bi-sostituito e una per il mono-) molecole di acido Irganox (in figura 26: tre D', tre C' e sei A'), si può appunto dedurre che il prodotto della reazione di esterificazione fra il sale di ammonio commerciale e la molecola di antiossidante reattivo è una miscela di mono- e bi- sostituito in rapporto 1:2.

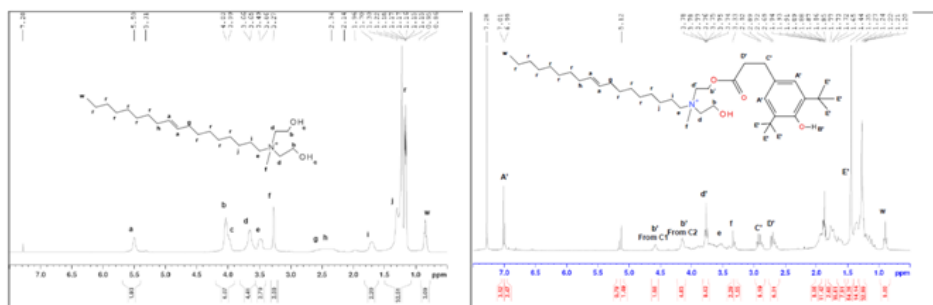


Figura 4-12. Spettri $^1\text{H-NMR}$ di OM (sinistra) e (AO)OM rappresentato in figura in forma mono-sostituito.

Una volta funzionalizzato l'organo-modificatore, questo è stato inserito fra gli strati di una montmorillonite sodica attraverso la reazione di scambio ionico precedentemente descritta. Il risultato dell'intercalazione dell'(AO)OM ha portato alla formulazione della nuova nanocarica multifunzionale (AO)OM-MMt che è stata caratterizzata attraverso diffrazione a raggi X, per valutare l'effettiva intercalazione all'interno dello spazio interlamellare dell'(AO)OM nella nanocarica, e spettroscopia FT-IR per confermare la presenza di composti organici.

Le analisi sono state eseguite anche su campioni di silicato sodico non modificato (MMt), sulle argille organo-modificate commerciali Cloisite® 30B (OM-MMt) e sulla analoga organo-modificata prodotta (OM-MMt*) per attestare l'efficacia della procedura di scambio ionico.

Lo studio spettroscopico infrarosso è stato effettuato su pastiglie di KBr al 4% in peso di argilla e gli spettri FTIR (intervallo 1900-1200 cm^{-1}) dei differenti tipi di argille analizzate, insieme con le corrispondenti deconvoluzioni IR per i sistemi (AO) OM-MMt, OM-MMt* e OM-MMt, sono riportati in figura 4-13.

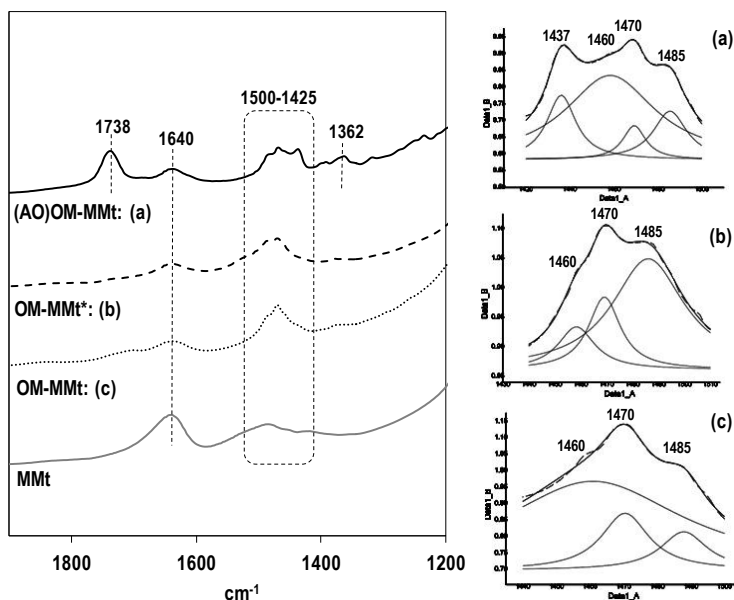


Figura 4-13. Spettri FTIR nell'intervallo da 1900 a 1200 cm^{-1} dei diversi tipi di argilla e deconvoluzione dei picchi per: (AO)OM-MMt (a), OM-MMt* (b) e OM-MMt (c)

Lo spettro dell'analogo commerciale prodotto, OM-MMT* , è simile a quello dell'argilla Cloisite®30B: la deconvoluzione effettuata sullo spettro mostra chiaramente che sono presenti gli stessi picchi; questo dimostra che la procedura utilizzata per effettuare lo scambio cationico è efficace.

Il picco di assorbimento a 1640 cm^{-1} è assegnato al *bending* delle molecole di acqua presenti all'interno della struttura dell'argilla: il picco è ben visibile nello spettro della montmorillonite sodica, MMT, mentre per le argille organo-modificate il picco è meno risolto, indice di un minor contenuto di acqua di coordinazione per gli ioni degli organo-modificatori che in seguito alla reazione di scambio sostituiscono i cationi Na^+ presenti nella MMt. Diversi picchi di assorbimento sono visibili in tutti gli spettri dei campioni di argilla organo-modificata, nell'intervallo tra 1490 e 1350 cm^{-1} , in accordo con quanto riportato in letteratura [3]. In particolare, i picchi di assorbimento a 1485 e 1460 cm^{-1} sono attribuiti al *bending* dei gruppi C-C e C-H, il picco a 1470 cm^{-1} è il segnale relativo al *bending* dei gruppi CH_2 che copre il segnale dello *stretching* dei legami C-N, i picchi a 1437 cm^{-1} e a 1362 cm^{-1} sono assegnati alle vibrazioni di *bending* in piano e fuori piano dei gruppi $-\text{CH}_3$ [3].

Lo spettro IR relativo al campione (AO)OM-MMT ha un picco di assorbimento aggiuntivo a 1738 cm^{-1} corrispondente al gruppo estere formatosi a seguito della reazione fra la molecola acida di antiossidante e l'organo-modificatore. La presenza del picco è un'ulteriore conferma della modifica apportata all'OM.

In figura 4-14 sono riportati gli spettri FTIR nell'intervallo da 4000 a 2700 cm^{-1} dei diversi tipi di argilla e la deconvoluzione dei picchi per i sistemi (AO)OM-MMT, OM-MMT* e OM-MMt.

La banda di assorbimento centrata a 3616 cm^{-1} è caratteristica nei silicati ed è in particolare assegnata allo *stretching* dei gruppi ossidrilici legati al silicio. Negli spettri delle argille organo-modificate si nota la comparsa di bande di assorbimento fra 2995 e 2825 cm^{-1} , assenti nel caso della nano-carica non modificata, dovute alla presenza della parte organica. La deconvoluzione mostra tre differenti e ben risolti picchi di assorbimento a circa 2855 , 2931 e 2965 cm^{-1} , che corrispondono allo *stretching* dei legami CH aromatici e alifatici. Il picco a 2965 cm^{-1} , dovuto in

particolare alle vibrazioni di stretching asimmetrico del gruppo CH₃, è più risolto nello spettro deconvoluzione del campione (AO)OM-MMT rispetto a quelli relativi ai campioni OM-MMt* e OM-MMt (Fig. 4-14 a, b, c). Questo conferma che nella nano-carica (AO)OM-MMT sono presenti un maggior numero di gruppi metilici dovuti alla struttura delle molecole antiossidanti (sei gruppi CH₃ per ogni molecola di fenolo impedito).

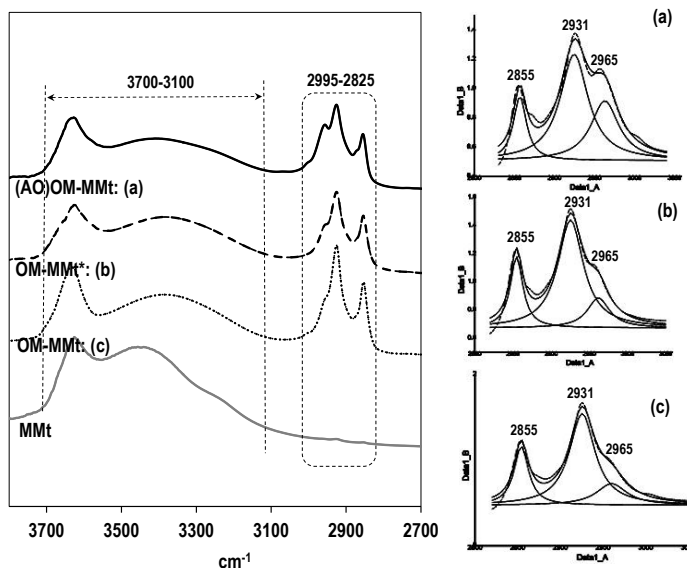


Figura 4-14. Spettri FTIR (intervallo 4000 -2700 cm⁻¹) dei diversi tipi di argilla e deconvoluzione dei picchi per: (AO)OM-MMT(a), OM-MMt*(b) e OM-MMt (c)

Lo scambio ionico è fondamentale ai fini della preparazione dei nanocompositi in quanto ha il duplice scopo di aumentare il carattere organofilico della carica, rendendola quindi più affine verso il polimero e favorendo l'adesione e la dispersione nella matrice polimerica, e inoltre, aumenta la distanza inter-planare rendendo più facile la diffusione del polimero stesso all'interno delle lamelle.

L'analisi XRD permette di confermare l'avvenuta intercalazione degli organomodificatori all'interno della lamelle del silicato e di avere una quantificazione della distanza inter-strato.

I diffrattogrammi delle MMt organo-modificate (Fig. 4-15) presentano due sostanziali differenze rispetto a quello della MMt sodica: i picchi di diffrazione si

spostano a valori d'angolo 2θ minori e sono più definiti. Ambedue i fattori indicano un aumento di distanza interlamellare e l'effettiva intercalazione dell'organo-modificatore.

Tramite la legge di Bragg è stata valutata la spaziatura interlamellare e i valori ottenuti sono: $d_{001}=2.05$ nm (picco 2θ principale = 4.30°) per il campione (AO)OM-MMT, 1.85 nm (picco 2θ principale = 4.76°) e 1.18 nm (picco principale $2\theta = 7.50$) rispettivamente per le argille commerciali OM-MMt e Na-MMt. Il valore di d_{001} ottenuto per il campione OM-MMt* coincide con quello calcolato per la OM-MMt.

La maggiore distanza basale tra le lamelle della nanocarica (AO)OM-MMt rispetto a quella del campione OM-MMt può essere attribuita all'ingombro sterico del complesso OM-antiossidante che è maggiore di quello dell'OM.

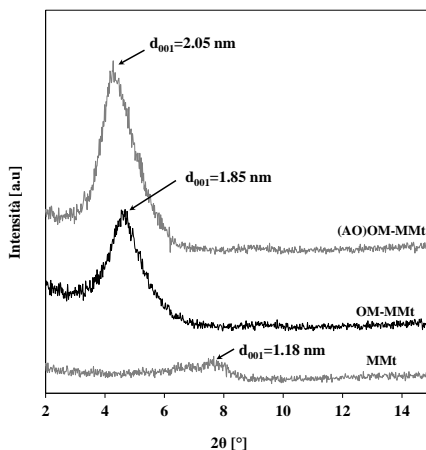


Figura 4-15. Diffrattogrammi di: MMt , OM-MMt e (AO)OM-MMt

La stabilità termo-ossidativa delle nanocariche commerciali (MMt e OM-MMt) e delle nanocariche prodotte (OM-MMt* e (AO)OM-MMt), è stata valutata tramite prove di invecchiamento accelerato in stufa ventilata a 210°C . Lo studio è stato effettuato per trarre informazioni sulla stabilità termica dell'organo-modificatore e sulla reazione di eliminazione di Hoffmann [4].

Gli spettri FT-IR collezionati in funzione del tempo di termo-ossidazione sono riportati in figura 4-16. L'osservazione dell'andamento delle bande di assorbimento nell'intervallo $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (riquadro 1 nelle figure 30 a,b,c,d) suggerisce che, al

progredire della termo-ossidazione, tutti i campioni di argilla perdono l'acqua di interstrato. Analoghe conclusioni derivano dall'analisi del picco a 1640 cm^{-1} che, come è detto precedentemente, è dovuto all'assorbimento nell'infrarosso delle molecole di acqua.

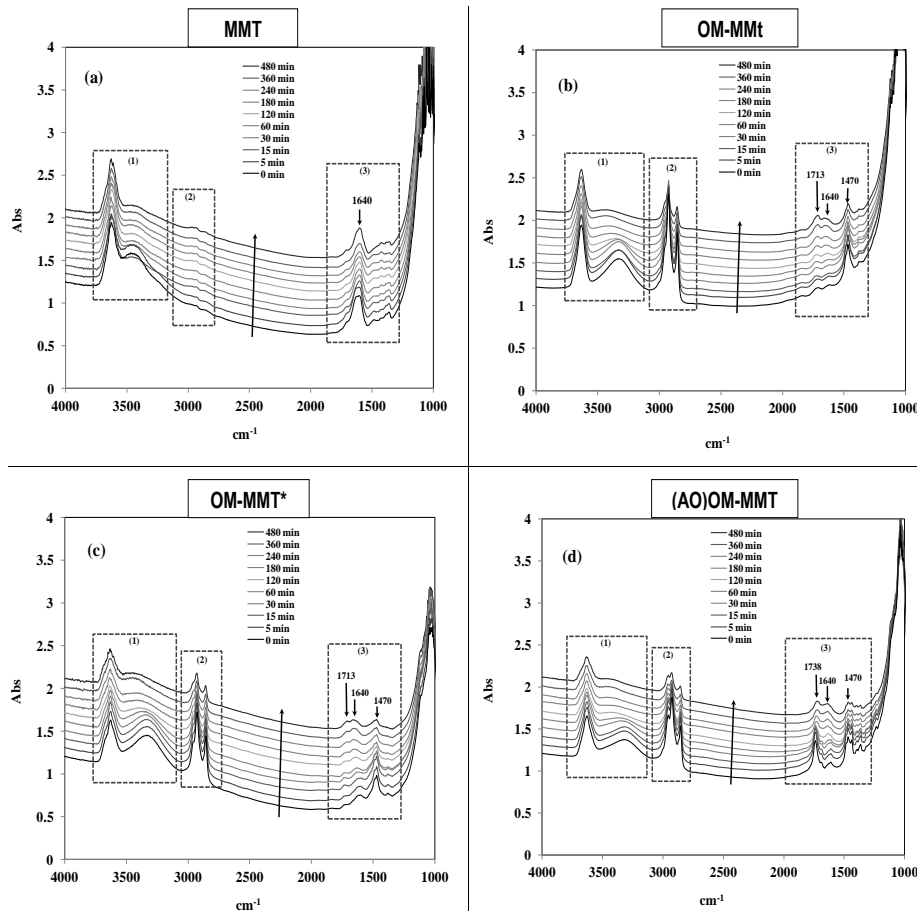


Figura 4-16. Spettri FT-IR in funzione del tempo di termo-ossidazione per i diversi tipi di argilla (in KBr): MMT (a), OM-MMt (b), OM-MMt* (c) e (AO)OM-MMt (d)

Le bande di assorbimento caratteristiche dell'organo-modificatore diminuiscono d'intensità all'aumentare del tempo di termo-ossidazione; nello specifico l'osservazione dell'evoluzione dei picchi a 2855 , 2931 , 2965 e 1470 cm^{-1} , dovuti principalmente alle vibrazioni di stretching e bending dei gruppi $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, suggerisce che il processo termo-ossidativo causi la degradazione dell'organo-

modificatore. È noto che la degradazione termica degli ioni di alchilammonio segue la reazione di eliminazione di Hoffman e porta alla formazione di α -olefine, ammine terziarie e specie a basso peso molecolare. La presenza di un picco a 1713 cm^{-1} negli spettri di tutte le argille organo-modificate è, inoltre, attribuibile a specie acide formatesi in seguito alla decomposizione dell'organo-modificatore [4].

Esaminando l'evoluzione degli spettri FT-IR relativi al campione (AO)OM-MMt, si nota sia che il picco a 1713 cm^{-1} è meno definito, sia una diminuzione di intensità del picco di assorbimento del gruppo dell'estere, proprio di (AO)OM, a 1738 cm^{-1} : l'analisi suggerisce che l'organo-modificatore anche in questo caso si decompone, ma non si può escludere che i sottoprodotti della reazione contengano funzionalità antiossidanti.

Nano-carica multifunzionale(UV)OM-MMt

La nanocarica multifunzionale a base di argilla a scambio cationico organo-modificata con il sale di ammonio funzionalizzato con lo stabilizzante UV del tipo ammina stericamente impedita, (UV)OM-MMt, è stata preparata attraverso una procedura articolata in più fasi, analogamente a quanto visto per la produzione della nanocarica (AO)OM-MMt.

La modifica dell'OM ad ottenere (UV)OM, in particolare, è stata ottenuta attraverso una reazione in due stadi: dapprima è stato prodotto lo stabilizzante UV (succinilpiperidinolo) reattivo con il sale di ammonio ETHOQUAD e, in seguito, questo è stato legato covalentemente all'organo-modificatore. Lo schema complessivo delle reazioni è riportato in fig. 4-17.

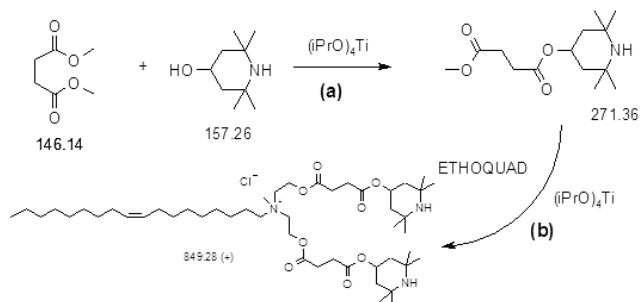


Figura 4-17. Schema complessivo delle reazioni per la produzione di (UV)OM

Il prodotto della prima reazione (Fig.4-17 a) è stato caratterizzato tramite spettrometria di massa. Lo spettro ottenuto (Fig.4-18) mostra che il picco principale corrisponde ad una massa di 272,4 g/mol: tenendo conto che la massa molecolare del succinilpiperidinolo è di 271.36 g/mol, mentre quelle dei reagenti sono di 146.14g/mol (succinato) e 157.26g/mol (piperidinolo), l'analisi effettuata permette di concludere che la reazione è stata effettuata con successo.

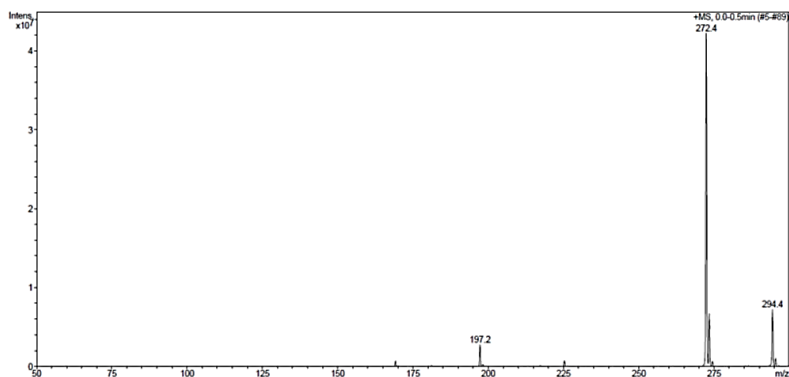


Figura 4-18. Spettro di massa degli ioni del succinilpiperidinolo

La reazione di esterificazione (Fig. 4-17 b) fornisce il prodotto di interesse (UV)OM e l'immobilizzazione dello stabilizzante reattivo sul sale di ammonio commerciale ETHOQUAD è stata confermata tramite spettrometria di massa.

L'analisi (vedi figura 4-19) effettuata proprio sul prodotto della reazione di esterificazione rileva, in realtà, la presenza di due prodotti in rapporto di circa 1:2 e sono rispettivamente il sale di ammonio mono-sostituito e bi-sostituito. Nello spettro, infatti, sono stati evidenziati due gruppi di segnali relazionati alla formazione di molecole (UV)OM recanti rispettivamente, una funzionalità stabilizzante ($M_w = 610$ g/mol), e due funzionalità stabilizzante (B: $M_w = 849,3$ g/mol) per ogni molecola di OM. Nello spettro è altresì evidente il segnale a 272.4 g/mol, relativo al succinilpiperidinolo non reagito.

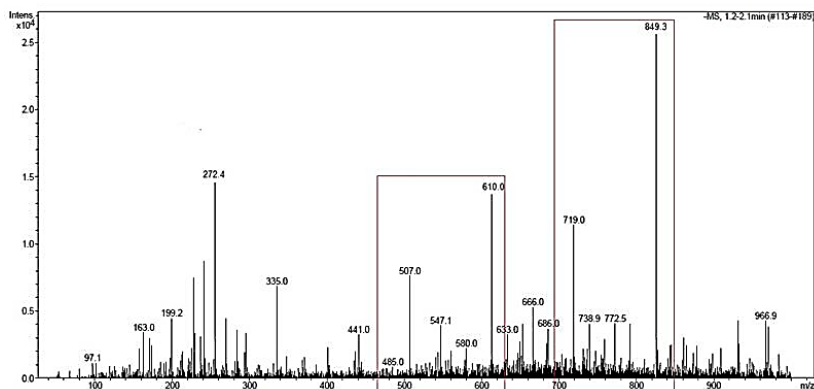


Figura 4-19. Spettro di massa degli ioni di (UV)OM

L'organo-modificatore funzionalizzato è stato intercalato fra gli strati di una montmorillonite sodica attraverso la reazione di scambio ionico descritta in precedenza. La nanocarpa multifunzionale (UV)OM-MMt ottenuta è stata caratterizzata attraverso spettroscopia FT-IR e diffrazione a raggi X.

Gli spettri FT-IR della montmorillonite organo-modificata commerciale e della nuova nanocarpa (UV)OM-MMt sono mostrati in figura 4-20. Le analisi sono state effettuate su pastiglie di KBr (al 4% in peso di argilla) scelto come supporto perché come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti, è trasparente all'infrarosso.

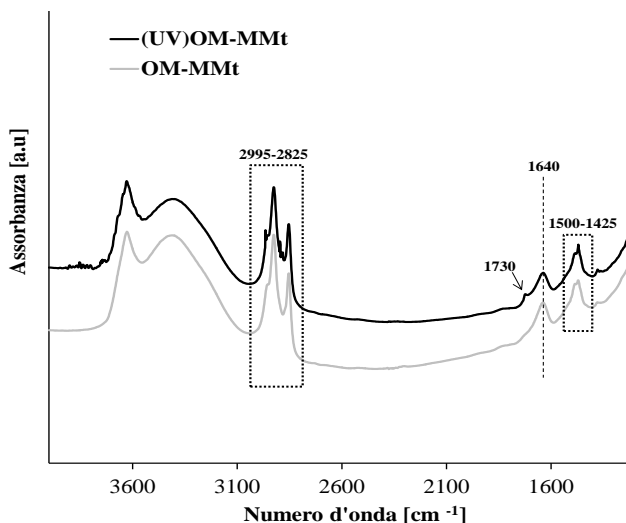


Figura 4-20. Spettri FT-IR per OM e (UV)OM in KBr

Ad alti numeri d'onda sono visibili alcuni segnali caratteristici dei silicati, quali quelli dovuti allo *stretching* dei gruppi ossidrilici (3650 cm^{-1}) legati al silicio. A 3400 cm^{-1} si registra un ampio assorbimento dovuto allo *stretching* delle molecole di acqua adsorbite sul minerale. Nella stessa zona ricadono i segnali relativi alle vibrazioni di *stretching* dei legami N-H.

Le principali bande di assorbimento, relazionate all'organo-modificatore, ricadono negli intervalli compresi fra $2995 - 2825\text{ cm}^{-1}$ e $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ e sono relazionate rispettivamente alle vibrazioni di *stretching*, simmetrici e asimmetrici, e *bending*, in e fuori piano, delle frazioni organiche.

Dal confronto fra gli spettri FT-IR relativi a OM-MMt e (UV)OM-MMt è possibile notare che le tipiche bande di assorbimento dell'OM ricadono, con buona approssimazione, alle stesse lunghezze d'onda per entrambi i campioni. L'osservazione suggerisce quindi che l'organo-modificatore (UV)OM è presente all'interno delle lamelle del silicato, a conferma della riuscita della reazione di scambio ionico.

Il picco a 2965 cm^{-1} , attribuibile alle vibrazioni di *stretching* asimmetrico del gruppo CH_3 , è più risolto nello spettro del campione (UV)OM-MMT rispetto a quello relativo ai campioni OM-MMt, per via del contributo dei gruppi metilici presenti nella struttura della funzionalità stabilizzante (ammina impedita), a riprova, appunto della sua presenza. Analoghe considerazioni possono essere tratte in seguito all'osservazione del picco a 1470 cm^{-1} .

Il picco a 1730 cm^{-1} visibile nello spettro IR relativo al campione (UV)OM-MMT è dovuto al gruppo estere formatosi a seguito della reazione fra la molecola stabilizzante e l'organo-modificatore. La presenza del picco è un'ulteriore conferma della modifica apportata all'OM.

Per poter accertare l'intercalazione degli ioni ammonio necessita, unitamente all'analisi FT-IR, la diffrattometria a raggi X. Come già detto, infatti, allorché l'organo-modificatore si inserisce nell'interstrato lamellare, gli strati vengono allontanati tra di loro, creando un effetto verificabile mediante diffrazione di raggi X. In figura 4-21 sono riportati i diffrattogrammi relativi alla OM-MMt e alla montmorillonite modificata organicamente con (UV)OM: la spaziatura tra gli strati,

d_{001} , valutata tramite la legge di Bragg, è aumentata da $d_{001}=1,85$ nm a $d_{001}=2,11$ nm. Entrambi i valori calcolati sono maggiori di quello relativo alla MMT sodica ($d_{001}=1.18$ nm), pertanto si può concludere che all'interno degli strati dell'argilla sono presenti i due organo-modificatori OM e (UV)OM. La maggiore distanza basale tra le lamelle della nanocarica (UV)OM-MMt rispetto a quella del campione OM-MMT può essere attribuita, analogamente a quanto visto nel caso della (AO)OM-MMt, all'ingombro sterico del complesso OM-stabilizzante UV, che è maggiore di quello dell'OM.

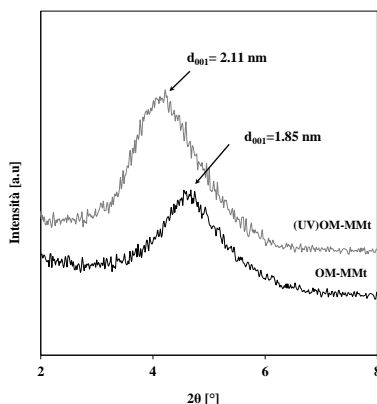


Figura 4-21. Diffrattogrammi di OM-MMt e (UV)OM-MMt

4.2. Nanocariche (ST)LDH

Le nanocariche multifunzionali (ST)LDH, a base di argille a scambio anionico non modificate organicamente, sono state prodotte attraverso una procedura di scambio ionico articolata in due fasi. All'interno degli strati lamellari sono stati inseriti diversi tipi di stabilizzanti, producendo quindi diversi tipi di nanocariche multifunzionali, con lo scopo principale di indagare sul ruolo di carrier svolto dalla stessa argilla ovvero sulla capacità dell'argilla di veicolare le molecole stabilizzanti all'interno della matrice polimerica, ottimizzandone la dispersione e rallentandone la migrazione e/o la volatilizzazione. Le molecole stabilizzanti utilizzate sono rispettivamente, tre diversi tipi di antiossidanti: Irganox idrolizzato, acido Ferulico e

molecole Trolox, e due tipi di stabilizzanti UV del tipo ammina stericamente impedita denominati qui, HALS1 e HALS2.

4.2.1. Parte sperimentale

Materiali utilizzati

- Idrossido doppio lamellare del tipo idrotalcite MgAl (magnesio-alluminio) in forma carbonata (LDH-CO₃), denominata PURAL MG63HT e prodotta da Sasol GmbH (Hamburg, Germany); l'argilla, a scambio anionico, non è organo-modificata e ha formula molecolare Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)₂(CO₃)_{0.17}*0.62H₂O.

- Nitrato di sodio, NaNO₃, (P.M.=84.99 g/mol) con purezza > 99% (Sigma Aldrich).

- Stabilizzante del tipo fenolo stericamente impedito, ottenuto a seguito della reazione di idrolisi, descritta nella sezione precedente, dello stabilizzante commerciale Ciba® IRGANOX® 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terzil-butil-4-idrossifenil)-propionato) (AO). La massa molecolare dell' Irganox acido ottenuto dalla reazione di idrolisi è 262 g/mol.

- Acido ferulico, antiossidante bio-compatibile, di origine naturale, prodotto da Sigma Aldrich (purezza 99 %); formula chimica HOC₆H₃(OCH₃)CH=CHCO₂H e peso molecolare 194.2 g/mol.

- Antiossidante idrosolubile del tipo fenolo impedito stericamente, analogo della vitamina E, Trolox (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid) prodotto da Sigma Aldrich; formula molecolare empirica C₁₄H₁₈O₄ e peso molecolare 250.3g/mol.

- Stabilizzante UV del tipo ammina stericamente impedita Hals (4-hydroxy-2,2,6,6 –Tetramethyl-4-piperidine carboxylic acid) prodotto da Sigma Aldrich [il cui derivato sarà denominato qui HALS1] formula molecolare C₁₀H₁₉NO₃ e peso molecolare 201.27g/mol.

- Stabilizzante UV del tipo ammina stericamente impedita Hals (2,2,6,6 – Tetramethylpiperidin -4-yl)acetic acid hydrochloride) prodotto da Sigma Aldrich [il

cui derivato sarà denominato qui HALS2] con formula chimica $C_{11}H_{22}ClNO_2$ e peso molecolare 235.75 g/mol.

Procedura per l'intercalazione di stabilizzanti in idrossidi lamellari a doppio strato (ST)LDH:

Per facilitare l'intercalazione delle molecole stabilizzanti all'interno degli strati lamellari, dapprima è stato convertito l'idrossido doppio strato LDH (PURAL MG63HT) dalla forma carbonata originaria, alla forma nitrata. Lo ione CO_3^{2-} ha una capacità di scambio trascurabile in quanto presenta le dimensioni più opportune per essere alloggiato nelle regioni interstrato dell'idrotalcite. Gli ioni nitrati sono più scambiabili di quelli carbonati sia in virtù delle diverse dimensioni che della minore forza di legame con gli strati dell'idrossido stesso [5-6].

Le soluzioni sono state preparate utilizzando acqua libera da anidride carbonica, ottenuta insufflando azoto in acqua per 8-10 ore a temperatura costante e pari a 45°C. In un pallone a tre colli, precedentemente trattato con azoto, 2 g di LDH- CO_3 sono stati dispersi in 100 ml di una soluzione agitata 1M di $NaNO_3$, a temperatura ambiente (velocità di rotazione di 500 rpm per 1 ora). Sul pallone è stato montato un imbuto gocciolatore precedentemente trattato con azoto. Una soluzione 1M di HNO_3 è quindi stata fatta gocciolare nella soluzione di $NaNO_3$ contenente LDH finché non è stato misurato un valore del pH pari a 4,5-5. Tutta l'operazione è stata eseguita in atmosfera d'azoto mantenendo la velocità di agitazione a 500rpm. La soluzione è stata quindi filtrata con filtri Whatman a temperatura ambiente. L'idrotalcite in forma nitrata recuperata è stata quindi lavata con acqua priva di anidride carbonica finché non è stato misurato un valore del pH intorno a 7. L'acqua è stata rimossa a temperatura ambiente mediante aspirazione sottovuoto. Infine l'idrossido prodotto è stato posto in stufa a 60°C per 8 ore.

Dopo aver calcolato una capacità di scambio ionico, IEC, per l'idrotalcite in forma nitrata pari a 3,85 mmol di NO_3^- /g (vedi sezione 4.2.2), si è proceduto con la successiva reazione di scambio anionico.

La procedura per la reazione di scambio fra gli ioni NO_3^- e gli ioni dei diversi tipi di stabilizzanti, è la medesima in tutti i casi: nella descrizione, pertanto, lo stabilizzante verrà indicato genericamente con il termine ST.

Una quantità di stabilizzante ST pari a circa due volte quella corrispondente alla capacità di scambio ionico (IEC) dell'idrotalcite (nello specifico: 2 g di Irganox idrolizzato e di Trolox; 1.5 g di acido Ferulico e di HALS1; 1.8 g di HALS2) è stata dissolta in 100ml di acqua deionizzata priva di anidride carbonica, a 70°C e velocità di agitazione di 500rpm fino all'ottenimento di una soluzione limpida. Il pH è stato regolato ad un valore di 9-10 tramite una soluzione 1M di NaOH al fine di ottenere la soluzione salina dello stabilizzante. Alla soluzione è stato quindi aggiunto 1g di LDH-NO_3 e il tutto è stato mantenuto in agitazione (500 rpm) per un giorno a 70°C , sotto atmosfera di azoto. La soluzione è stata filtrata e l'idrotalcite con lo stabilizzante intercalato è stata lavata più volte finché non è stato ottenuto un valore di pH pari a 7. Infine l' LDH modificata è stata posta in stufa a 60°C in atmosfera di azoto fino a quando non sono state più registrate variazioni di peso.

A seguire è riportata una tabella riassuntiva con i tipi di stabilizzanti utilizzati nella procedura di scambio ionico appena descritta:

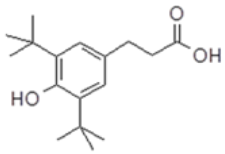
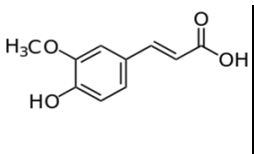
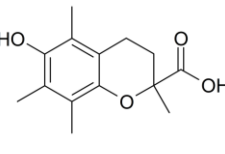
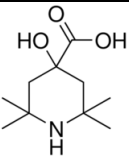
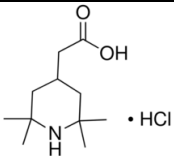
		
IRGANOX ACIDO	ACIDO FERULICO	TROLOX
		
	HALS 1	HALS 2

Tabella 4-1Stabilizzanti utilizzati per la modifica di LDH-NO3

Caratterizzazione:

- Spettroscopia **FT-IR**: la caratterizzazione spettroscopica è stata eseguita con un'apparecchiatura FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} e con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Le misure sono state mediate su tre campioni con un errore sperimentale massimo calcolato (deviazione standard relativa) di circa il 5% ;

- diffrazione a **raggi X**: gli spettri di diffrazione sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Siemens Krystalloflex 810 (Germany) utilizzato in riflessione ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). La velocità di scansione utilizzata per collezionare gli spettri nell'intervallo 2-15° è di 0.016°/min. La distanza interlamellare d_{003} è stata quantificata utilizzando la formula di Bragg:

$$d_{003} = n \lambda / (2 \sin\theta)$$

dove: n è un numero intero,

θ è l'angolo di incidenza del fascio di raggi X,

λ è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata nell'esperimento di diffrazione.

- termogravimetria **TGA**: l'analisi termica è stata eseguita tramite un TGA/SDTA 851e, Mettler-Toledo GmbH, (Switzerland) ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min da 30 a 900°C sotto flusso di aria o azoto a 200 ml/min.

- spettroscopia **UV-VIS**: la caratterizzazione spettroscopica, effettuata tramite uno spettrofotometro UVPC2401 Shimadzu Corporation, è stata utilizzata per valutare l'attività antiossidante della nanocarica AO-LDH prodotta. A tale scopo è stato impiegato il **metodo** analitico **DPPH**. Il 2,2-difenil-1-picrilidrazile (DPPH•) [PM 394.33, formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{O}_6$] è un radicale azotato molto stabile, caratterizzato da un'intensa colorazione rosso porpora, che decolora quando viene ridotto in presenza di una molecola dotata di capacità antiossidante. Misurando in particolare la variazione di assorbanza della soluzione di DPPH a 516 nm dopo reazione con un composto antiossidante, è possibile quantificare la capacità riducente della sostanza in esame. Nello specifico 80 ml di una sospensione in metanolo a diverse concentrazioni di AO-LDH, è stata aggiunta a 3 ml di una soluzione radicale DPPH a concentrazione di circa $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ed è stata monitorata la variazione di assorbanza a

516 nm. Il risultato è stato espresso come EC50, cioè la concentrazione di antiossidante necessaria per diminuire la concentrazione iniziale di DPPH del 50%.

4.2.2. Risultati e Discussione

Sul prodotto della prima reazione di scambio ionico, eseguita per portare l'idrotalcite LDH (PURAL MG63HT) dalla forma carbonata (LDH-CO₃) alla forma nitrata (LDH-NO₃), è stata dapprima operata una diffrazione a raggi X essendo questa, un tipo di analisi molto sensibile alle variazioni delle distanze interlamellari. In figura 4-22 sono riportati i diffrattogrammi relativi alla LDH in forma carbonata e in forma nitrata.

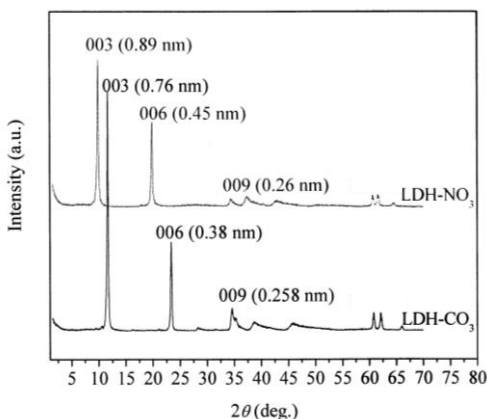


Figura 4-22. Diffrattogrammi di LDH-CO₃ e di LDH-NO₃

I diffrattogrammi di ambedue le idrotalciti mostrano i segnali tipici di un solido lamellare: i picchi simmetrici, stretti e a basso angolo sono dovuti alla riflessione basale e a riflessioni di ordine superiore. Nel caso della LDH-CO₃, in particolare, i picchi di diffrazione appaiono a valori di 2 Θ pari a 11.6, 23.3 e 34.8 gradi, pertanto la spaziatura basale (d_{003}) della LDH-CO₃ è 0.76 nm.

La distanza interstrato calcolata nel caso della LDH-NO₃ è, invece, di 0.89 nm. La maggiore distanza interlamellare trovata nel caso della LDH-NO₃ rispetto al caso delle LDH-CO₃, nonostante la minore dimensione degli anioni contenuti

rispettivamente nella prima idrotalcite rispetto a quelli contenuti nella seconda, è legata alla sistemazione degli ioni stessi all'interno delle lamelle. Xu e Zeng [7] hanno, infatti, dimostrato che il valore della distanza basale delle LDH in forma nitrata è molto sensibile al contenuto degli ioni NO_3^- , che dipende dal rapporto $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$: valori di $d_{003} < 0.82$ nm sono associati con un basso contenuto di ioni nitrati e in tali materiali gli anioni si trovano prevalentemente al centro delle gallerie dell'idrossido, mentre, valori di $d_{003} > 0.82$ nm sono caratteristici di idrossidi ad elevato contenuto di ioni nitrati. La maggiore concentrazione di ioni porta ad un loro ri-arrangiamento all'interno delle gallerie: cambiano orientazione a causa della repulsione fra gli ioni stessi e per motivi sterici, così gli ioni si trovano anche legati ai metalli degli strati superiori ed inferiori delle lamelle. L'arrangiamento degli ioni, che in questo ultimo caso segue il modello "stick-lying", porta ad un aumento della spaziatura interstrato ed è vantaggioso nell'abbassare l'energia elettrostatica e quindi nel favorire le successive reazioni di scambio ionico.

Va osservato infine che i picchi di riflessione posizionati a valori di 2θ compresi fra 60 e 65 gradi, ed attribuiti alla struttura degli strati dell'idrotalcite stessa, si collocano nella stessa posizione per entrambi le argille esaminate, nonostante i differenti anioni all'interno degli strati lamellari, suggerendo quindi che, la struttura brucitica dell'idrotalcite rimane invariata.

I risultati ottenuti dalle analisi a raggi X provano che la sostituzione degli ioni CO_3^{2-} con gli anioni NO_3^- all'interno delle gallerie della LDH è avvenuta con successo.

Una ulteriore conferma dell'avvenuto processo di scambio ionico può essere tratta dalla comparazione degli spettri FT-IR relativi ai campioni LDH- CO_3 e LDH- NO_3 , visibili in figura 4-23.

Gli spettri presentano un'ampia banda di assorbimento centrata all'incirca a 3460 cm^{-1} e attribuibile alle vibrazioni di *stretching* sia dell'acqua adsorbita che dei gruppi idrossilici degli strati lamellari. Si nota come nello spettro del campione di LDH- NO_3 , il picco in questione si sdoppia: i gruppi ossidrilici degli strati brucitici possono essere suddivisi in due classi dipendentemente dal tipo di contatto con gli anioni nitrati. In particolare l'assorbimento nell'infrarosso dei gruppi OH che non interagiscono direttamente con gli anioni NO_3^- , si sposta a più alti numeri d'onda.

Quanto osservato è in accordo con le considerazioni fatte a seguito delle analisi a raggi X.

Il picco a 1630 cm^{-1} è connesso con le vibrazioni di *bending* dell'acqua di coordinazione degli ioni e le variazioni di assorbimento sono dovute proprio alla diversità degli ioni. Il picco a 1370 cm^{-1} è legato alle vibrazioni di *stretching* degli ioni carbonati e si sposta a 1384 cm^{-1} allorché gli ioni vengono scambiati con quelli nitrati; anche il picco/spalla visibile a 839 cm^{-1} è dovuto alla presenza degli ioni NO_3^- all'interno della struttura lamellare. Anche questa analisi, come anticipato, conferma che la reazione di scambio ionico è avvenuta con successo.

Va infine detto, per completezza di dissertazione, che gli assorbimenti a 550 e 670 cm^{-1} sono relazionati al *bending* dei legami OH e verosimilmente coprono alcuni segnali derivanti da vibrazioni dei legami metallo-ossigeno del reticolo cristallino [8].

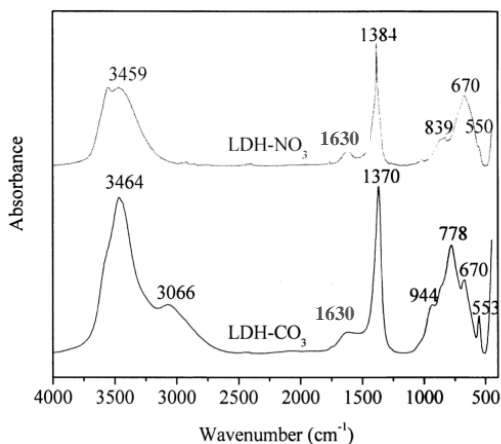


Figura 4-23. Spettri FT-IR per LDH- CO_3 e LDH- NO_3 in KBr

Con l'ausilio dell'analisi TGA è stato determinato il contenuto di acqua nell'idrotalcite nitrata ed è stata ipotizzata la sua formula di struttura per calcolare quindi, la relativa capacità di scambio ionico. L'analisi è stata eseguita in flusso di azoto e dal termogramma, qui non riportato, si rileva, per il campione di LDH- NO_3 , una perdita di peso percentuale di 7.9% nell'intervallo di temperatura relativo alla perdita dell'acqua di struttura. Supponendo che la ragione di scambio ionico sia

completa si ottiene la seguente formula: $[Mg_{0.66} Al_{0.34}(OH)_2]^{0.34+} (NO_3)_{0.34} \cdot 0.44H_2O$ (P.M.= 88.2 g/mol). La capacità di scambio ionico, IEC, indice della quantità di ioni scambiabili, è stimata quindi essere 3.85 mmol di NO_3^-/g ($0.34/88.2$).

Nano-carica multifunzionale AO-LDH

L'idrotalcite in forma nitrata è stata utilizzata nella successiva reazione di scambio ionico eseguita per intercalare l'anione dell'Irganox acido, AO, antiossidante ricavato da idrolisi in condizioni basiche del prodotto commerciale Ciba® IRGANOX® 1076, secondo le procedure viste precedentemente. La modifica della LDH- NO_3 a AO-LDH è stata verificata attraverso analisi diffrattometrica e spettroscopica. Sul campione prodotto inoltre è stata eseguita l'analisi termo-gravimetrica per quantificare il contenuto organico, presente nell'idrotalcite in seguito al processo di intercalazione, e per trarre informazioni sulla stabilità termica dell'antiossidante. L'attività antiossidante della nanocarica AO-LDH è stata valutata impiegando il metodo DPPH.

L'intercalazione dell'antiossidante all'interno degli strati dell'idrossido è confermata dall'analisi dei raggi X (Fig.4-24).

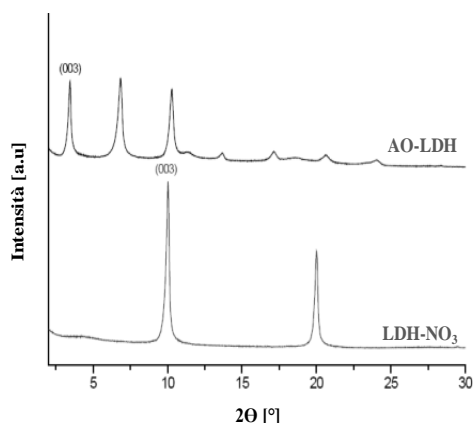


Figura 4-24. Diffrattogrammi di LDH- NO_3 e AO-LDH

Lo spettrogramma del campione AO-LDH presenta la tipica serie armonica di picchi delle strutture lamellari e il picco corrispondente al piano principale di diffrazione si colloca a $2\Theta = 3.4^\circ$; tramite la legge di Bragg si determina quindi, una distanza basale pari a 2.57 nm. Il diffrattogramma della LDH-NO₃, idrossido precursore, mostra il picco principale a $2\Theta = 10.1^\circ$ cui corrisponde una distanza interlamellare pari a 0.89 nm. Confrontando quindi i due risultati è possibile affermare che lo spostamento del picco principale di diffrazione a più bassi angoli è dovuto alla presenza della molecola di antiossidante intercalata fra gli interstrati dell'argilla. Considerando la lunghezza degli ioni AO, il valore della distanza basale calcolata per il campione AO-LDH potrebbe essere compatibile con un arrangiamento *bilayer* delle molecole all'interno delle lamelle [1,9]. Nello spettro XRD del campione AO-LDH, inoltre, è rilevabile la presenza di un picco a $2\Theta = 11.7^\circ$, attribuibile a qualche residuo di LDH in forma carbonata non scambiata o comunque carbonatasi durante le fasi di preparazione del campione.

I risultati derivati dalla spettroscopia FT-IR supportano la conferma dell'avvenuta intercalazione di AO all'interno degli strati dell'idrossido dedotta dalla diffrattometria a raggi X. In figura 4-25 sono riportati gli spettri FT-IR dell'argilla precursore LDH-NO₃, dello stabilizzante in forma ionica (pH = 9) (IRGANOX-COOH) e dell'idrotalcite modificata AO-LDH (in figura denominata LDH_IRGANOX-COOH).

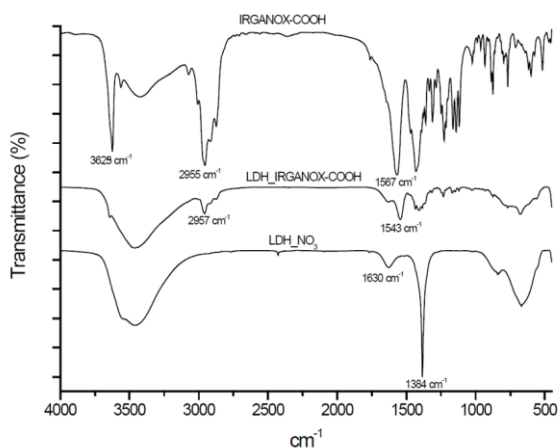


Figura 4-25. Spettri FT-IR di LDH-NO₃, dello ione dello stabilizzante IRGANOX-COOH e di AO-LDH (denominata qui LDH_IRGANOX-COOH) in KBr

La comparazione degli spettri relativi alla LDH-NO₃ e ad AO-LDH evidenzia la comparsa di segnali, attribuibili all'antiossidante, a seguito della reazione di scambio fra lo ione NO₃⁻ e lo ione dello stabilizzante (IRGANOX-COO⁻).

In particolare nello spettro di AO-LDH sono visibili:

- un picco a 3629 cm⁻¹ attribuito alle vibrazioni di *stretching* gruppo idrossile legato all'anello benzenico;
- nuove bande di assorbimento nell'intervallo 2960-2800 cm⁻¹ dovuta allo *stretching* dei gruppi CH₂ e CH₃ e, in particolare, il picco a 2957 cm⁻¹ è attribuito alle vibrazioni di *stretching* dei gruppi metili presenti nella struttura del fenolo impedito;
- un picco a 1543 cm⁻¹ assegnato alle vibrazioni di *stretching* del gruppo C=O presente nella molecola di antiossidante in forma ionica e proveniente dallo *shift* del picco a 1707 cm⁻¹ relativo allo stesso gruppo presente nella molecola di stabilizzante in forma acida;
- variazioni nell'assorbimento nell'intervallo 1490-1290 cm⁻¹;

infine va evidenziata l'assenza del segnale relativo agli ioni NO₃⁻ a 1384 cm⁻¹.

Tutte le osservazioni confermano, come anticipato, che lo scambio ionico è stato effettuato con successo.

La caratterizzazione termogravimetrica effettuata sull'idrotalcite modificata ha permesso di quantificare al 26% circa il contenuto della parte organica presente nel campione. Come si può notare dalla figura 4-26, la curva termo-gravimetrica è caratterizzata da tre fasi di degradazione ben definite. La prima è correlata con la perdita di molecole di acqua adsorbita e intercalata. La seconda fase è attribuibile alla degradazione della molecola organica presente nell'interstrato, mentre la de-idrossilazione degli strati inorganici propri dell'idrotalcite è la causa della perdita di peso alle più alte temperature.

L'analisi differenziale della curva termo-gravimetrica ha fornito indicazioni riguardo la stabilità termica dello stabilizzante in forma ionica: la massima velocità di degradazione si registra a 235°C.

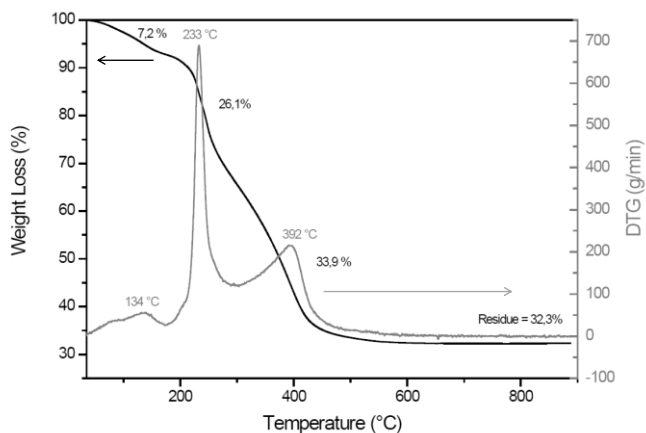


Figura 4-26. Curve termo-gravimetriche TGA-DTG per AO-LDH in flusso di aria

Sebbene il processo di idrolisi effettuato sull'antiossidante commerciale IRGANOX 1076 (temperatura di decomposizione di circa 368° C da scheda tecnica) ha portato ad un abbassamento della sua temperatura di decomposizione, l'analisi differenziale conferma che l'idrotalcite AO-LDH è stabile alle temperature utilizzate per la maggior parte dei materiali polimerici.

Il potere antiossidante della nanocarica AO-LDH è stato valutato utilizzando il metodo DPPH. Sono state preparate sospensioni a diverse concentrazioni di argilla ed è stata monitorata la diminuzione di assorbanza a 516 nm in funzione del tempo.

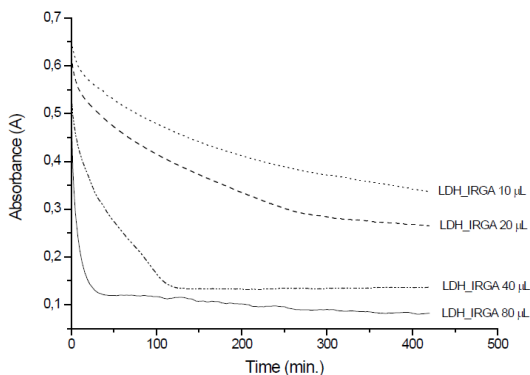


Figura 4-27. Assorbanza (516 nm) delle sospensioni di AO-LDH e DPPH in funzione del tempo

L'analisi delle curve ottenute (Fig.4-27) suggerisce che il valore dell'assorbanza decresce in due differenti modi nel tempo: all'inizio si ha un rapido decadimento e, dopo i primi minuti, la cinetica del processo rallenta soprattutto a concentrazioni di idrossido modificato maggiori. Probabilmente dapprima la reazione avviene con le molecole di antiossidanti più accessibili, successivamente necessita del tempo aggiuntivo affinché il radicale possa intercalare egli stesso all'interno delle lamelle o affinché la parte sua reattiva incontri efficacemente le funzionalità antiossidanti delle molecole AO.

Determinata la percentuale di DPPH rimasta allo stato stazionario, quest'ultima è stata diagrammata in funzione del rapporto molare delle concentrazioni AO / DPPH, dove la concentrazione di AO è stata stimata sulla base dell'ammontare della quantità organica presente nell'argilla AO-LDH valutata mediante analisi TGA. Il valore di concentrazione efficace (EC₅₀), determinato graficamente è EC₅₀=0.12.

Per confronto sono stati anche ricavati, secondo la stessa procedura, i valori di EC₅₀ per l'Irganox idrolizzato e per l'antiossidante commerciale butil-idrossitoluene (BHT) del tipo fenolo impedito: i valori ottenuti sono di 0.28 e 0.31 rispettivamente.

Sulla base dei dati trovati, si può concludere che AO-LDH ha un potere antiossidante maggiore della molecola dell' Irganox acido e di quella di BHT.

Nano-carica multifunzionale A.Fer-LDH

L'idrotalcite intercalata con le molecole di antiossidante di acido ferulico è stata ottenuta tramite reazione di scambio ionico utilizzando l'idrotalcite in forma nitrata come prodotto di partenza: lo ione nitrato abbandona gli spazi inter-lamellari scambiandosi con i ferulati, permettendo quindi l'intercalazione. Il conseguente aumento di distanza inter-lamellare è stato attestato attraverso analisi diffrattometrica. Sul campione, analogamente a quanto fatto con la nano-carica AO-LDH, sono state eseguite l'analisi spettroscopica e quella termo-gravimetrica.

Dal diffrattogramma del campione di A.Fer-LDH, riportato in figura 4-28, è stato ricavato che la distanza inter-lamellare è di 1.88nm. L'aumento di 1nm rispetto

al valore relativo alla LDH-NO₃ conferma che le molecole organiche sono state intercalate con successo. Il valore trovato, inoltre, suggerisce che gli anioni ferulati sono disposti nella regione interstrato come monostrato con gli assi principali della molecola perpendicolari agli strati lamellari [10].

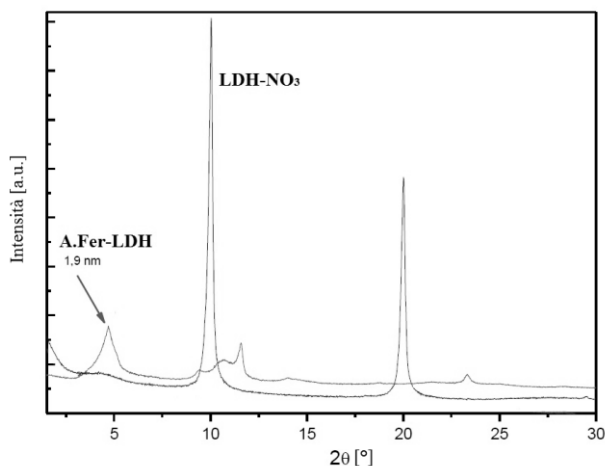


Figura 4-28. Diffrattogrammi di LDH-NO₃ e A.Fer-LDH

I risultati derivati dall'analisi spettroscopica confermano la presenza dell'antiossidante nella nanocarica A.Fer-LDH. A seguito del processo di intercalazione lo spettro FT-IR di LDH-NO₃, infatti, si modifica e mostra la comparsa dei tipici segnali di assorbimento imputabili alla struttura dell'acido ferulico (Fig.4-29). In particolare a 1510 e 1548 cm⁻¹ si trovano i segnali attribuiti allo stretching del gruppo C-O, a 1605 cm⁻¹ l'assorbanza è dovuta ai legami C=C presenti nell'anello aromatico e il picco a 1631 cm⁻¹ è relativo allo stretching dei gruppi C=O in forma complessata con metalli. Le vibrazioni di *bending* in piano dei legami O-H del fenolo non risentono dei legami ad idrogeno, a differenza delle vibrazioni fuori piano o di *stretching*, e i segnali di assorbanza si collocano nella regione 1150-1250 cm⁻¹. Nella regione compresa fra 2750-2960 cm⁻¹ inoltre, si possono intercettare due gobbe relative allo stretching dei legami CH. È infine opportuno notare che, il segnale relativo all'assorbimento nell'infrarosso dei gruppi OH che interagiscono direttamente con gli anioni NO₃⁻ scompare, e la banda di

assorbimento centrata a 3460 cm^{-1} mostra un singolo picco nello spettro di A.Fer-lhd a conferma che la reazione di scambio ionico è stata attuata con esito positivo [11].

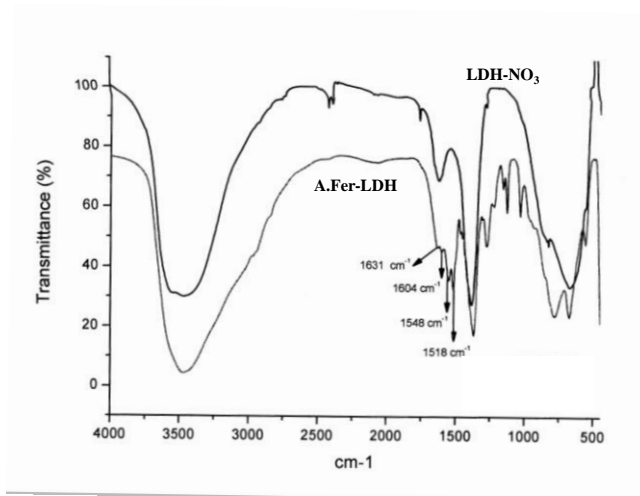


Figura 4-29.Spettri FT-IR di LDH-NO₃ e di A.Fer-LDH in KBr

Il contenuto organico stimato tramite analisi termogravimetrica (Fig.4-30) è del 7.5%.

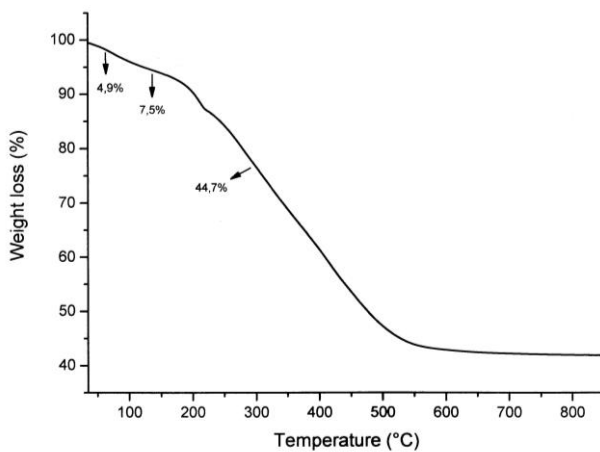


Figura 4-30. Termogramma di A.Fer-LDH (in aria)

Nano-carica multifunzionale Trolox-LDH

Lo spettro a raggi X cambia con la natura degli anioni intercalati fra gli strati dell'idrotalcite pertanto la diffrattometria a raggi X, ha permesso di accertare anche in questo caso che le molecole dell'antiossidante Trolox sono state intercalate nell'idrotalcite di partenza (LDH-NO₃) e di determinare la spaziatura tra gli strati.

I risultati delle analisi spettroscopiche FT-IR e delle prove termo-gravimetriche sono concordi nel confermare l'avvenuta intercalazione delle molecole Trolox all'interno delle lamelle.

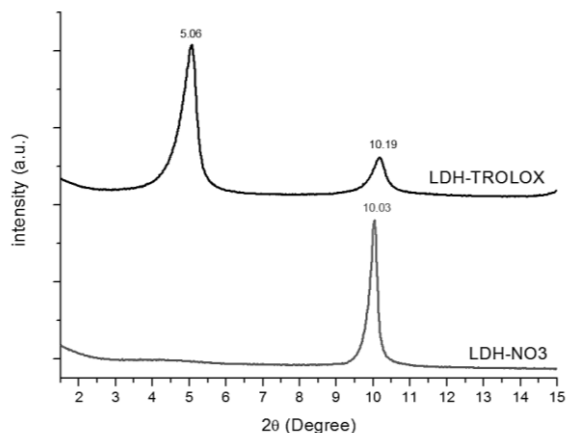


Figura 4-31. Diffratogrammi di LDH-NO₃ e Trolox-LDH

Dalla legge di Bragg si ricava che la distanza basale del campione Trolox-LDH è pari a 1.746 nm mentre quella di LDH-NO₃ è pari a 0.881 nm: lo *shift* del picco principale, in seguito alla reazione di scambio ionico, è dovuto al maggiore ingombro sterico degli anioni del trolox rispetto a quelli di NO₃ che spaziano le lamelle (Fig.4-31).

In figura 4-32 sono riportati gli spettri FT-IR dei campioni di Trolox-LDH e di LDH-NO₃ (in KBr). Nello spettro relativo all'idrotalcite modificata con le molecole di antiossidante, è possibile individuare un picco a 2980 cm⁻¹ attribuibile ai gruppi CH insaturi presenti nell'anello benzenico della molecola Trolox, un picco a 2930 cm⁻¹ relativo ai gruppi CH₂ saturi, una spalla a 2860 cm⁻¹ e un picco a 1459 cm⁻¹ relativi rispettivamente alle vibrazioni di *stretching* e *bending* delle frazioni

metileniche della molecola antiossidante, due picchi a 1196 e a 1048 cm^{-1} connessi, rispettivamente, allo stretching asimmetrico e simmetrico del legame C-O-C [12].

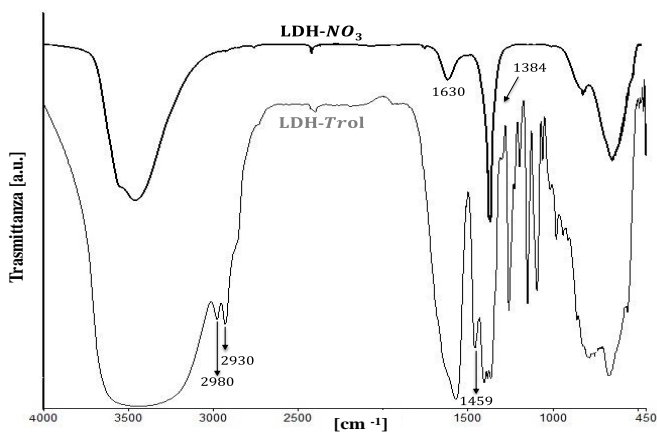


Figura 4-32. Spettri FT-IR di LDH-NO₃ e di Trolox-LDH in KBr

Il contenuto organico, stimato dal secondo step degradativo del campione di Trolox-LDH, è del 22,4% (Fig. 4-33); l'analisi differenziale della curva termogravimetrica mostra che la decomposizione in aria della molecola Trolox, all'interno delle gallerie inorganiche, raggiunge la massima velocità a 277 °C, pertanto la nanocarica è stabile alle temperatura di lavorazione in uso con la maggior parte dei materiali polimerici e la molecola trolox stessa si presta alla stabilizzazione in campo industriale.

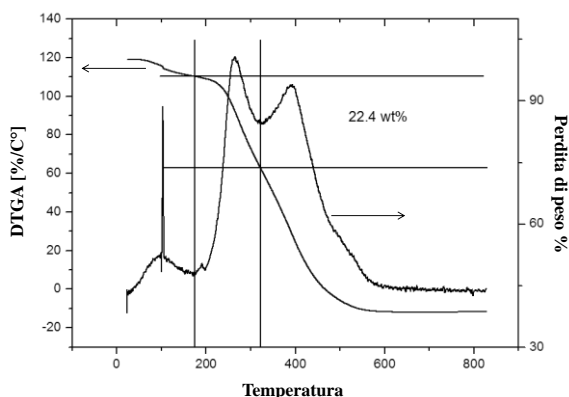


Figura 4-33. Curve termo-gravimetriche TGA-DTG per Trolox-LDH in flusso di aria

Nano-cariche multifunzionali HALS1-LDH e HALS2-LDH

Le nanocariche a base di argille a scambio anionico analizzate fino a questo momento, contengono tutte delle funzionalità antiossidanti che sono state intercalate nelle gallerie degli idrossidi. Verranno adesso caratterizzati gli idrossidi doppi lamellari modificati con gli stabilizzanti UV.

L'intercalazione delle molecole denominate qui HALS1 e HALS2, è in realtà un processo difficoltoso: la reazione di scambio ionica, condotta nelle modalità precedentemente descritte, non sembra essere andata a buon fine. Gli spettrogrammi risultanti dall'analisi a raggi X non mostrano spostamenti verso angoli più bassi del picco principale di diffrazione delle idrotalciti in entrambi i campioni analizzati ovvero HALS1-LDH e HALS2-LDH.

Il confronto fra gli spettri FT-IR relativi alla HALS1-LDH e HALS2-LDH con quello relativo alla LDH (Fig.4-34) suggerisce che le molecole stabilizzanti sono comunque presenti sebbene gli spettri mostrino il picco di assorbimento imputabile agli anioni NO_3^- a 1384 cm^{-1} . Una osservazione accurata del picco mostra, inoltre, uno sdoppiamento in entrambi gli spettri delle idrotalciti modificate e in particolare nello spettro relativo alla nanocarica HALS2-LDH: il nuovo picco di assorbimento a 1370 cm^{-1} è imputabile alla presenza di ioni carbonati. Si può ragionevolmente supporre che durante la fase di preparazione dei campioni ci sia stata una contaminazione di alcuni ioni carbonati provenienti dall'anidride carbonica atmosferica che hanno preso parte alla reazione di scambio ionico.

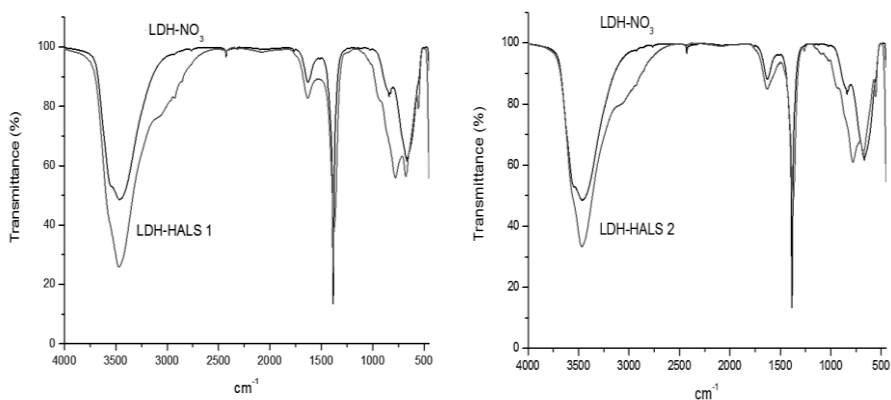


Figura 4-34. Spettri FT-IR di HALS1-LDH, HALS2-LDH e LDH- NO_3

I risultati derivanti dall'analisi termogravimetrica (Fig.4-35) mostrano che un contenuto organico, seppur modesto, è presente sia nella LDH-HALS1 che nella LDH-HALS2. Alla luce dei risultati ottenuti, pertanto, è possibile ipotizzare che le molecole di stabilizzante siano per lo più adsorbite sulla superficie della LDH piuttosto che intercalate.

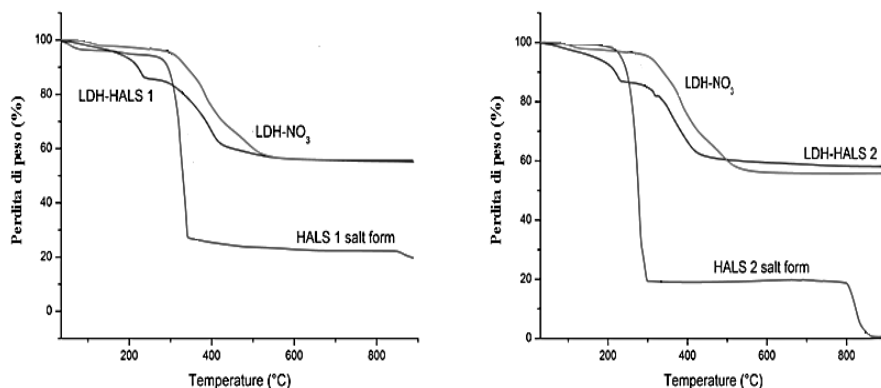


Figura 4-35. Termogrammi di HALS1-LDH, HALS2-LDH, LDH-NO₃ e degli stabilizzanti UV, HALS1 e HALS2, sotto forma di sali (in aria)

4.3. Conclusioni

Una nuova tipologia di nanocarica multifunzionale, a base di argille sia a scambio cationico che anionico, è stata prodotta e caratterizzata. Il nuovo tipo di nanocarica è un ibrido organico-inorganico che contiene delle funzionalità stabilizzanti e sarà in grado di svolgere più funzioni contemporaneamente. Le nanocariche prodotte possono essere, infatti, pensate come un'evoluzione del *filler* tradizionale: saranno esse stesse più stabili e potranno fungere da *carrier* per le molecole stabilizzanti che, di conseguenza, si distribuiranno meglio nella matrice ed eviteranno o ritarderanno la migrazione o la volatilizzazione.

I risultati hanno dimostrato che molecole di stabilizzanti sono state legate covalentemente a sali di alchil-ammonio a formare innovativi organo-modificatori [(ST)OM], inseriti a loro volta con successo all'interno degli strati di una

montmorillonite sodica: il nuovo tipo di nanocarica multifunzionale è stata denominata [(ST)OM-MMt].

Nel caso delle nanocariche a base di argille a scambio anionico, chiamate ST-LDH, gli anioni degli anti-ossidanti organici sono stati direttamente intercalati in idrossidi doppi lamellari; gli stabilizzanti UV sono, invece, semplicemente adsorbiti sulla superficie degli idrossidi.

Tutte le nanoparticelle ibride sintetizzate saranno utilizzate nella formulazione di bio-nanocompositi a base di poliammide 11 (PA11) e acido polilattico (PLA).

Bibliografia

- [1] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6: 1017–1022 (1994)
- [2] R.R. Tiwari, K.C. Khilar, U. Natarajan, *App. Clay Sci.*, 38: 203–208 (2008)
- [3] B.J. Saikia, G.Parthasarathy, *J. Mod. Phys.* : 206-210 (2010)
- [4] R. Scaffaro, M. Mistretta, F.P. La Mantia, A. Frache, *App. Clay Sci.*, 45: 185-193 (2009)
- [5] U. Costantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 107: 149–160 (2008)
- [6] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 31: 305- 311(1983)
- [7] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, 105: 1743-1749 (2001)
- [8] A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, L. Mafra, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635: 1470-1475 (2009)
- [9] S.P. Lonkar, A. Leuteritz, G. Heinrich, *RSC Advances*, 3: 1495-1501 (2013)
- [10] C. Rossi, A. Schoubben, M. Ricci, L. Perioli, V. Ambrogi, L. Latterini, G.G. Aloisi, A. Rossi, *Inter. J. Pharm.*, 295: 47–55 (2005)
- [11] S. Sebastian, N. Sundaraganesan, S. Manoharan, *Spectrochim. Acta*, 74: 312–323 (2009)
- [12] L. Gastaldi, E. Ugazio, S. Sapino, P. Iliade, I. Miletto and G. Berlier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14: 11318–11326 (2012)

5. Nanocompositi a base di poliammide 11

Le nanoparticelle ibride multifunzionali ((ST)OM-MMt e ST-LDH), ottenute secondo le modalità viste nel capitolo precedente, sono state incorporate in una matrice polimerica di Poliammide 11 (PA 11) tramite miscelazione allo stato fuso, al fine di ottenere nanocompositi stabili. La resistenza termo- e foto- ossidativa dei nanocompositi prodotti è stata valutata e confrontata con quella di naocompositi a base di PA11 contenenti le argille commerciali (OM-MMt, MMt ed LDH).

I nanoibridi prodotti sono in grado di rallentare i meccanismi di degradazione della matrice polimerica e di stabilizzare i nanocompositi del tipo polimero-argilla.

I risultati ottenuti mostrano come l'aver immobilizzato delle funzionalità stabilizzanti nella nanocarica migliora la stabilità del nanocomposito anche rispetto al caso in cui la stabilizzazione sia stata eseguita secondo l'approccio tradizionale che vede l'incorporazione delle molecole di stabilizzante durante la fase di produzione del nanocomposito stesso.

5.1. Parte sperimentale

Materiali utilizzati

- Poliammide 11, **PA11**, (densità 1,026g/ml a 25°C) prodotta da Sigma-Aldrich, chiamata anche commercialmente Nylon 11.

- Montmorillonite [**MMt**] naturale sodica, non organo-modificata NANOFIL 116® (CEC 116 meq/100g) prodotta da Southern Clay con densità 2.86g/cc e $d_{001} = 1.17\text{nm}$ (da risultati a Raggi X).

- Argilla commerciale organomodificata [**OM-MMt**] CLOISITE®30B, prodotta da Southern Clay con densità 1.98g/cc e $d_{001} = 1.85\text{nm}$ (da risultati a Raggi X). L'organo-modificatore all'interno delle lamelle è il sale di ammonio quaternario ETHOQUAD® O/12 PG.

-Argilla con antiossidante AO legato covalentemente all'organomodificatore [(**AO**)OM-MMt] prodotta sperimentalmente.

-Argilla con stabilizzante UV legato covalentemente all'organomodificatore, prodotta sperimentalmente [(UV)OM-MMt].

- Idrossido doppio lamellare del tipo idrotalcite MgAl (magnesio-alluminio) in forma carbonata (LDH), denominata PURAL MG63HT e prodotta da Sasol GmbH (Hamburg, Germany); l'argilla, a scambio anionico, non è organo-modificata e ha formula molecolare $Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(CO_3)_{0.17} \cdot 0.62H_2O$.

- Idrotalcite intercalata con antiossidante derivato dallo stabilizzante IRGANOX®1076 idrolizzato [AO-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Idrotalcite intercalata con antiossidante derivato dall'acido ferulico [A.Fer-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Idrotalcite intercalata con antiossidante derivato dalla molecola Trolox [Trolox-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Idrotalcite con stabilizzante UV del tipo ammina impedita (stabilizzante denominato precedentemente HALS1) adsorbito sulla superficie dell'idrossido [HALS1-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Idrotalcite con stabilizzante UV del tipo ammina impedita (stabilizzante denominato precedentemente HALS2) adsorbito sulla superficie dell'idrossido [HALS2-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Stabilizzante del tipo fenolo stericamente impedito, commercializzato da Ciba® Specialty Chemicals con il nome di IRGANOX® 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terzil-butil-4-idrossifenil)-propionato) (AO), con peso molecolare di 531 g/mol. L'antiossidante è stato aggiunto al sistema 'matrice fusa/OM-MMt', durante la fase produttiva così come previsto dall'approccio tradizionale per la stabilizzazione dei nanocompositi.

- Stabilizzante UV del tipo ammina impedita (HALS), Cyasorb® UV-3853 prodotto da Cytec® (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyll stearate), peso molecolare: 423.72 g/mol e formula chimica $C_{27}H_{53}NO_2$. Lo stabilizzante UV è stato aggiunto al sistema 'matrice fusa/OM-MMt' durante la fase produttiva così come previsto dall'approccio tradizionale per la stabilizzazione dei nanocompositi.

Preparazione dei nanocompositi a base di PA11

I nanocompositi sono stati preparati tramite intercalazione allo stato fuso in un miscelatore-estrusore bivate da laboratorio Haake Minilab Rheomex CTW5 equipaggiato con viti corotanti. Le nanocariche sono state inserite nella matrice fusa, dopo due minuti di lavorazione, ad una concentrazione del 5% in peso. Tutti i nanocompositi sono stati lavorati a 210°C per 5 minuti a 100 rpm.

Analogo trattamento ha subito la matrice polimerica pura.

Prima dell'utilizzo la matrice è stata essiccata sotto-vuoto per un'intera notte a 90°C.

Sono stati inoltre preparati e caratterizzati dei nanocompositi contenenti sia la OM-MMT commerciale che molecole di stabilizzante libere (aggiunte alla matrice polimerica fusa unitamente con l'argilla organo-modificata commerciale) per avere un confronto diretto con i nanocompositi contenenti le argille organo-modificate, in cui gli stabilizzanti sono legati covalentemente all' OM. I due sistemi preparati sono stati denominati PA11_OM-MMT/AO e PA11_OM-MMt/UV e contengono rispettivamente l'anti-ossidante Irganox 1076 e lo stabilizzante UV Cyasorb UV-3853 all'1 % in peso.

Caratterizzazione:

- Microscopia Elettronica a Scansione: le analisi morfologiche **SEM** sono state effettuate, utilizzando un microscopio Philips (Netherlands) ESEM XL30, su campioni fratturati criogenicamente. La superficie di frattura è stata resa conduttiva a seguito di un processo di ricoprimento con oro atomico.

- Microscopia Elettronica a Trasmissione: le analisi morfologiche **TEM** sono state eseguite con un microscopio (HR-TEM) JEOL JEM-2100 su sezioni ultrasottili (70 nm) ottenute a seguito di taglio a bassa temperatura (circa -110 a -120 ° C) con un ultra-microtomo LEICA dotato di una lama di diamante. L'analisi ha permesso di valutare accuratamente il grado di dispersione delle nanocariche.

- Diffrazione a **raggi X**: gli spettri di diffrazione sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Siemens Krystalloflex 810 (Germany) utilizzato in riflessione ($\lambda = 0,1542$ nm). La velocità di scansione utilizzata per collezionare gli

spettri nell'intervallo 2-30° è di 0.1°/min. Dall'analisi sono state tratte informazioni sulla morfologia dei nanocompositi ottenuti e sull'entità della dispersione delle lamelle di argilla all'interno della matrice polimerica.

- **Reologia:** le prove reologiche sono state eseguite utilizzando un reometro a piatti piani e paralleli ARES G2. La viscosità complessa (η^*), il modulo conservativo (G') e dissipativo (G'') sono stati misurati in funzione della frequenza (da $\omega = 10^{-1}$ a 10^2 rad / s) a $T = 200$ ° C. La deformazione massima imposta è $\gamma = 5\%$, valore sufficientemente basso da assicurare che il campione sia in regime viscoelastico lineare.

- **Calorimetria a scansione differenziale:** la caratterizzazione termica è stata effettuata mediante un calorimetro Perkin-Elmer **DSC7**. Sono state effettuate due scansioni: la prima allo scopo di cancellare la storia termica dei campioni, la seconda è stata effettuata ad una velocità di riscaldamento di 5°C al minuto.

- **Spettroscopia FT-IR:** la caratterizzazione spettroscopica è stata eseguita con un'apparecchiatura FT-IR 2000 della Perkin-Elmer. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} e con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Le misure sono state mediate su tre campioni con un errore sperimentale massimo calcolato (deviazione standard relativa) di circa il 5% .

- La termo-ossidazione della matrice pura e dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 170°C su film sottili, con spessori di circa 100 μm ; l'andamento della degradazione dei nanocompositi è stato seguito attraverso analisi di spettroscopia FT-IR.

- La foto-ossidazione della matrice pura e dei nanocompositi è stata effettuata in una camera QU-V (The Q-Panel Company) fornita di otto lampade UV-B ($\lambda = 313\text{nm}$). I campioni sotto forma di film spessi circa 100 μm sono stati sottoposti a cicli alternati di irraggiamento (durata di 8h e $T = 55$ °C) e di condensazione (durata di 4 ore e $T = 45$ °C). Sui film è stata effettuata la caratterizzazione spettroscopica tramite FT-IR in funzione del tempo di foto-ossidazione.

5.2. Risultati e Discussione

Le caratterizzazioni derivanti dall'analisi morfologica, calorimetrica e reologica saranno analizzate dapprima per la matrice pura e per i sistemi contenenti le nanocariche a base di argille a scambio cationico; nel paragrafo successivo verranno presentati e discussi i risultati ottenuti per i nanocompositi contenenti le nano-argille a scambio anionico. Infine verrà analizzato la resistenza termo- e foto- ossidativa della matrice pura e dei nanocompositi contenenti rispettivamente gli stabilizzanti del tipo anti-ossidante e UV stabilizzante.

5.2.1. Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio cationico

La morfologia ottenuta a seguito del processo di miscelazione allo stato fuso per la matrice pura e per i nanocompositi contenenti le argille a scambio cationico è stata esaminata mediante diffrattometria a raggi X, analisi SEM e TEM.

Il diffrattogramma (Fig. 5-1) del nanocomposito PA11_MMt mostra un picco di diffrazione a circa $2\theta = 7.50^\circ$ probabilmente dovuto alla presenza di lamelle di montmorillonite sodica non intercalate con il polimero che, quindi, conservano una certa regolarità strutturale a corto raggio (con spaziature fra i piani cristallografici di ordine nanometrico).

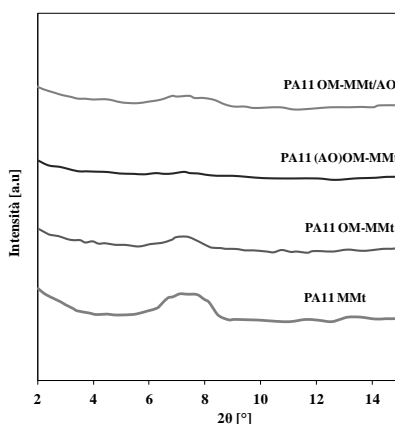


Figura 5-1. Diffrattogramma della matrice pura e dei nanocompositi PA11_MMt, PA11_OM-MMt, PA11_(AO)OM-MMt e PA11_OM-MMt/AO

Tutti i diffrattogrammi relativi ai sistemi contenenti le argille organo-modificate mostrati in figura 5-1 non presentano picchi di diffrazione imputabili alle argille; i picchi centrati a $2\theta = 7.20^\circ$ sono da attribuirsi alla porzione cristallina (fase α) della matrice [1,2]. In figura 5-2 sono riportati i diffrattogrammi relativi ai nanocompositi PA11_OM-MMt/UV e PA11_(UV)OM-MMt: anche in questi casi il picco di diffrazione in questione, cade sempre alla stessa posizione $2\theta = 7.2^\circ$. È pertanto ragionevole pensare che questo picco di diffrazione sia appunto dovuto alla fase cristallina della matrice stessa.

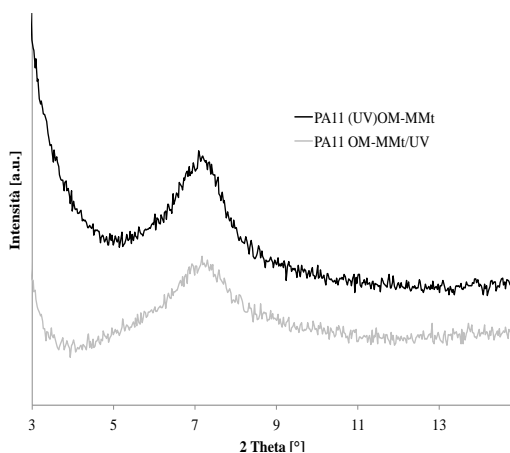
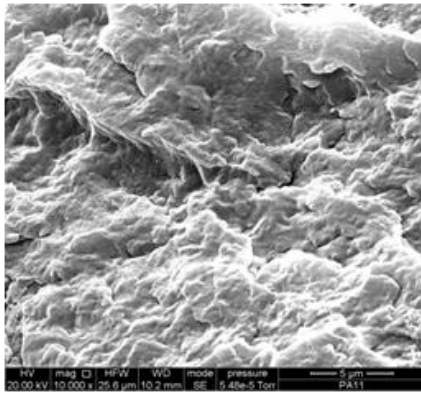


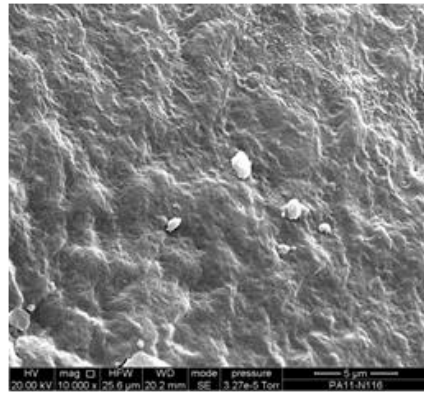
Figura 5-2. Diffrattogramma dei nanocompositi PA11_(UV)OM-MMt e PA11_OM-MMt/UV

In definitiva, le analisi eseguite suggeriscono che i nanocompositi caricati con le argille organo-modificate sono a morfologia intercalata o esfoliata. La scomparsa dei picchi di diffrazione, infatti, non implica una totale esfoliazione del polimero: in molti casi possono essere ottenuti sistemi a grado di esfoliazione parziale, contenenti domini in cui il polimero è intercalato nella nanocarica.

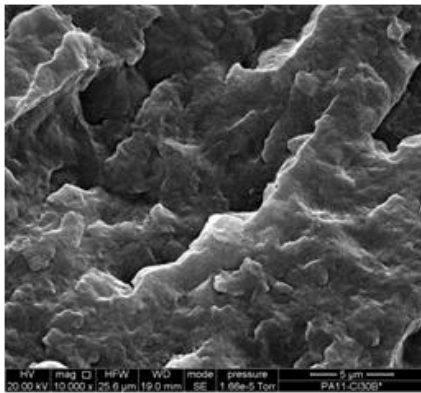
Per una valutazione più accurata della morfologia ottenuta e, al fine di ottenere informazioni relative alla distribuzione spaziale del silicato, nella matrice polimerica sono state effettuate le indagini SEM e TEM.



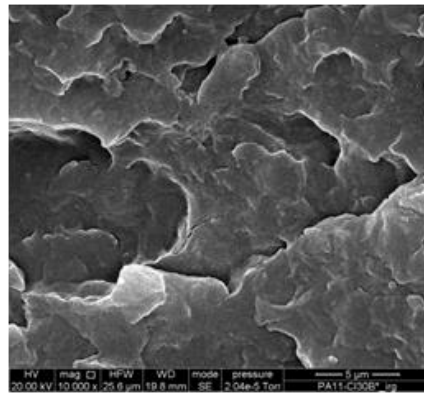
PA11



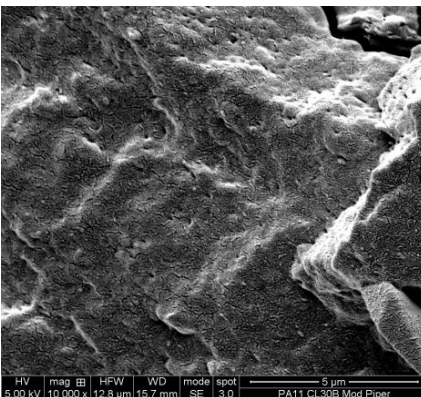
PA11 MMt



PA11 OM-MMt



PA11 (AO)OM-MMt



PA11 (UV)OM-MMt

Figura 5-3. Micrografie SEM della matrice pura e dei nanocompositi

Le osservazioni morfologiche riportate in figura 5-3 suggeriscono, in accordo con le analisi XRD, una distribuzione uniforme ed omogenea delle montmorilloniti organo-modificate all'interno della matrice polimerica.

La morfologia dei nanocompositi PA11_OM -MMT/AO e PA11_OM-MMt/UV (micrografie qui non riportate) non cambia rispetto a quella del nanocomposito PA11_OM-MMt: l'aggiunta degli stabilizzanti liberi infatti, non apporta significative modifiche.

Nel caso del nanocomposito PA11_MMt si nota invece la presenza di aggregati di argilla di dimensioni micrometriche.

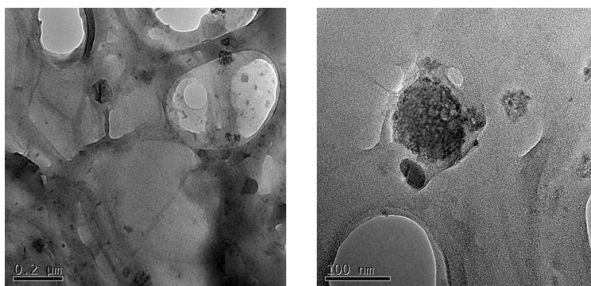
Una conferma di quanto già evidenziato dalle analisi XRD e SEM arriva dalla microscopia elettronica a trasmissione.

Dall'analisi delle micrografie TEM (Fig 5-4) si evince che l'entità della dispersione del silicato MMt è povera: sono visibili agglomerati grossolani non intercalati e l'assenza di un'interfaccia di contatto polimero/argilla.

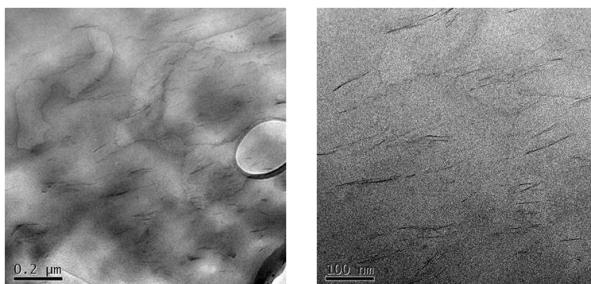
Nei nanocompositi contenenti le nanocariche del tipo (ST)OM-MMt, ovvero nei campioni PA11_(AO)OM-MMt e PA11_(UV)OM-MMt, gli strati del silicato sono più uniformemente dispersi rispetto a quelli contenenti le OM-MMt commerciali. La maggiore distanza interlamellare delle nanoargille, dovuta alla presenza delle molecole di stabilizzante, risulta in una intercalazione delle macromolecole polimeriche tra le lamelle più facilitata.

Le proprietà calorimetriche sono state valutate tramite calorimetria a scansione differenziale, DSC, al fine di valutare l'influenza della presenza delle nanocariche sul grado di cristallinità della matrice polimerica. Come noto, infatti, la velocità di degradazione dipende anche dal grado di cristallinità e nello specifico, un polimero con elevato grado di cristallinità, degrada più lentamente dello stesso polimero amorfo.

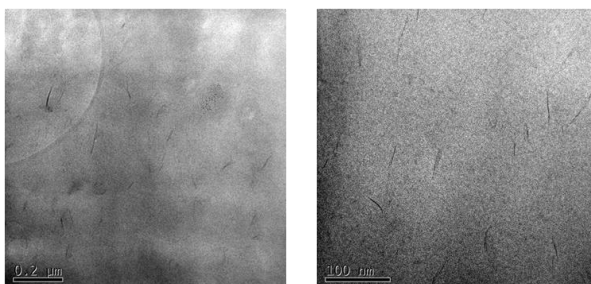
In tabella 5-1 sono riportati i valori della temperatura di fusione, T_f [°C], ed dell'entalpia di fusione corretti per la presenza delle nanocariche $\Delta H_{\text{corretto}}$ [J/g] ($\Delta H_{\text{corretto}} = \Delta H * 95\%$), valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per la matrice e per i nanocompositi investigati.



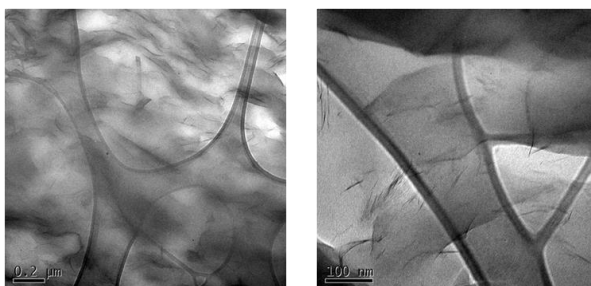
PA11 MMt



PA11 OM-MMt



PA11 (AO)OM-MMt



PA11 (UV)OM-MMt

Figura 5-4. Micrografie TEM della matrice pura e dei nanocompositi

Campione	T_f [°C]	$\Delta H_{\text{corretto}}$ [J/g]
PA11	186.4	41.4
PA11 MMt	186.1	37
PA11 OM-MMt	186.8	35.6
PA11 (AO)OM-MMt	187	35
PA11 OM-MMt/AO	186.1	39
PA11 (UV)OM-MMt	187	39
PA11 OM-MMt/UV	186.5	37.8

Tabella 5-1. Temperatura di fusione, T_f [°C], ed entalpia di fusione, ΔH [J/g], valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per la matrice e per i nanocompositi investigati

I risultati ottenuti dall'analisi calorimetrica rivelano che la presenza delle diverse argille non influenza significativamente la temperatura di fusione, ma porta ad una leggera diminuzione dell'entalpia di fusione.

La matrice pura PA11 mostra un picco di fusione principale a 186.4 °C associato alla forma α -cristallina, che rappresenta la fase cristallina stabile.

Nei termogrammi relativi ai nanocompositi è visibile (Fig 5-5) una piccola spalla a circa 180 °C imputabile all'esistenza di una fase cristallina γ a diversa morfologia, o a cristalli formatisi con spessore minore, a causa dell'eterogeneità del fronte di crescita del cristallo che blocca il loro sviluppo [3,4].

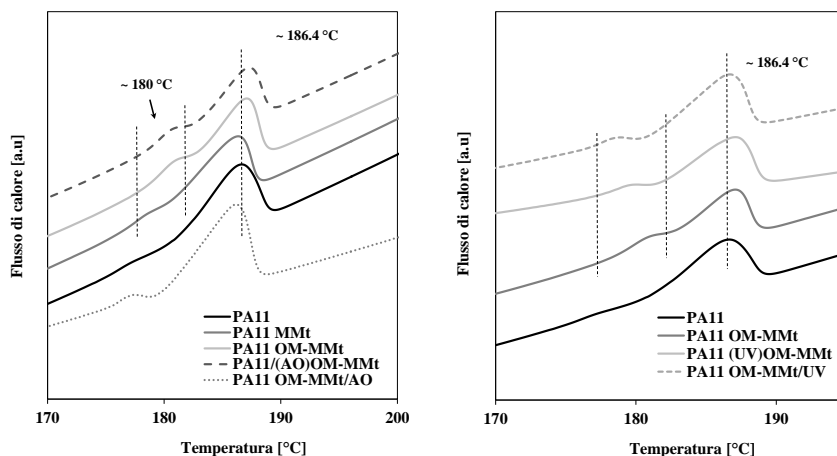


Figura 5-5 Termogrammi della matrice pura e dei nanocompositi investigati

Le nanocariche potrebbero, quindi, far nucleare e stabilizzare la fase metastabile γ e portare ad una struttura cristallina del tipo "shish-kebab" in cui la struttura

"shish" è formata principalmente dalla forma cristallina γ , mentre quella "kebab" è dovuta alla forma α -cristallina [5]. In ogni caso la presenza delle nanocariche potrebbe ostacolare il moto delle catene polimeriche e quindi la crescita degli sferuliti, portando alla formazione di cristalli più piccoli, con più difetti che, quindi, fondono a temperature inferiori [4].

Si può dunque concludere che le nanocariche sono comunque responsabili di un cambiamento della morfologia cristallina rispetto al caso della sola matrice polimerica pura.

Sono state analizzate le proprietà reologiche, essendo queste molto sensibili all'architettura macromolecolare e quindi utili nella comprensione di eventuali fenomeni degradativi avvenuti durante lo stadio di preparazione dei nanocompositi. Le curve di viscosità complesse in funzione della frequenza per la matrice pura e i nanocompositi sono riportate nella Figura 5-6.

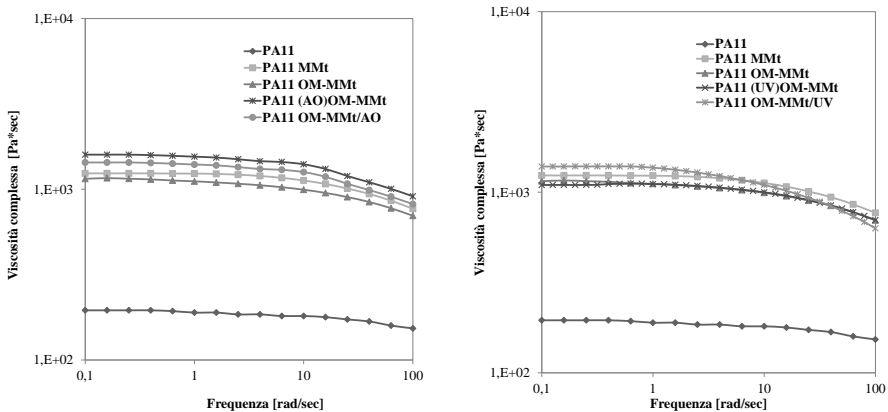


Figura 5-6. Curve di viscosità complessa per la matrice pura e i nanocompositi

Si nota innanzitutto che la matrice pura mostra un comportamento Newtoniano in quasi tutto l'intervallo di frequenze indagato mentre i nanocompositi, ad elevati valori di frequenze, presentano uno *shear thinning* maggiore. Inoltre i valori di viscosità relativi a tutti i nanocompositi sono significativamente più elevati rispetto a quelli mostrati dalla matrice pura in tutto l'intervallo di frequenze indagato, per via dell'effetto *filler* esercitato dalle nanoparticelle.

Per i nanocompositi PA11_OM-MMt e PA11_(UV)OM-MMt si registrano valori di viscosità inferiori rispetto a quelli del nanocomposito PA11_MMT; ciò può essere spiegato considerando che in fase di lavorazione l'organo-modificatore si degrada termicamente a seguito della reazione di eliminazione di Hoffman [6,7]. La degradazione dello ione ammonio prima e della matrice polimerica dopo, portano ad una diminuzione dei valori di viscosità. I nanocompositi contenenti gli antiossidanti risultano più stabilizzati e i valori di viscosità relativi ai nanocompositi PA11_(AO)OM-MMt e PA11_OM-MMt/AO sono maggiori rispetto a quelli del nanocomposito PA11_OM-MMt.

Va osservato, inoltre, che la presenza delle molecole di stabilizzanti libere può facilitare la destrutturazione del fuso polimerico ad alte frequenze. I sistemi PA11_OM-MMt/AO e PA11_OM-MMt/UV, infatti, mostrano uno *shear thinning* più accentuato rispetto a tutti gli altri campioni investigati, e valori di viscosità comparabili fra loro. La differenza nei valori di viscosità registrata è imputabile alla diversa entità di degradazione che i campioni subiscono; in altri termini, nel caso del nanocomposito contenente l'antiossidante libero, i valori più elevati di viscosità rispetto al nanocomposito PA11_OM-MMt/UV sono proprio da attribuirsi all'azione stabilizzante esercitata dall'antiossidante, sia in fase di lavorazione che durante il corso della prova reologica stessa.

I valori di viscosità del nanocomposito PA11_(AO)OM-MMt sono superiori rispetto a tutti quelli degli altri sistemi investigati. Ciò può essere in parte relazionato alla migliore dispersione della nano carica rispetto a tutti gli altri sistemi, come si evince dalle analisi morfologiche e in particolare dalle osservazioni TEM. Non si può escludere, allo stesso tempo, che l'aver immobilizzato l'antiossidante nell'organo-modificatore ha apportato benefici alla stabilità del nanocomposito, prevenendo eventuali fenomeni degradativi subiti dalla matrice sia in fase di lavorazione che durante lo svolgimento della prova stessa. Nel nanocomposito in esame l'antiossidante agirebbe localmente all'interfaccia tra gli strati di silicato inorganici e le macromolecole polimeriche organiche. Inoltre, vi è anche la possibilità che, a seguito della reazione di eliminazione di Hoffman, vengano

rilasciati sottoprodotti con proprietà antiossidanti che sono in gradi di stabilizzare il sistema.

5.2.2. Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio anionico

La morfologia della matrice pura e dei nanocompositi contenenti le argille a scambio anionico è stata esaminata mediante microscopia SEM e diffrattometria a raggi X. Nelle figura 5-7 e 5-8 sono riportate le micrografie SEM dei nanocompositi investigati. L'osservazione delle immagini suggerisce che la dispersione e la distribuzione delle nanocariche è uniforme in tutti i nanocompositi ottenuti per intercalazione allo stato fuso. Sembra quindi, che la tecnologia di lavorazione utilizzata nella formulazione dei nanocompositi risulti efficace nell'ottenimento di una dispersione uniforme delle nanoparticelle all'interno della matrice polimerica anche nel caso in cui queste non siano organo-modificate.

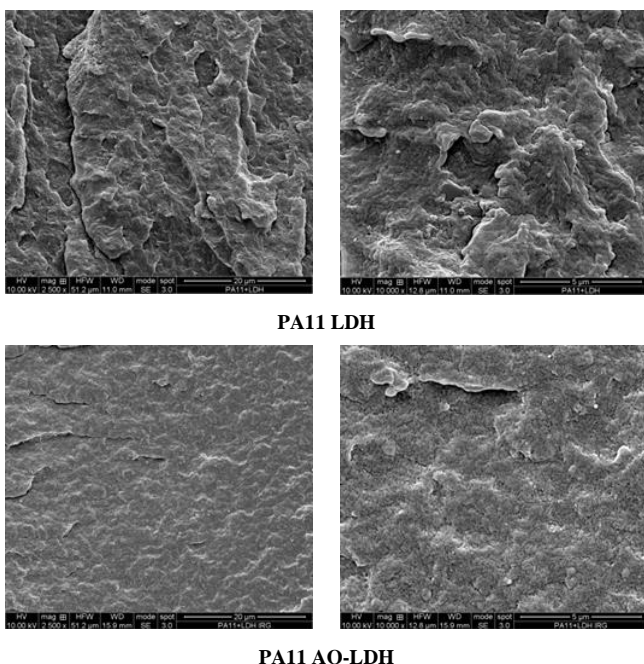
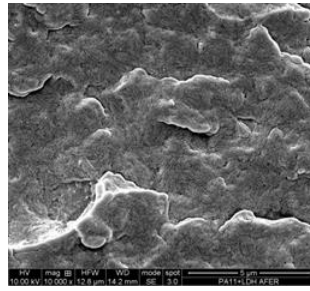
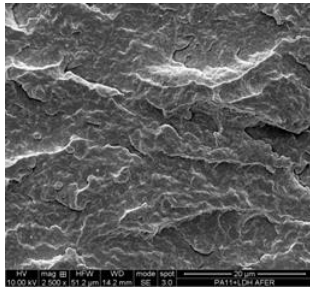
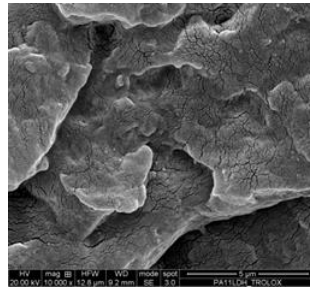
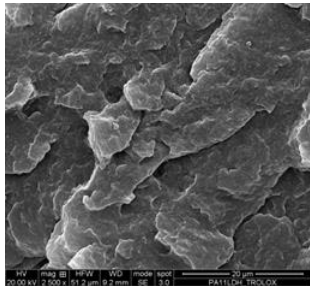


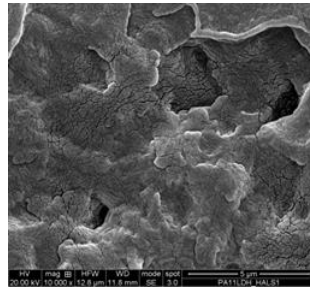
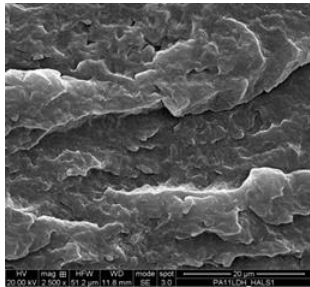
Figura 5-7. Micrografie SEM dei nanocompositi PA11_LDH e PA11_AO-LDH



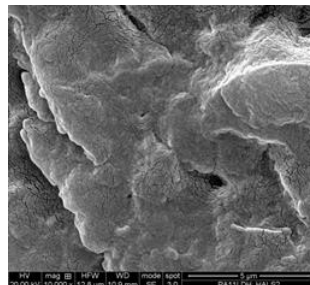
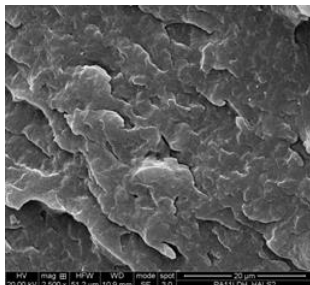
PA11 A.Fer-LDH



PA11 Trolox-LDH



PA11 HALS1-LDH



PA11 HALS2-LDH

Figura 5-8. Micrografie SEM dei nanocompositi PA11_AFer-LDH, PA11_Trolox-LDH, PA11_HALS1-LDH e PA11_HALS2-LDH

Va comunque detto che la sola analisi SEM non permette di determinare univocamente il tipo di morfologia ottenuta.

Informazioni complementari sulla morfologia dei nanocompositi in esame derivano dall'analisi XRD e la figura 5-9 mostra i relativi spettrogrammi.

In tutti gli spettri XRD dei campioni esaminati è chiaramente visibile il picco di diffrazione a $2\theta = 7.20^\circ$ attribuito alla porzione α -cristallina della matrice [1,2].

Il picco a $2\theta = 11.7^\circ$, come visto nel capitolo precedente, è il picco di diffrazione principale dell'idrotalcite in forma carbonata e lo si ritrova in quasi tutti gli spettri dei nanocompositi studiati per via della presenza, nei nanocompositi stessi, di qualche residuo di LDH in forma carbonata non scambiata con gli ioni nitrati o comunque carbonatasi durante le fasi di preparazione del campione. Il picco in questione comunque, si presenta più spanciato rispetto al caso dello spettro relativo alla LDH-CO₃ dove appare stretto e simmetrico (vedi figura 4-22), indice del fatto che si è creato un certo grado di disordine nella struttura del solido lamellare sicuramente a causa della presenza delle catene polimeriche. Nei nanocompositi PA11_LDH e PA11_HALS2-LDH il picco risulta particolarmente evidente, pertanto, si può supporre che siano presenti lamelle di idrotalcite non intercalate con le macromolecole della PA11.

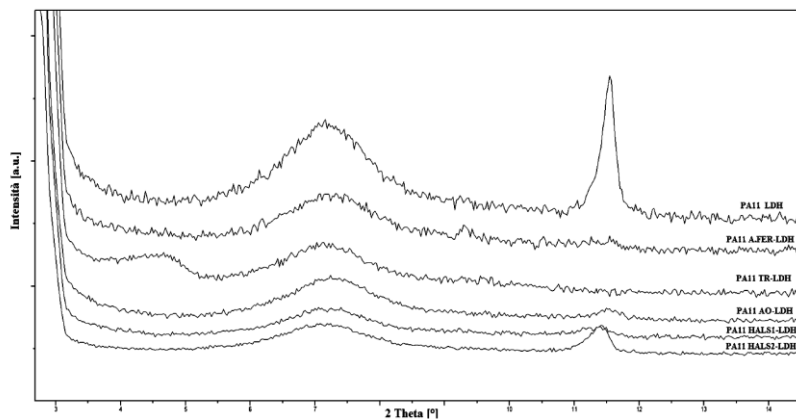


Figura 5-9. Diffattogramma della matrice pura e dei nanocompositi con le argille a scambio anionico

Il diffrattogramma del nanocomposito PA11_Trolox-LDH mostra il picco caratteristico, seppur allargato, dell'idrotalcite modificata ($2\theta = 5^\circ$) ad indicare la presenza di domini di argilla intercalata con l'antiossidante ma non con la matrice.

Le caratterizzazioni effettuate mediante micrografia SEM unitamente con quelle effettuate mediante diffrattometria a raggi X suggeriscono quindi, che la morfologia ottenuta per i nanocompositi caricati con le idrotalciti modificate è esfoliata-intercalata, del resto un'esfoliazione completa è difficile da ottenere con percentuali di carica del 5%.

Le curve di viscosità complesse in funzione della frequenza per la matrice pura e per i nanocompositi sono riportate nella Figura 5-10.

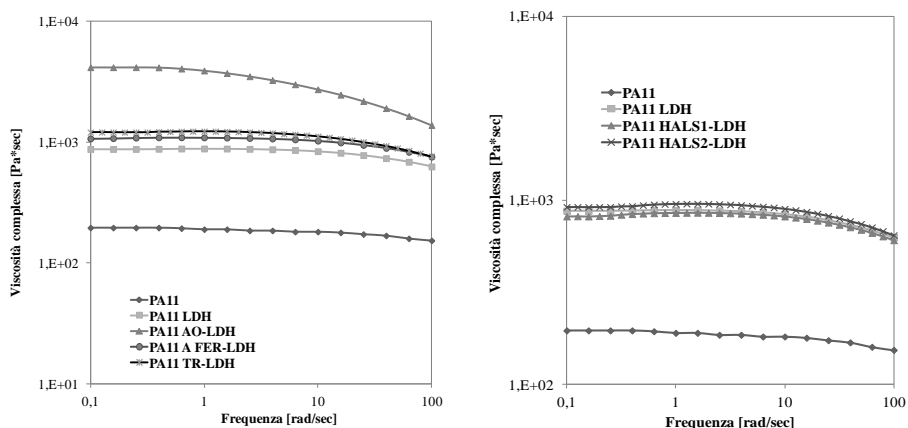


Figura 5-10. Curve di viscosità complessa per la matrice pura e i nanocompositi

Le conclusioni derivanti dall'analisi reologica sono analoghe a quelle ricavate per i nanocompositi contenenti le argille a scambio cationico.

Innanzitutto, i valori di viscosità complessa per tutti i nanocompositi sono più elevati rispetto a quelli della matrice pura a causa dell'effetto filler e per via dell'effetto di confinamento delle catene polimeriche all'interno degli strati dell'idrotalcite. Come noto, il valore della viscosità dei polimeri confinati è maggiore rispetto a quello delle catene polimeriche nel *bulk*: si crea, infatti, una sorta di strato idrodinamico immobilizzato vicino alla parete delle lamelle, che ha

uno spessore dello stesso ordine di grandezza del raggio di girazione delle catene polimeriche [8].

I nanocompositi in cui sono presenti gli stabilizzanti UV mostrano valori di viscosità comparabili con quelli del nanocomposito PA11_LDH e inferiori a quelli dei nanocompositi contenenti gli antiossidanti. Anche in questo caso, la ragione della rilevazione dei valori di viscosità maggiori è da attribuirsi alla presenza degli antiossidanti. Come già detto, le molecole sono in grado di proteggere dai fenomeni degradativi subiti dal materiale durante la lavorazione o durante il corso della prova reologica stessa.

Il nanocomposito PA11 AO-LDH mostra uno *shear thinning* e valori di viscosità superiori rispetto a tutti gli altri sistemi investigati. Si può supporre che la dispersione della nanocarica sia migliore che negli altri nanocompositi, poichè la nanocarica AO-LDH è quella che presenta la maggiore spaziatura interstrato e quindi è la nanocarica in cui risulta più agevole l'intercalazione delle catene polimeriche; non si può escludere, tuttavia, che l'antiossidante in questione sia il più efficace, fra quelli presi in esame, nella stabilizzazione termo-ossidativa del nanocomposito.

Per quanto riguarda le proprietà calorimetriche valutate tramite analisi DSC, dai risultati ottenuti si evince che la presenza delle diverse nanocariche non porta a variazioni significative della temperatura e dell'entalpia di fusione (vedi tabella 5.2).

Campione	T _f [°C]	ΔH _{corretto} [J/g]
PA11	186,4	41,4
PA11 LDH	186,7	40,8
PA11 AO-LDH	187,1	41
PA11 A.FER-LDH	186,7	40,7
PA11 TROL-LDH	187	39
PA11 HALS1-LDH	186,8	39,4
PA11 HALS2-LDH	186,8	40,7

Tabella 5-2 Temperatura di fusione, T_f [°C], ed entalpia di fusione ΔH_{corretto} [J/g] (valore corretto per la presenza delle nanocariche ΔH_{corretto} = ΔH*95%), valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per la matrice e per i nanocompositi investigati

I termogrammi dei nanocompositi presentano una piccola spalla a circa 180 °C (Fig 5-11), similmente a quanto visto nel caso in cui le nanocariche sono i silicati a scambio cationico. Come detto precedentemente, ciò può essere attribuibile o ad una fase cristallina γ o a cristalli di minore spessore.

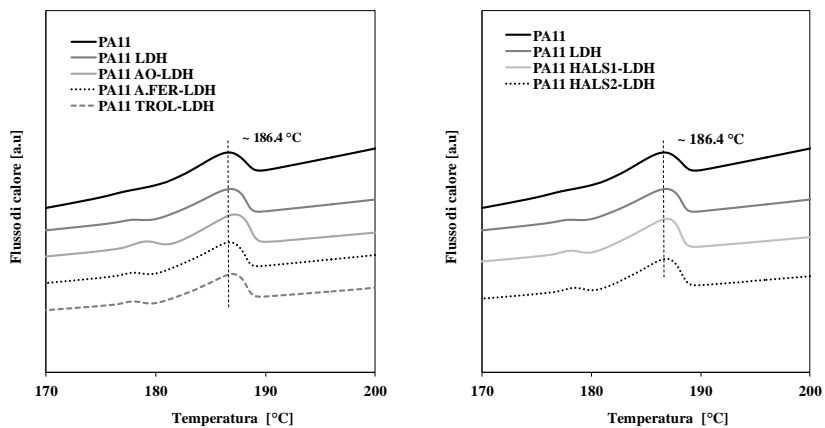


Figura 5-11. Termogrammi della matrice pura e dei nanocompositi investigati

5.2.3. Termo-ossidazione dei nanocompositi

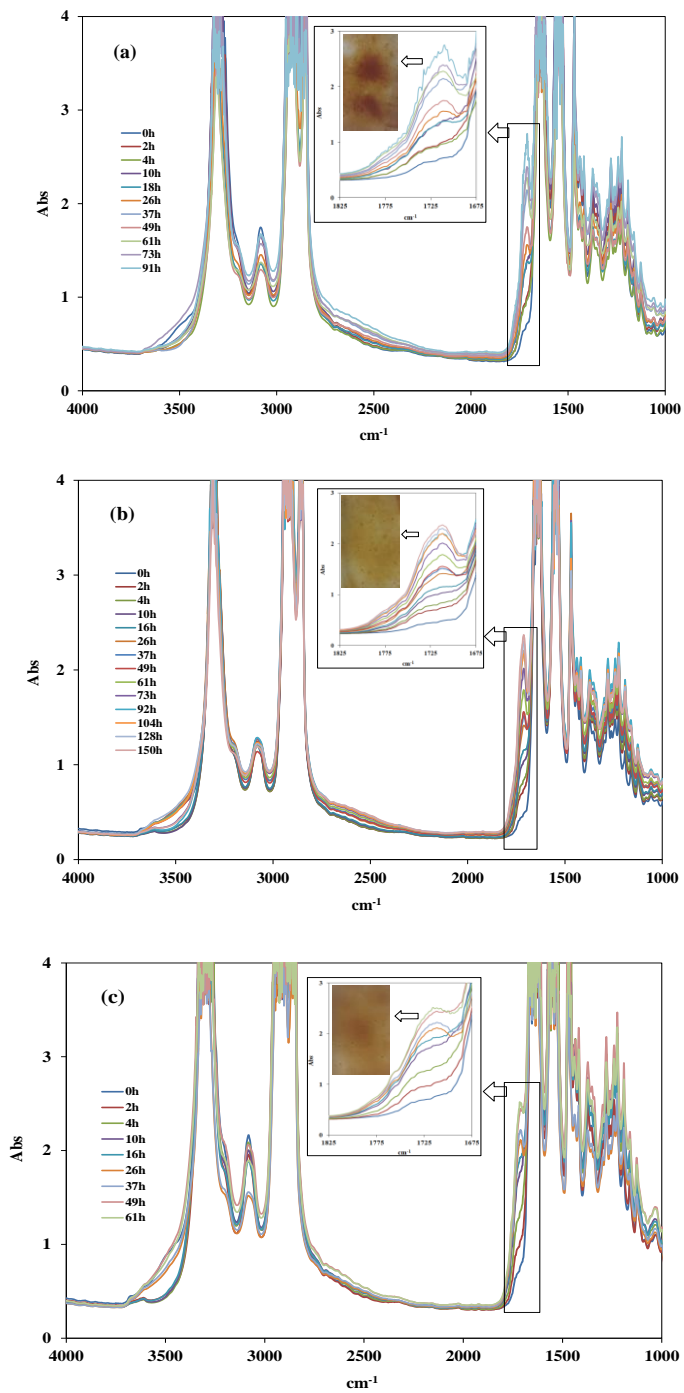
Il comportamento termo-ossidativo della PA11 e dei nanocompositi è stato valutato in seguito ad un processo di invecchiamento accelerato al fine di verificare che le nanoparticelle ibride prodotte siano capaci, una volta disperse all'interno della matrice polimerica, di esplicare un'azione protettiva contro la termo-ossidazione nei confronti della matrice stessa. In particolare sono stati studiati i sistemi contenenti gli anti-ossidanti (PA11_(AO)OM-MMt, PA11_OM-MMt/AO, PA11_AO-LDH, PA11_A.Fer-LDH, PA11_Trolox-LDH) e sono stati comparati con i sistemi non stabilizzati (PA11, PA11-MMt, PA11_OM-MMt, PA11_LDH).

La matrice pura e i nanocompositi formulati, sotto forma di film spessi 100 μm , sono stati posti all'interno di una stufa ventilata ad una temperatura di 170°C. I fenomeni ossidativi sono stati studiati in fase solida perché sono i più rappresentativi per simulare l'invecchiamento naturale mentre, lo spessore dei film dei campioni è tale da garantire che non vi sia una ossidazione in condizioni di controllo diffusivo.

Sui film è stata effettuata la caratterizzazione spettroscopica tramite FT-IR in funzione del tempo di termo-ossidazione. È noto che la degradazione termo-ossidativa della matrice è un meccanismo a catena radicalica principalmente propagato per estrazione dell'idrogeno α -N-metilenico che porta alla formazione di specie ossidate quali idroperossidi, alcoli, acidi carbossilici, immidi ed aldeidi [9-10]. La valutazione della stabilità termo-ossidativa dei nanocompositi formulati può essere seguita, quindi, monitorando negli spettri FT-IR la banda di assorbimento relativa ai gruppi carbossilici. In particolare si è scelto di seguire, durante il processo termo-ossidativo, l'andamento del picco a 1711 cm^{-1} tipico degli acidi carbossilici.

Dapprima verranno discussi e analizzati i risultati ottenuti per i nanocompositi contenenti le argille a scambio cationico e successivamente quelli relativi ai sistemi con le argille a scambio anionico.

In Figura 5-12 sono riportati gli spettri FT-IR a diversi tempi di esposizione e le immagini relative ai campioni termo-ossidati, al tempo massimo investigato, per la matrice pura e per i nanocompositi con i diversi tipi di silicati studiati.



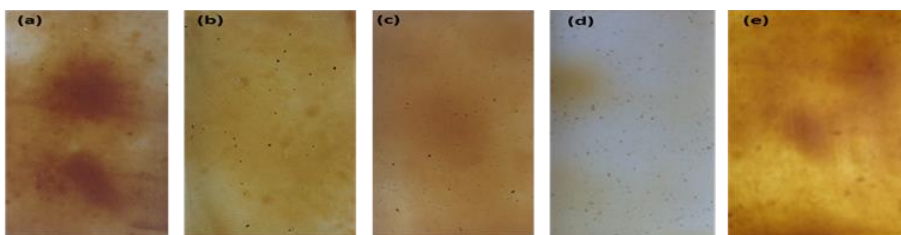
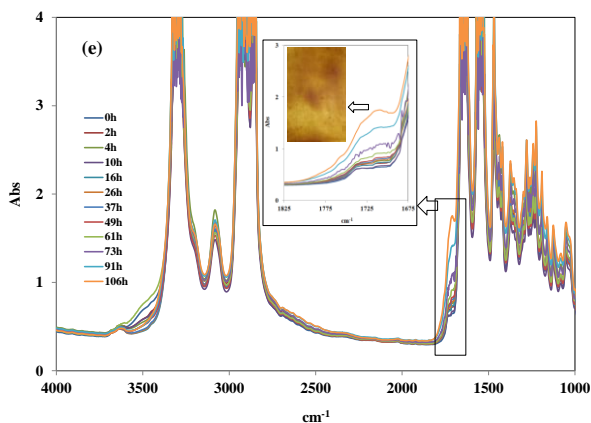
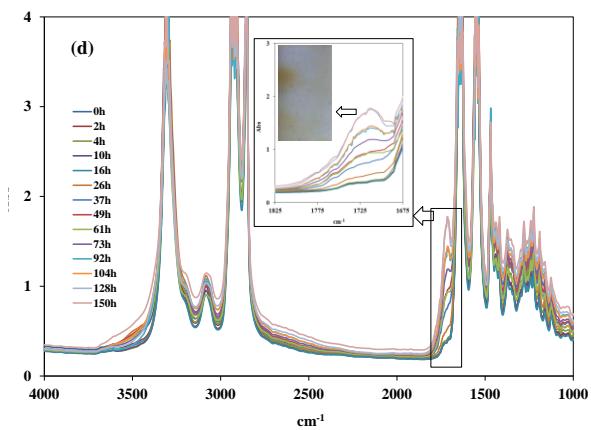


Figura 5-12 Spettri FT-IR collezionati durante il processo termo-ossidativo per: PA11(a), PA11_MMt(b), PA11_OM-MMt(c), PA11_(AO)OM-MMt(d) E PA11_OM-MMt/AO. Negli inserti e in basso sono riportate le immagini relative ai film al massimo tempo di termo-ossidazione.

Da una prima analisi qualitativa degli spettri FT-IR si nota che la banda di assorbimento nell'intervallo fra 1700 e 1800 cm^{-1} si modifica significativamente

all'aumentare del tempo di termo-ossidazione a causa delle alterazioni chimiche associate ai processi degradativi. Le variazioni sono più evidenti per i sistemi non stabilizzati.

Durante il processo di termo-ossidazione delle poliammidi inoltre, si osserva un fenomeno di ingiallimento dovuto alla formazione di gruppi cromofori [11]. Pertanto una indicazione dell'entità del processo degradativo deriva anche dal visibile cambiamento di colore, alla fine del periodo di invecchiamento, dei campioni termo-ossidati. Si nota (Fig 5-12) come la colorazione di tutti i campioni degradati vira verso il giallo-bruno mentre il nanocomposito PA11_(AO)OM-MMt mantiene in buona parte la trasparenza originale.

Lo sviluppo di specie chimiche durante l'ossidazione è accoppiato ad un drastico infragilimento del materiale polimerico: è stato possibile collezionare gli spettri FT-IR per la matrice pura e per il nanocomposito PA11_OM-MMt per tempi minori rispetto agli altri sistemi, a riprova della diversa entità cui i campioni vanno incontro ai processi degradativi.

Da queste considerazioni preliminari sull'analisi qualitativa degli spettri, sulla comparsa di visibili difetti superficiali, cricche e fessurazioni così come dalla perdita di trasparenza e dall'ingiallimento, si può già ipotizzare che il campione PA11_(AO)OM-MMt risulta quello con la migliore stabilità termo-ossidativa a lungo termine.

Per una comparazione diretta fra i comportamenti termo-ossidativi dei campioni e per analizzare la cinetica delle reazioni di degradazione è stata diagrammata l'altezza del picco a 1711 cm^{-1} , normalizzata rispetto alla linea di base, in funzione del tempo di termo-ossidazione (Fig 5-13). Dall'analisi dei valori iniziali dell'altezza del picco monitorato e in accordo con le analisi reologiche, si può affermare che la degradazione della matrice e dei nanocompositi comincia già durante la fase di lavorazione. I campioni stabilizzati sono quelli che mostrano i valori iniziali più bassi proprio per l'azione protettiva esercitata dagli antiossidanti durante la preparazione dei campioni.

La matrice polimerica pura mostra una veloce cinetica di termo-ossidazione: i processi degradativi hanno un rapido sviluppo già all'inizio del trattamento termico

e la quantità di specie ossidate prodotte aumenta rapidamente all'aumentare del tempo di termo-ossidazione.

A parità di tempo di termo-ossidazione, comunque, il nanocomposito PA11_OM-MMt è quello in cui i fenomeni degradativi sono più severi; i prodotti ossidati provenienti dalle reazioni di degradazione si sviluppano più velocemente e in misura maggiore rispetto alla matrice pura. La minore stabilità termo-ossidativa è imputabile alla decomposizione termica dell'organo-modificatore che catalizza i fenomeni degradativi.

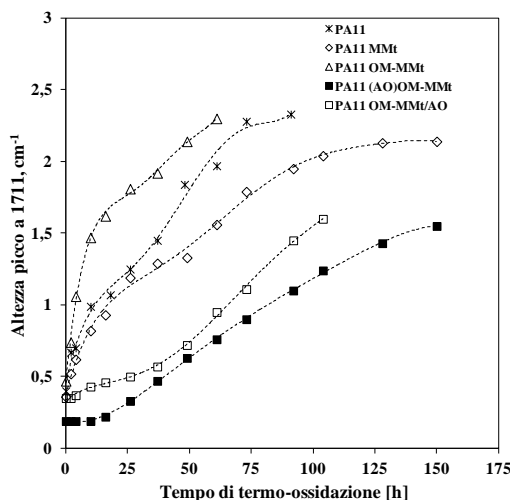


Figura 5-13. Altezza del picco a 1711 cm⁻¹ in funzione del tempo di termo-ossidazione per la matrice pura e i nanocompositi caricati con i diversi tipi di silicati

Anche per il nanocomposito PA11_MMt non si registra un tempo di induzione ma lo sviluppo dei prodotti di degradazione rallenta rispetto alla matrice pura e al nanocomposito PA11_OM-MMt, soprattutto a tempi di esposizione più lunghi. La nanocarica infatti non è organo-modificata, quindi non risente dell'effetto della decomposizione dello ione ammonio, e potrebbe esercitare un effetto barriera nei confronti dell'ossigeno, rallentando così i fenomeni degradativi.

L'altezza del picco in esame relativamente ai nanocompositi contenenti gli antiossidanti, invece, non cresce per le prime 24h e la resistenza termo-ossidativa risulta notevolmente aumentata rispetto a quella degli altri campioni. È importante notare come nel campione stabilizzato secondo l'approccio tradizionale ci sia

comunque, dopo circa 50h un cambio di pendenza della linea di tendenza correlabile con il consumo o con la migrazione e/o la volatilizzazione dello stabilizzante stesso. In definitiva i migliori risultati, in termini di stabilità, si ottengono con il campione PA11_(AO)OM-MMt che mostra un periodo di induzione alla termo-ossidazione e la cinetica delle reazioni degradative più lenta.

L'analisi del comportamento termo-ossidativo del nanocomposito formulato con l'aggiunta delle nanoparticelle ibride (AO)OM-MMt, permette quindi di confermare che le nanoargille organo-modificate con uno ione di ammonio funzionalizzato con le molecole di stabilizzante, sono in grado di esplicare un effetto protettivo nei confronti della matrice polimerica, aumentandone la stabilità termo-ossidativa.

Il nuovo approccio alla stabilizzazione dei nanocompositi polimerici ha quindi apportato benefici alla stabilità dei nanocompositi stessi, presumibilmente perché in seguito alla decomposizione dello ione ammonio vengono rilasciati sottoprodotti contenenti funzionalità antiossidanti. In questo modo la reazione di eliminazione di Hoffman non è più una reazione indesiderata ma diventa un mezzo per veicolare lo stabilizzante all'interno della matrice e in particolare proprio all'interfaccia fra le strutture organiche e inorganiche, ovvero dove si originano i processi degradativi.

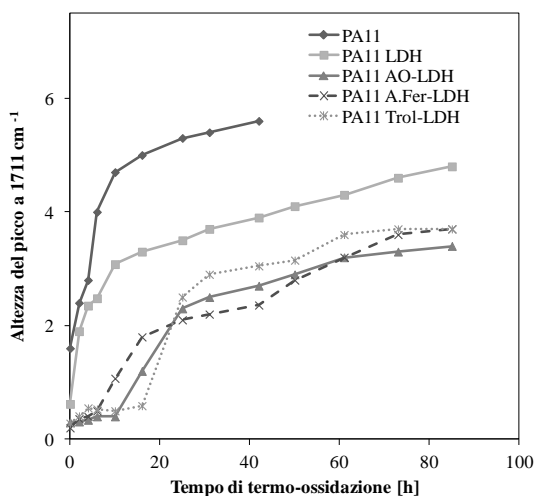
I nanocompositi caricati con gli idrossidi lamellari, a fine del trattamento termo-ossidativo eseguito, perdono completamente la loro trasparenza iniziale e tutti i campioni esaminati, anche nel caso in cui siano stabilizzati, mostrano la tipica colorazione giallo-bruna dei sistemi degradati.

Gli spettri FT-IR relativi ai nanocompositi contenenti le argille a scambio anionico (qui non riportati) mostrano, come nel caso precedente, un cambiamento della banda di assorbimento nell'intervallo fra 1700 e 1800 cm^{-1} all'aumentare del tempo di termo-ossidazione e ancora una volta le variazioni sono più evidenti per i sistemi non stabilizzati.

Gli spettri sono stati opportunamente elaborati e in figura 5-14 è riportata l'altezza del picco a 1711 cm^{-1} , normalizzata rispetto alla linea di base, in funzione del tempo di termo-ossidazione relativamente ai campioni analizzati.

Gli idrossidi intercalati con gli stabilizzanti sono capaci di esplicare la loro azione protettiva nei confronti della matrice: si ottengono, infatti, dei valori dell'altezza del picco esaminato più bassi rispetto a quelli mostrati dalla matrice e dal nanocomposito PA11_LDH. Le nanoparticelle ibride riescono a rallentare le reazioni radicaliche di degradazione della matrice, aumentando la durabilità e la resistenza alla termo-ossidazione della matrice stessa.

Per i sistemi stabilizzati, lo sviluppo dei prodotti di degradazione inizia dopo un tempo variabile a seconda del tipo di anti-ossidante intercalato all'interno delle lamelle dell'idrossido. Il maggior tempo di induzione si ottiene nel caso in cui lo stabilizzante intercalato è l'anione delle molecole Trolox.



5-14. Altezza del picco a 1711 cm^{-1} in funzione del tempo di termo-ossidazione per la matrice pura e i nanocompositi caricati con i diversi tipi di idrotalciti

Superato il tempo di induzione i sistemi stabilizzati mostrano una rapida crescita della quantità dei prodotti di degradazione, presumibilmente per via del consumo delle molecole di stabilizzante più accessibili o semplicemente adsorbite sulla superficie delle lamelle dell'argille e non intercalate. La termo-ossidazione in questi nanocompositi, comunque, procede con una cinetica che inizialmente si mantiene più bassa rispetto a quella della PA11 e a quella del nanocomposito PA11_LDH.

Vale la pena di notare che, nonostante per la preparazione dei nanocompositi a base di PA11 sia stata usata una temperatura superiore a quella di decomposizione dell'acido ferulico (vedi capitolo precedente Fig 4-30), questo ultimo riesce ad esplicare la sua azione protettiva nei confronti della matrice durante il trattamento termo-ossidativo allo stato solido. Diversi studi hanno dimostrato come la stabilità termica delle specie organiche migliori una volta che queste vengono intercalate all'interno delle lamelle delle idrotalciti [12,13]. Si può quindi pensare che le idrotalciti siano idonee a produrre ibridi organici-inorganici che contengano stabilizzanti termo-labili, quali molti degli stabilizzanti naturali.

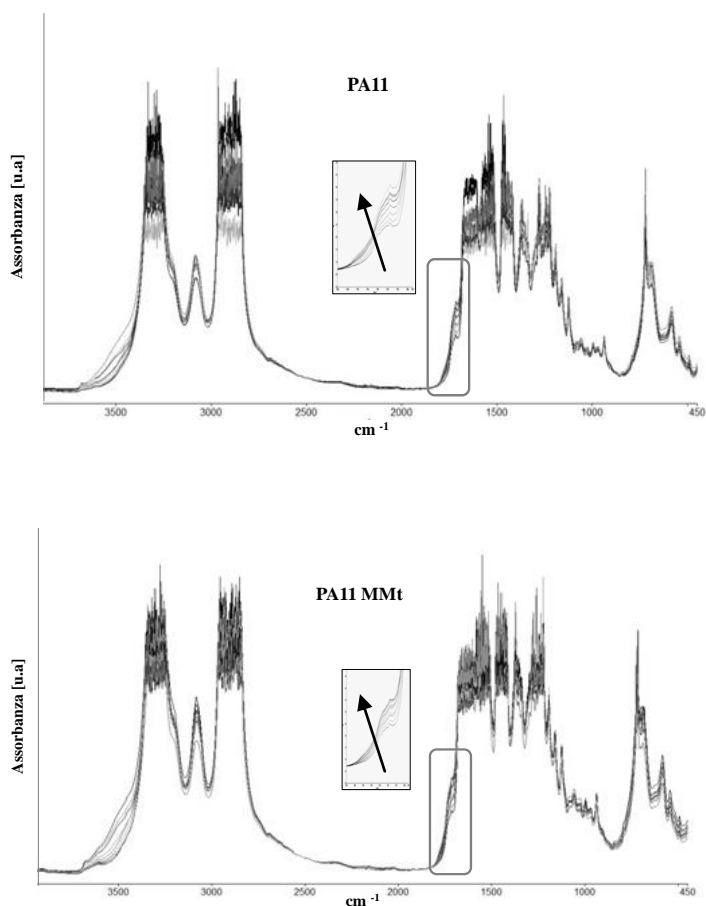
5.2.4. Foto-ossidazione dei nanocompositi

Lo studio del comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e dei nanocompositi formulati è stato eseguito al fine di verificare che i nanoibridi prodotti, dispersi all'interno della matrice polimerica, permettessero di ottenere un nanocomposito multifunzionale ad elevata durabilità e con una buona foto-resistenza, idoneo ad essere impiegato come materiale ad alte prestazioni per applicazioni per esterni.

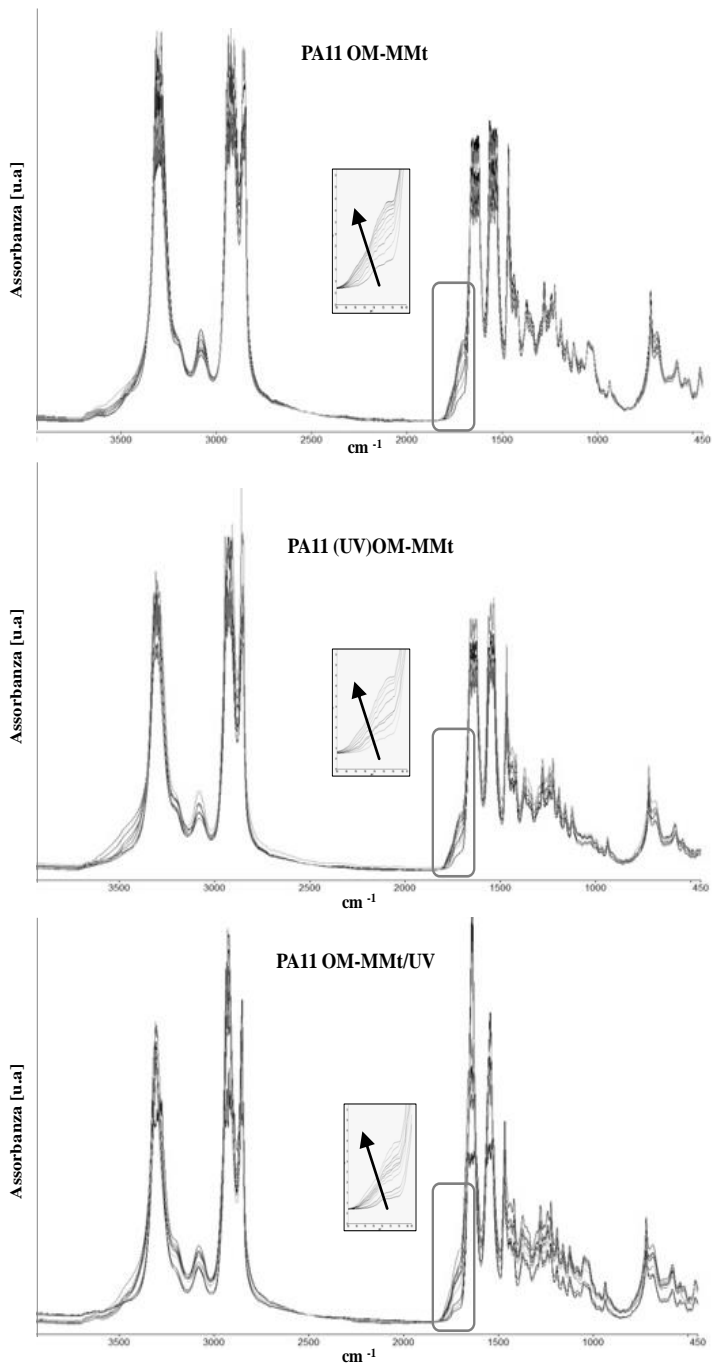
La degradazione foto-ossidativa è stata effettuata sottoponendo la matrice poliammidica e i nanocompositi ad invecchiamento accelerato in un foto-ossidatore Q-UV. La lunghezza d'onda usata per i cicli di irradiazione (313 nm), non è sufficientemente bassa, ovvero non ha una energia sufficientemente alta, da indurre la diretta scissione del legame C-N. I processi degradativi pertanto, inizieranno a causa di impurezze o difetti cromofori della catena e porteranno alla formazione di idroperossidi; questi ultimi poi, si decomporranno a dare idrossili e immidi che a loro volta verranno fotolizzati a formare acidi carbossilici e ammidi [14]. I prodotti della degradazione foto-ossidativa della PA11, pertanto, sono analoghi a quelli ottenuti a seguito della degradazione termo-ossidativa. Similmente a quanto fatto precedentemente, l'andamento dei processi degradativi è stato seguito tramite spettroscopia FT-IR. Dall'analisi degli spettri FT-IR dei diversi campioni analizzati, si nota un aumento dell'assorbanza al crescere del tempo di foto-ossidazione nella

regione compresa fra 1700 e 1800 cm^{-1} e, nello specifico, è stata monitorata l'altezza del picco a 1715 cm^{-1} , normalizzata rispetto alla linea di base, picco attribuibile ad acidi carbossilici. Dapprima verranno discussi e analizzati i risultati ottenuti per la matrice pura e per i nanocompositi contenenti le argille a scambio cationico, con e senza stabilizzanti UV (PA11, PA11_(UV)OM-MMt, PA11_OM-MMt/UV, PA11-MMt, PA11_OM-MMt), e successivamente quelli relativi ai sistemi con le argille a scambio anionico (PA11_HALS1-LDH, PA11_HALS2-LDH, PA11_LDH).

In Figura 5-15 e 5-16 sono riportati gli spettri FT-IR a diversi tempi di foto-ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi caricati con i differenti tipi di montmorillonite.

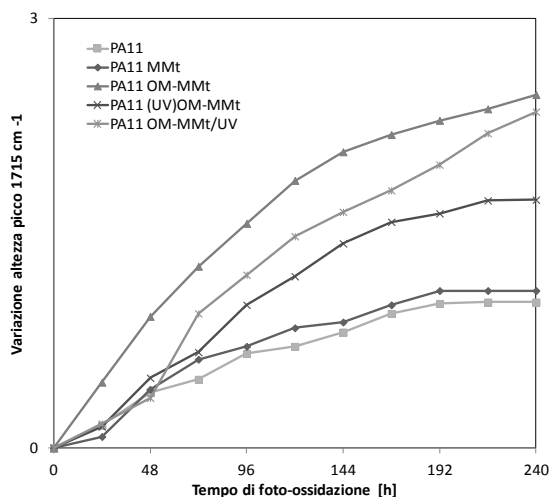


5-15. Spettri FT-IR a differenti tempi di foto-ossidazione per PA11 e PA11_MMt



5-16. Spettri FT-IR a differenti tempi di foto-ossidazione per PA11_OM-MMt, PA11_(UV)OM-MMt e PA11_OM-MMt/UV

L'esame degli spettri suggerisce che l'effetto chimico principale della degradazione foto-ossidativa è, appunto, l'aumento dei gruppi carbossilici. La variazione di assorbanza che si registra all'aumentare del tempo di esposizione è attribuibile a differenti tipi di prodotti che aumentano proporzionalmente nel tempo. Pertanto la valutazione della stabilità termo-ossidativa dei nanocompositi formulati può essere effettuata monitorando la variazione, rispetto al tempo zero, dell'altezza del picco a 1715cm^{-1} in funzione del tempo di foto-ossidazione (Fig.5-17).



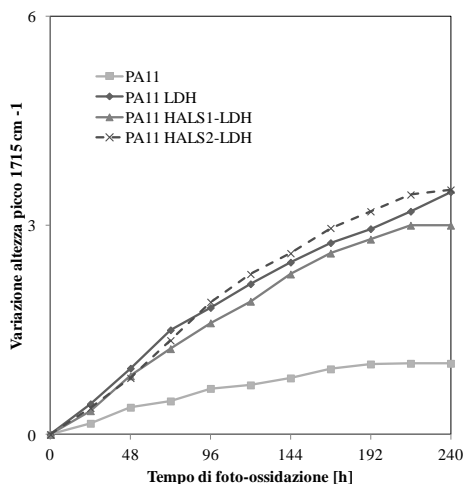
5-17. Altezza del picco a 1715 cm^{-1} in funzione del tempo di foto-ossidazione per la matrice pura e i nanocompositi caricati con i diversi tipi di silicati

La minore stabilità foto-ossidativa del nanocomposito PA11-OM-MMt rispetto a tutti gli altri campioni esaminati, è imputabile alla presenza della OM-MMt. Analogamente a quanto ipotizzato dall'analisi dei risultati sullo studio termo-ossidativo, si può supporre che i radicali liberi che si formano in seguito alla decomposizione dello ione ammonio comportino un'accelerazione dei fenomeni degradativi.

Nei sistemi stabilizzati, inizialmente, le reazioni di degradazione procedono con la stessa velocità. Dopo 48h tuttavia, la variazione dell'altezza del picco monitorato nel nanocomposito PA11 OM-MMt/UV aumenta bruscamente a causa o del consumo incontrollato dello stabilizzante o della migrazione e/o volatilizzazione dello stabilizzante stesso.

Le nanoparticelle ibride, che contengono lo stabilizzante UV legato covalentemente all'organo-modificatore, permettono di usufruire dell'azione stabilizzante più a lungo nel tempo probabilmente perché a seguito della reazione di eliminazione di Hoffman lo stabilizzante stesso viene rilasciato gradualmente. Anche in questo caso quindi si può affermare che il nuovo approccio alla stabilizzazione dei nanocompositi polimerici risulta più efficace rispetto all'approccio tradizionale alla stabilizzazione.

Gli spettri FT-IR relativi ai nanocompositi contenenti le argille a scambio anionico (qui non riportati) mostrano, come nel caso precedente, un cambiamento della banda di assorbimento nell'intervallo fra 1700 e 1800 cm^{-1} all'aumentare del tempo di termo-ossidazione ma non si registrano significative differenze fra i vari tipi di sistemi stabilizzati e non.



5-18. Altezza del picco a 1715 cm^{-1} in funzione del tempo di foto-ossidazione per la matrice pura e i nanocompositi caricati con i diversi tipi di idrotalciti

L'analisi del grafico in cui in ordinata è riportata la variazione rispetto al tempo zero dell'altezza del picco a 1715 cm^{-1} e in ascissa il tempo di foto-ossidazione (Fig. 5-18), mostra che i risultati ottenuti a seguito della foto-ossidazione dei nanocompositi contenenti gli ibridi a base di LDH con gli stabilizzanti UV, sono del tutto analoghi a quelli relativi al nanocomposito contenente la sola LDH.

Come visto nel capitolo precedente la reazione di intercalazione delle molecole stabilizzanti denominate HALS1 e HALS2 non è perfettamente riuscita, pertanto si è concluso che le molecole fossero per lo più adsorbite sulla superficie delle idrotalciti piuttosto che intercalate all'interno delle lamelle.

Nei nanocompositi contenenti gli idrossidi lamellari così modificati non si riesce a beneficiare dell'azione stabilizzante delle molecole contro la foto-ossidazione anzi non si può escludere che ci sia una disattivazione delle stesse funzionalità stabilizzanti a seguito dell'adsorbimento.

5.3. Conclusioni

Le nanocariche ibride multifunzionali ((ST)OM-MMt e ST-LDH), ottenute secondo le modalità viste nel capitolo precedente, una volta incorporate nella matrice polimerica di Poliammide 11 (PA 11) tramite miscelazione allo stato fuso, hanno permesso di ottenere nanocompositi con una migliore stabilità sia termo- che foto-ossidativa rispetto ai nanocompositi tradizionali.

Le innovative nano-cariche prodotte riescono a disperdersi in modo più omogeneo ed uniforme all'interno della matrice rispetto alle nanocariche tradizionali. L'ottenimento di una morfologia regolare ed uniforme ha un effetto benefico anche sulla resistenza alla degradazione termo- e foto- ossidativa dei nanocompositi: le molecole di stabilizzante si trovano infatti ben disperse all'interno della matrice e localizzate preferenzialmente nella regione interfacciale fra argilla e matrice polimerica. Il successo della stabilizzazione a lungo termine pertanto, può attribuirsi alla possibilità data allo stabilizzante di agire localmente all'interfaccia fra la matrice organica e le nanocariche inorganiche ovvero nel punto critico per l'inizio dei processi degradativi.

Gli anti-ossidanti immobilizzati nelle nanocariche riescono a proteggere il nanocomposito dalla degradazione termo-ossidativa già durante le fasi di lavorazione permettendo di risolvere uno dei problemi principali connesso con l'instabilità dei nanocompositi polimero- argilla durante le fasi produttive, problematica che si ripercuote poi sulle prestazioni a lungo termine dei nanocompositi.

L'analisi del comportamento termo- e foto- ossidativo effettuata attraverso lo studio e l'elaborazione degli spettri FT-IR, collezionati ad intervalli regolari durante il trattamento termico e foto-ossidativo cui sono stati sottoposti la matrice polimerica pura ed i sistemi contenenti le argille a scambio cationico, ha permesso di evidenziare che le nanoargille organo-modificate con uno ione di ammonio funzionalizzato con le molecole di stabilizzante, sono in grado di migliorare la durabilità dei nanocompositi rispetto anche ai nanocompositi stabilizzati secondo l'approccio tradizionale. Il nuovo approccio alla stabilizzazione apporta benefici

presumibilmente perché in seguito alla decomposizione dell'organo-modificatore vengono rilasciati sottoprodotti contenenti funzionalità antiossidanti. In questo modo la reazione di eliminazione di Hoffman non è più una reazione indesiderata ma diventa un mezzo per rilasciare gradualmente lo stabilizzante e per veicolare lo stabilizzante stesso all'interno della matrice e in particolare proprio all'interfaccia fra le strutture organiche e inorganiche.

Lo studio del comportamento termo-ossidativo dei nanocompositi contenenti i nanoibridi a base di argille a scambio anionico ha messo in evidenza sia che queste nanoparticelle sono in grado di trasportare le molecole stabilizzanti all'interno della matrice polimerica ottimizzandone la dispersione, ma anche come la stabilità termica di stabilizzanti termo-labili migliori una volta che questi vengono intercalati all'interno delle lamelle delle idrotalciti. Lo studio del comportamento foto-ossidativo dei sistemi prodotti suggerisce, invece, che se gli stabilizzanti sono solo adsorbiti e non intercalati fra le lamelle, non apportano benefici alla stabilità foto-ossidativa del nanocomposito.

La stabilità termo- e foto- ossidativa a lungo termine dei nanocompositi a base di PA11 migliora allorché le nanocariche usate siano le nanoparticelle ibride prodotte. Il nuovo approccio alla stabilizzazione può essere esteso nella formulazione di nanocompositi stabili a diversa base polimerica.

Bibliografia

- [1] Q. Zhang, Z. Mo, H. Zhang, S. Liu, S. Z. D Cheng, *Polymer*, 42: 5543–5547 (2001).
- [2] S. Nair, C. Ramesh, K. Tashiro, *Macromolecular Symposia*, 242: 216–226 (2006).
- [3] G. Zhang, Y. Li, D. Yan, *J Polym Sci: Part B*, 42: 253-259 (2004)
- [4] Q. Zhang, M. Yu, Q. Fu, *Polym Int*, 53: 1941-1949 (2004)
- [5] T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 44: 3945- 3961 (2003)
- [6] NTz. Dintcheva, S. Al-Malaika, FP. La Mantia, *Polym. Deg. Stab*, 94:1571-1582 (2009)
- [7] S. Bocchini, S. Morlat-Therias, JL. Gardette, G. Camino, *Polym Degrad Stab*, 92: 1847-1856 (2007)
- [8] G. Luengo, FJ. Schmitt, R. Hill, J. Israelachvili, *Macromolecules*, 30: 2482–2494 (1997)
- [9] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, *Polym. Degrad. Stab*, 108:123-132 (2014)
- [10] MJ. Oliveira, G. Botelho, *Polym Degrad Stab*, 93: 139- (2008)
- [11] SV Levchik, ED Weil, M. Lewin, *Polym Int*, 48: 532- (1999)
- [12] M. Wei, SX. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177: 2534–2541 (2004)
- [13] H. Zhang, K. Zou, SH. Guo, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 179: 1791–1800 (2006)
- [14] L. Tana, D. Sallet, J. Lemaire, *Macromolecules*, 15: 1435-1443 (1982)

6. Nanocompositi a base di Acido Polilattico

Le nanoparticelle ibride multifunzionali ((ST)OM-MMt e ST-LDH), ottenute sperimentalmente, sono state incorporate in una matrice polimerica di Acido polilattico (PLA), poliestere alifatico biodegradabile, tramite miscelazione allo stato fuso al fine di verificare che si potessero ottenere nanocompositi stabili con matrici diversa da quella poliammidica usata nel capitolo precedente. La resistenza termo- e foto- ossidativa dei nanocompositi prodotti è stata valutata e confrontata con quella di nanocompositi a base di PLA contenenti le argille commerciali (OM-MMt, MMt ed LDH).

I nanoibridi prodotti sono in grado di rallentare i meccanismi di degradazione della matrice polimerica e di stabilizzare i nanocompositi del tipo polimero-argilla anche nel caso in cui la matrice impiegata sia un poliestere.

I risultati ottenuti mostrano che, analogamente a quanto visto nel caso dei nanocompositi a base di PA11, immobilizzare delle funzionalità stabilizzanti nella nanocarica migliora la stabilità del nanocomposito finanche rispetto al caso in cui la stabilizzazione sia eseguita secondo l'approccio tradizionale, che vede l'incorporazione delle molecole di stabilizzante durante la fase di produzione del nanocomposito stesso.

6.1. Parte sperimentale

Materiali utilizzati

- Acido polilattico 2002D, PLA, melt flow index di 6g/10min (230°C, 2.16 kg) prodotto da NatureWorks®.

- Montmorillonite [MMt] naturale sodica, non organo-modificata NANOFIL 116® (CEC 116 meq/100g) prodotta da Southern Clay con densità 2.86g/cc e $d_{001} = 1.17\text{nm}$ (da risultati a Raggi X).

- Argilla commerciale organomodificata [OM-MMt] CLOISITE®30B, prodotta da Southern Clay con densità 1.98g/cc e $d_{001} = 1.85\text{nm}$ (da risultati a Raggi

X). L'organo-modificatore all'interno delle lamelle è il sale di ammonio quaternario ETHOQUAD® O/12 PG.

-Argilla con antiossidante AO legato covalentemente all'organomodificatore [(AO)OM-MMt] prodotta sperimentalmente.

-Argilla con stabilizzante UV legato covalentemente all'organomodificatore, prodotta sperimentalmente [(UV)OM-MMt].

- Idrossido doppio lamellare del tipo idrotalcite MgAl (magnesio-alluminio) in forma carbonata (LDH), denominata PURAL MG63HT e prodotta da Sasol GmbH (Hamburg, Germany); l'argilla, a scambio anionico, non è organo-modificata e ha formula molecolare $Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(CO_3)_{0.17} \cdot 0.62H_2O$.

- Idrotalcite intercalata con antiossidante derivato dallo stabilizzante IRGANOX®1076 idrolizzato [AO-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Idrotalcite intercalata con antiossidante derivato dall'acido ferulico [A.Fer-LDH] prodotta sperimentalmente.

- Stabilizzante del tipo fenolo stericamente impedito, commercializzato da Ciba® Specialty Chemicals con il nome di IRGANOX® 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terzil-butil-4-idrossifenil)-propionato) (AO), con peso molecolare di 531 g/mol. L'antiossidante è stato aggiunto al sistema 'matrice fusa/OM-MMt', durante la fase produttiva così come previsto dall'approccio tradizionale per la stabilizzazione dei nanocompositi.

- Stabilizzante UV del tipo ammina impedita (HALS), Cyasorb® UV-3853 prodotto da Cytec® (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyll stearate), peso molecolare: 423.72 g/mol e formula chimica $C_{27}H_{53}NO_2$. Lo stabilizzante UV è stato aggiunto al sistema 'matrice fusa/OM-MMt' durante la fase produttiva così come previsto dall'approccio tradizionale per la stabilizzazione dei nanocompositi.

Preparazione dei nanocompositi a base di PLA

I nanocompositi sono stati preparati tramite intercalazione allo stato fuso in un miscelatore-estrusore bivate da laboratorio Haake Minilab Rheomex CTW5 equipaggiato con viti corotanti. Le nanocariche sono state inserite nella matrice fusa,

dopo due minuti di lavorazione, ad una concentrazione del 5% in peso. Tutti i nanocompositi sono stati lavorati a 170°C per 5 minuti a 100 rpm.

Analogo trattamento ha subito la matrice polimerica pura.

Prima dell'utilizzo la matrice è stata essiccata sotto-vuoto per un'intera notte a 70°C.

Sono stati inoltre preparati e caratterizzati dei nanocompositi contenenti sia la OM-MMT commerciale che molecole di stabilizzante libere (aggiunte alla matrice polimerica fusa unitamente con l'argilla organo-modificata commerciale) per avere un confronto diretto con i nanocompositi contenenti le argille organo-modificate, in cui gli stabilizzanti sono legati covalentemente all' OM. I due sistemi preparati sono stati denominati PLA_OM-MMT/AO e PLA_OM-MMt/UV e contengono rispettivamente l'anti-ossidante Irganox 1076 e lo stabilizzante UV Cyasorb UV-3853 all'1 % in peso.

Caratterizzazione:

- Microscopia Elettronica a Scansione: le analisi morfologiche **SEM** sono state effettuate, utilizzando un microscopio Philips (Netherlands) ESEM XL30, su campioni fratturati criogenicamente. La superficie di frattura è stata resa conduttiva a seguito di un processo di ricoprimento con oro atomico.

- Diffrattometria a **raggi X**: gli spettri di diffrazione sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Siemens Krystalloflex 810 (Germany) utilizzato in riflessione ($\lambda = 0,1542$ nm). La velocità di scansione utilizzata per collezionare gli spettri nell'intervallo 2-30° è di 0.1°/min. Dall'analisi sono state tratte informazioni sulla morfologia dei nanocompositi ottenuti e sull'entità della dispersione delle lamelle delle nanocariche all'interno della matrice polimerica.

- Reologia: le prove reologiche sono state eseguite utilizzando un reometro a piatti piani e paralleli ARES G2. La viscosità complessa (η^*) e il modulo conservativo (G') sono stati misurati in funzione della frequenza (da $\omega = 10^{-1}$ a 10^2 rad / s) a $T = 170$ °C. La deformazione massima imposta è $\gamma = 5\%$; come dimostrato da *strain sweep tests* preliminari, tale valore è sufficientemente basso da assicurare che il campione sia in regime viscoelastico lineare.

- Calorimetria a scansione differenziale: la caratterizzazione termica è stata effettuata mediante un calorimetro a scansione differenziale Perkin-Elmer **DSC7**. Sono state effettuate due scansioni consecutive e la velocità di riscaldamento utilizzata in entrambi i cicli è 10°C al minuto. Le transizioni del primo ordine registrate durante la prima scansione hanno permesso di valutare gli effetti della storia termica del campione. Dalla seconda scansione sono state valutate le transizioni del primo e del secondo ordine per ottenere informazioni strutturali. L'entalpia di fusione, ΔH , è stata calcolata sottraendo l'entalpia della *cold crystallisation* ΔH_c dall'entalpia di *melt* ΔH_m .

- Spettroscopia **FT-IR**: la caratterizzazione spettroscopica è stata eseguita con un'apparecchiatura FT-IR Spectrum Two della Perkin-Elmer. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} e con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Le misure sono state mediate su tre campioni con un errore sperimentale massimo calcolato (deviazione standard relativa) di circa il 5% .

- Spettroscopia **ATR-FTIR**: le analisi superficiali sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Spectrum Two equipaggiato con accessorio ATR Plug-and-play munito di cristallo di diamante. Gli spettri sono stati ottenuti dalla sovrapposizione di 16 scansioni nell'intervallo compreso fra 4000 e 400 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

- La termo-ossidazione della matrice pura e dei nanocompositi è stata effettuata in una stufa ventilata alla temperatura di 120°C su film sottili, con spessori di circa 100 μm ; l'andamento della degradazione dei nanocompositi è stato seguito attraverso analisi di spettroscopia FT-IR e tramite calorimetria a scansione differenziale.

- La foto-ossidazione della matrice pura e dei nanocompositi è stata effettuata in una camera QU-V (The Q-Panel Company) fornita di otto lampade UV-B ($\lambda = 313\text{nm}$). I campioni sotto forma di film spessi circa 100 μm sono stati sottoposti a cicli alternati di irraggiamento (durata di 8h e $T = 55^\circ\text{C}$) e di condensazione (durata di 4 ore e $T = 45^\circ\text{C}$). Sui film è stata effettuata la

caratterizzazione spettroscopica tramite FT-IR in funzione del tempo di foto-ossidazione.

6.2. Risultati e Discussione

Le caratterizzazioni derivanti dall'analisi morfologica, calorimetrica e reologica saranno analizzate dapprima per la matrice pura e per i sistemi contenenti le nanocariche a base di argille a scambio cationico; nel paragrafo successivo verranno presentati e discussi i risultati ottenuti per i nanocompositi contenenti le nano-argille a scambio anionico. Infine verrà analizzato la resistenza termo- e foto- ossidativa della matrice pura e dei nanocompositi contenenti rispettivamente gli stabilizzanti del tipo anti-ossidante e UV stabilizzante.

6.2.1. Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio cationico

La morfologia dei campioni analizzati in seguito ad un processo di miscelazione allo stato fuso è stata investigata tramite diffrazione a raggi X (diffattogrammi qui non riportati) e microscopia a scansione elettronica. In figura 6-1 e 6-2 sono riportate le micrografie della superficie fratturata della matrice pura e dei nanocompositi contenenti le argille a scambio cationico a due diversi ingrandimenti.

La superficie del PLA appare liscia e regolare e priva di significativi difetti così come quella del nanocomposito PLA_MMt; la frattura visibile nella micrografia ad ingrandimento spinto del campione PLA_MMt è un artefatto sperimentale.

Dai risultati ottenuti dalla diffrazione a raggi X e dalle micrografie SEM relative al nanocomposito PLA_MMt che mostrano evidenti agglomerati di silicato di dimensioni nanometriche, si evince che l'entità della dispersione della montmorillonite sodica è povera.

La superficie dei nanocompositi formulati con le argille organo-modificate appare più rugosa per via della presenza della nanocarica stessa. È noto che la morfologia dei materiali polimerici si modifica anche in seguito a processi degradativi, e in particolare la superficie del PLA, osservata tramite SEM, tende ad

aumentare la sua rugosità con l'avanzare della degradazione [1]. Vale la pena di notare che la superficie del campione PLA_(AO)OM-MMt si presenta meno increspata rispetto a quella dei nanocompositi PLA_OM-MMt e PLA_(UV)OM-MMt: si può pertanto supporre che la nanocarica sia in grado di esercitare la sua azione stabilizzante nei confronti della matrice polimerica già durante le fasi di preparazione del nanocomposito stesso.

Le micrografie di figura 6-2 mostrano che la dispersione e la distribuzione delle nanoargille organo-modificate nei campioni analizzati è uniforme e, in base anche ai risultati ottenuti dalle analisi diffrattometri che, si può affermare che la morfologia dei nanocompositi sia intercalata-esfoliata.

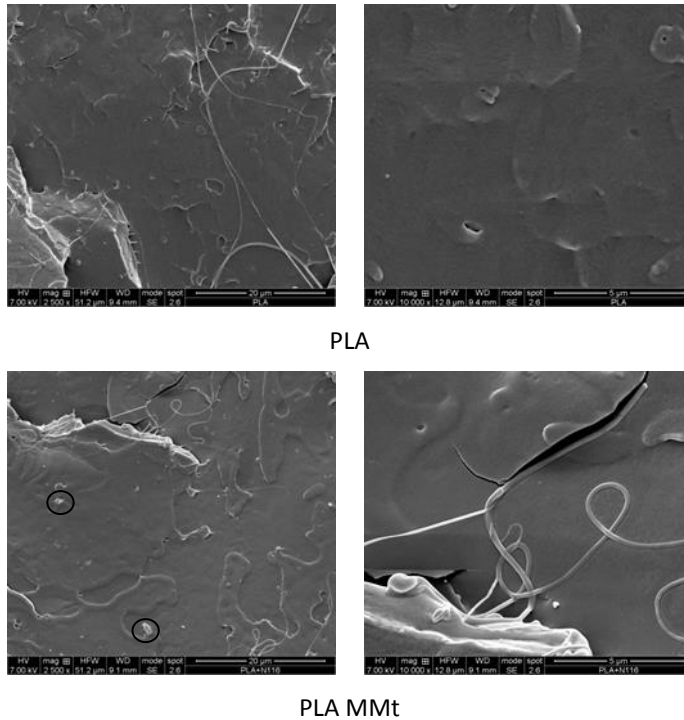
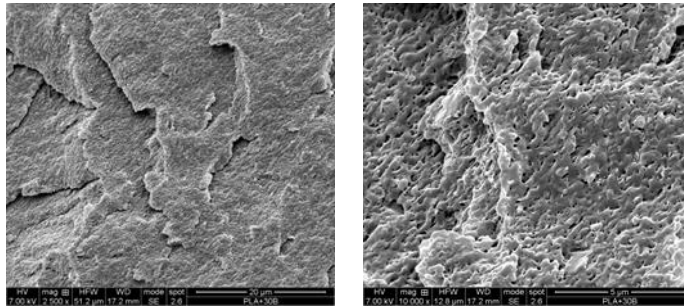
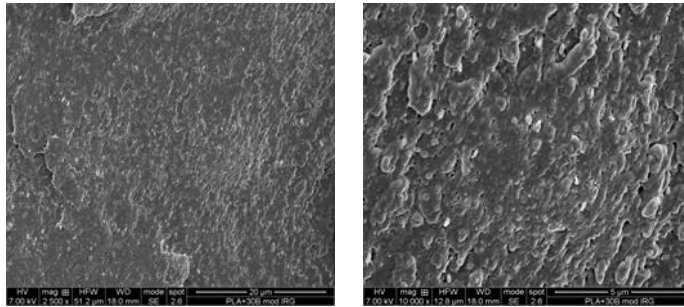


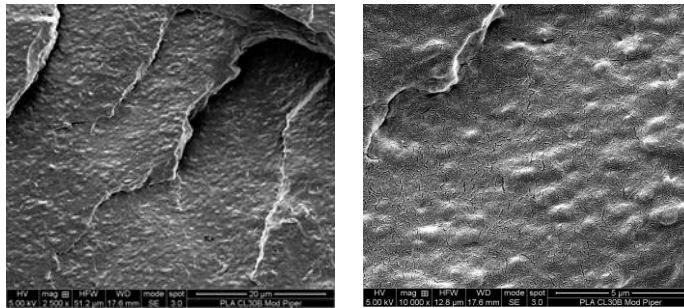
Figura 6-1. Micrografie SEM a due diversi ingrandimenti del PLA e di PLA MMt



PLA OM-MMt



PLA (AO)OM-MMt



PLA (UV)OM-MMt

Figura 6-2 Micrografie SEM dei nanocompositi formulati con le argille organo-modificate

Le proprietà calorimetriche sono state valutate, tramite calorimetria a scansione differenziale DSC, sia prima dell'inizio del trattamento termico che, come verrà discusso in seguito, durante il processo di invecchiamento termo-ossidativo.

I valori della temperatura di fusione, T_f [°C], e dell'entalpia di fusione corretti per la presenza delle nanocariche, ΔH_c [J/g] ($\Delta H_c = \Delta H \cdot 95\%$), per la matrice e per i

nanocompositi non degradati (Tab. 6-1) sono stati valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per determinare l'influenza delle nanocariche sul comportamento termico della matrice polimerica stessa.

Campione	T_f (2° risc) [°C]	ΔH_c=95%ΔH [J/g] ΔH=ΔH_{melt}-ΔH_{cold-cry}
PLA	150,9	5,8
PLA MMt	151,8	0,7
PLA OM-MMt	151,2	3,7
PLA (AO)OM-MMt	151,3	4,4
PLA OM-MMt/AO	149,5	1,6
PLA (UV)OM-MMt	151,4	4,7
PLA OM-MMt/UV	150,3	1,9

Tabella 6-1. Temperatura di fusione, T_f [°C], ed entalpia di fusione ΔH_c [J/g] valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per la matrice e per i nanocompositi investigati

I risultati ottenuti mostrano che i valori della temperatura di fusione dei nanocompositi non variano significativamente rispetto al valore registrato per la matrice pura. La presenza delle nano-argille che ostacolano il moto delle catene polimeriche, causa invece una diminuzione dei valori di entalpia di fusione; questo è particolarmente evidente per il campione PLA_MMt.

Nei nanocompositi formulati con le argille organo-modificate, la diminuzione dell'entalpia di fusione è più contenuta rispetto alla matrice pura. Il processo di cristallizzazione si compone di due stadi: nucleazione e accrescimento; le nano-argille disperse più uniformemente all'interno della matrice, pur ostacolando il riarrangiamento delle macromolecole e quindi pur disturbando la fase di accrescimento dei cristalli, potrebbero fungere da nuclei di cristallizzazione e l'effetto netto sul valore della percentuale di cristallinità sarà, dunque, più contenuto.

I nanocompositi PLA_OM-MMt/AO e PLA_OM-MMt/UV risentono della presenza delle molecole di stabilizzante libere che plasticizzano il sistema e allontanano le catene causando una difficoltà alle stesse nel riorganizzarsi.

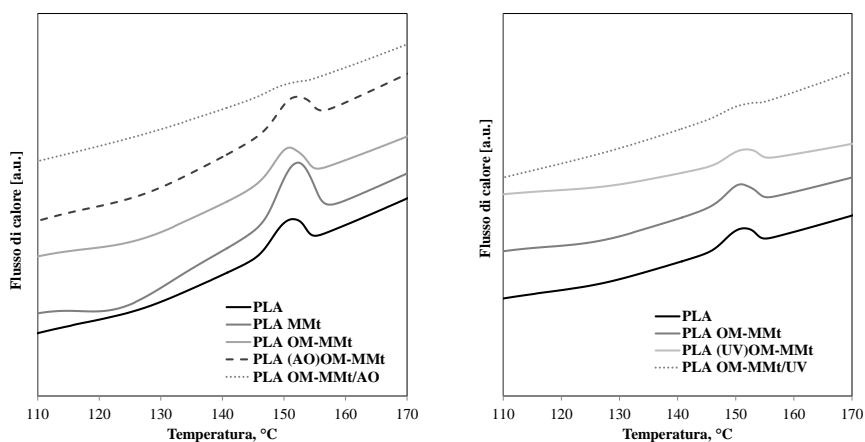


Figura 6-3. Termogrammi della matrice pura e dei nanocompositi investigati

Il picco/spalla esotermico visibile sia nei termogrammi dei nanocompositi che in quello della matrice pura, (Fig. 6-3) è dovuto alla transizione da solido amorfo a solido cristallino: al crescere della temperatura aumenta la mobilità delle macromolecole che possono, quindi, assumere una disposizione ordinata e cristallizzare dando vita al fenomeno denominato *cold crystallization*.

Il picco di *cold crystallization* è particolarmente intenso nel termogramma relativo al campione PLA_MMt; dal confronto tra l'area di questo picco e l'area del successivo picco di fusione della fase cristallina si desume che il campione risulta in gran parte amorfo. I risultati pertanto suggeriscono che la mobilità delle macromolecole diminuisce per la presenza della montmorillonite sodica, dispersa a livello micrometrico, e che quest'ultima non riesce a far nucleare la fase cristallina del PLA.

Le proprietà reologiche, come già detto a proposito dei sistemi a base di PA11, sono sensibili all'architettura macromolecolare e utili per la comprensione di eventuali fenomeni degradativi verificati durante lo stadio di preparazione dei nanocompositi. Le curve di viscosità complesse in funzione della frequenza per la matrice pura e i nanocompositi sono riportate nella Figura 6-4.

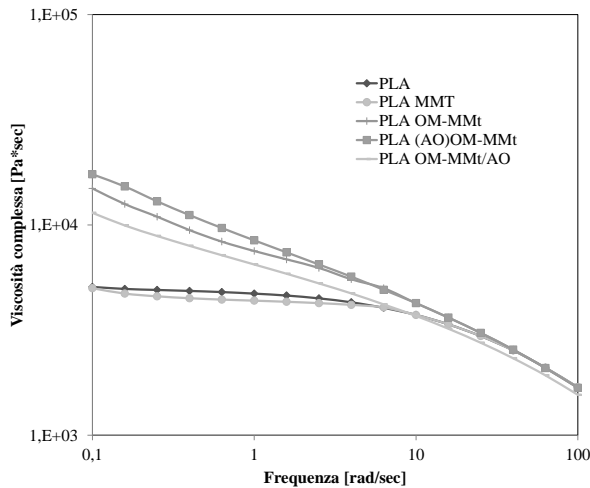


Figura 6-4. Curve di viscosità complessa in funzione della frequenza per la matrice pura e i nanocompositi

I nanocompositi caricati con le argille organo-modificate mostrano un comportamento reologico diverso rispetto a quello mostrato dalla matrice pura e dal nanocomposito PLA_MMt: l'aggiunta di tali tipologie di nanoparticelle comporta un aumento dei valori di viscosità a basse frequenze e l'insorgenza di un comportamento non-newtoniano. Le molecole di antiossidante libere nel nanocomposito PLA_OM-MMt/AO esercitano un effetto plasticizzante.

Il ripido aumento della pendenza della curva di flusso a bassi valori della frequenza è indice di una strutturazione del fuso polimerico ovvero le nanocariche sono riuscite ad organizzarsi all'interno del nanocomposito formando un network tridimensionale nel fuso che va incontro a rottura ad elevate frequenze. Diversi studi hanno messo in evidenza che l'organo-modificatore contenuto nell'argilla Cloisite 30B, avendo due gruppi ossidrilici, è in grado di creare interazioni favorevoli con i gruppi carbonilici della matrice [2,3]. La grande affinità chimica favorisce l'intercalazione delle catene polimeriche all'interno degli strati lamellari e porta alla formazione di una struttura *spatially-linked* responsabile dell'aumento di viscosità a basse frequenze [4]. La formazione di tale struttura è ravvisabile anche dall'analisi dell'andamento del modulo conservativo in funzione della frequenza (Fig.6-5). I nanocompositi PLA_OM-MMt e PLA_OM-MMt/AO mostrano, infatti, un

comportamento “non terminale” (la pendenza della curva di G' in funzione della frequenza a basse frequenze è diversa da 2) del tipo *solid-like* (G' indipendente dalla frequenza) tipico dei fusi strutturati. Il comportamento del campione PLA_(AO)OM-MMt, invece, non si discosta molto da quello “terminale” della matrice. La nanocarica (AO)OM-MMt è organo-modificata con uno ione ammonio che contiene una quantità minore di gruppi ossidrilici rispetto all'organo-modificatore della Cloisite 30B (OM-MMt), pertanto verosimilmente riesce in misura minore a organizzare il fuso polimerico. Nonostante ciò i valori di viscosità registrati sono altrettanto alti come quelli del campione PLA_OM-MMt; si può pensare che nel nanocomposito PLA_(AO)OM-MMt si risenta dell'azione benefica delle molecole di antiossidante che sono in grado di proteggere la matrice polimerica nei confronti dei fenomeni termo-ossidativi sorti in seno alla matrice stessa durante la lavorazione, in accordo con quanto supposto dai risultati derivanti dalla caratterizzazione morfologica.

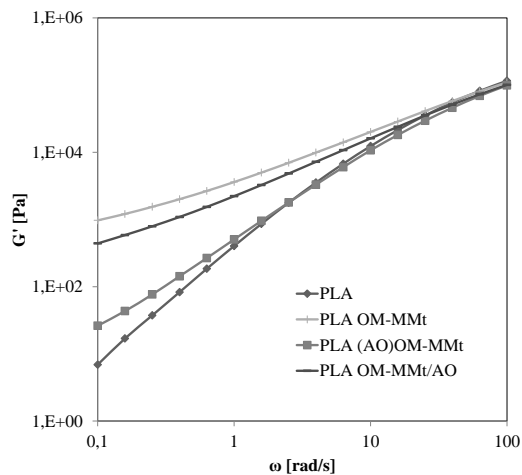


Figura 6-5. Modulo conservativo vs frequenza per il PLA, PLA_OM-MMt, PLA_(AO)OM-MMt e PLA_OM-MMt/AO

Analoghe considerazioni possono essere tratte dall'analisi del comportamento reologico dei nanocompositi PLA_(UV)OM-MMt e PLA_OM-MMt/UV. I valori di viscosità per entrambi i nanocompositi si mantengono più bassi di quelli del

campione PLA_OM-MMt e il comportamento del nanocomposito PLA_OM-MMt/UV è “non terminale”.

Nel sistema PLA_(UV)OM-MMt infatti, non si può beneficiare dell'azione stabilizzante contro la termo-ossidazione poiché la nanocarica inserita non contiene un antiossidante, ma un UV stabilizzante, e l'organizzazione ordinata del fuso polimerico si verifica in misura minore rispetto al nanocomposito PLA_OM-MMt/UV per via della minore concentrazione di gruppi ossidrilici nello ione ammonio.

6.2.2. Caratterizzazione dei sistemi a base di argille a scambio anionico

La morfologia dei nanocompositi contenenti le argille a scambio anionico è stata esaminata mediante microscopia SEM (Fig.6-6). L'osservazione delle micrografie suggerisce che il grado di dispersione delle nanocariche LDH e A.Fer-LDH all'interno della matrice polimerica non è ottimale: è possibile, infatti, notare la presenza di agglomerati di argilla soprattutto nel nanocomposito PLA_LDH; la nanocarica AO-LDH sembra invece meglio distribuita all'interno della matrice.

Va considerato che, le molecole di antiossidante presenti all'interno delle lamelle di idrotalcite, non solo sono in grado di aumentare la spaziatura fra gli strati, ma essendo di natura organica fungono da compatibilizzante fra la due fasi (organica del polimero e inorganica dell'argilla) e favoriscono l'intercalazione delle macromolecole del PLA nell'interstrato lamellare.

Le differenti morfologie riscontrate nei nanocompositi PLA_AO-LDH e A.Fer-LDH sono da imputarsi proprio alle differenti caratteristiche delle nanocariche. Come visto nel capitolo 4, nel caso dell'ibrido AO-LDH si ha una distanza basale di 2.57 nm e il contenuto organico è del 26%; nel caso della A.Fer-LDH si ha, invece, una distanza interlamellare di 1.88 nm e un contenuto organico del 7.5%. La maggiore distanza interlamellare e il maggior grado di intercalazione delle molecole di stabilizzante stesso all'interno delle lamelle nella nanocarica AO-LDH rispetto all'ibrido A.Fer-LDH, sono responsabili della differente morfologia ottenuta.

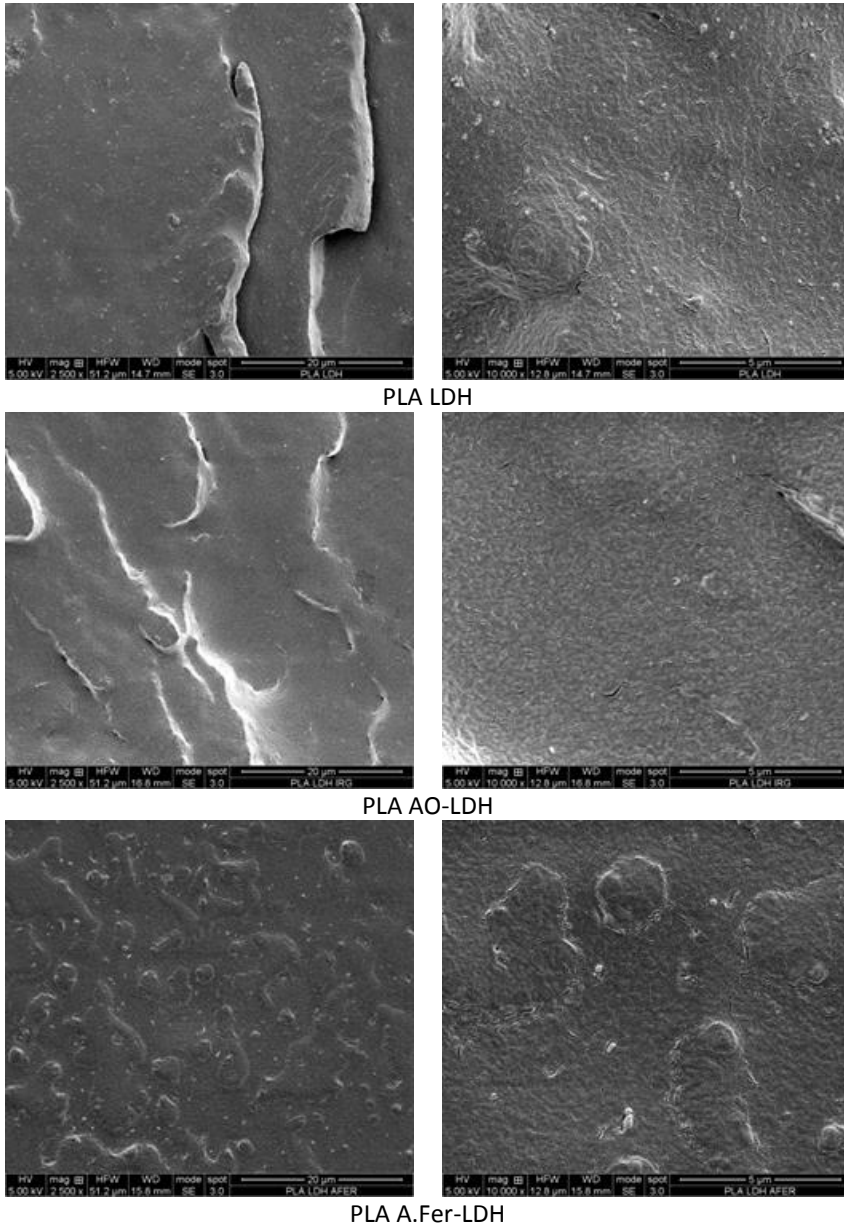


Figura 6-6. Micrografie SEM a due diversi ingrandimenti di PLA_LDH, PLA_AO-LDH e di PLA_A.Fer-LDH

Lo studio delle proprietà reologiche, sensibili all'architettura macromolecolare, ha permesso di ottenere informazioni sulla processabilità e su eventuali fenomeni degradativi avvenuti durante lo stadio di preparazione dei nanocompositi. Le curve di viscosità complesse in funzione della frequenza per la matrice pura e i nanocompositi sono riportate nella Figura 6-7.

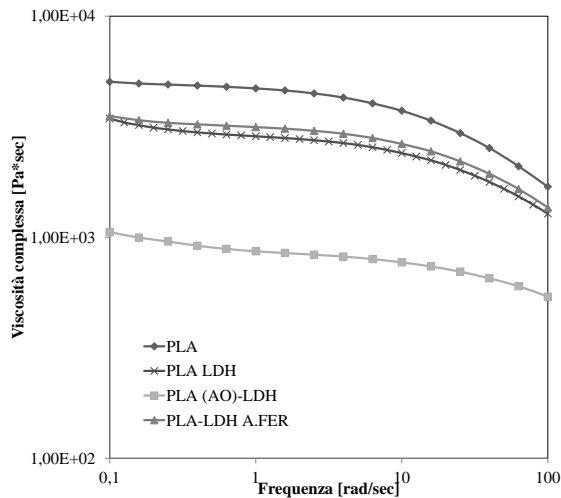


Figura 6-7. Curve di viscosità complessa in funzione della frequenza per la matrice pura e i nanocompositi formulati con le idrotalciti

Il comportamento reologico dei nanocompositi formulati con le idrotalciti è differente da quello della matrice pura e gli andamenti della viscosità complessa in funzione della frequenza, si discostano anche rispetto a quelli dei nanocompositi a base di PLA formulati con le argille a scambio cationico.

L'analisi dei valori di viscosità a più basse frequenze mostra che i nanocompositi presentano un comportamento non newtoniano, suggerendo una strutturazione del fuso polimerico; i valori di viscosità per i nanocompositi, comunque, sono più bassi rispetto a quelli della matrice in tutto l'intervallo di frequenze indagato a causa di un effetto lubrificante ad opera delle nanocariche

stesse. Con tutta probabilità in questi nanocompositi le interazioni si instaurano direttamente fra la superficie delle lamelle, che contengono gruppi ossidrilici, e le funzionalità carboniliche della matrice [5]. A differenza di quanto visto nel caso dei nanocompositi caricati con le argille organo-modificate in cui le interazioni si instaurano principalmente fra lo ione ammonio e la matrice, i legami ad idrogeno che si stabiliscono in questo caso (Fig 6-8) riducono le interazioni polimero-polimero e facilitano lo scorrimento del sistema lamella-matrice [6,7].

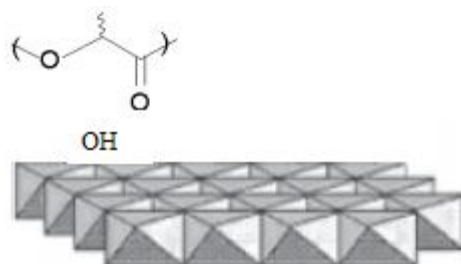


Figura 6-8. Rappresentazione schematica delle interazioni matrice-nanocarica

L'attività lubrificante dell'idrotalcite è dovuta alla minore resistenza che il flusso incontra quando un suo strato si muove su quello immediatamente sottostante per un effetto di scivolamento sul piano delle lamelle stesse. Migliore è la dispersione della nanocarica, maggiore sarà la superficie interfacciale disponibile alle interazioni e maggiore sarà la diminuzione dei valori di viscosità ovvero maggiore sarà la lavorabilità dei polimeri.

Dai risultati ottenuti dall'analisi reologica possono essere tratte inoltre, informazioni sui processi termo-ossidativi che avvengono in fase produttiva o durante il corso della prova reologica stessa. Una delle conseguenze dei fenomeni degradativi in seno alla matrice è la diminuzione del peso molecolare e ciò si traduce in una minore viscosità del sistema.

Dal confronto fra le curve di viscosità dei nanocompositi PLA_LDH e PLA_A.Fer-LDH si può evincere che il nanoibrido A.Fer-LDH è in grado di stabilizzare il sistema contro la termo-ossidazione. I valori di viscosità del nanocomposito PLA_LDH sono, infatti, più bassi rispetto a quelli di PLA_A.Fer-LDH, nonostante nel campione PLA_LDH si dovrebbe risentire meno dell'effetto

lubrificante essendo peggiore lo stato di dispersione della nanocarica. L'idrotalcite modificata A.Fer-LDH evidentemente è in grado di rallentare i fenomeni degradativi e di contenere la diminuzione del peso molecolare della matrice: è per tale motivo che il corrispondente nanocomposito mostra valori di viscosità più elevati rispetto a quelli del nanocomposito PLA_LDH.

Si può supporre conseguentemente che l'azione stabilizzante sia esercitata anche dal nanoibrido AO-LDH.

Da un'attenta analisi dei risultati si desume quindi, che le nanoparticelle multifunzionali migliorano la processabilità della matrice polimerica e stabilizzano i nanocompositi contro la degradazione termo-ossidativa.

Una conferma di quanto ipotizzato deriva dai risultati della caratterizzazione calorimetrica, effettuata tramite calorimetria a scansione differenziale DSC.

I valori della temperatura di fusione, T_f [°C], dell'entalpia di fusione corretti per la presenza delle nanocariche ΔH_c [J/g] ($\Delta H_c = \Delta H * 95\%$) e della temperatura di transizione vetrosa T_g [°C], per la matrice pura e per i nanocompositi, sono stati valutati dalla seconda scansione di riscaldamento e sono riportati in tabella 6-2.

Campione	T_f (2° risc) [°C]	$\Delta H_c = 95\% \Delta H$ [J/g] $\Delta H = \Delta H_{melt} - \Delta H_{cold-cry}$	T_g [°C]
PLA	150,9	5,8	58,5
PLA LDH	150,2	2,4	57,7
PLA AO-LDH	150,6	1,2	57,5
PLA A.FER-LDH	150,8	1,9	58

Tabella 6-2. Tabella 6 1. Temperatura di fusione, T_f [°C], ed entalpia di fusione ΔH_c [J/g] valutati dalla seconda scansione di riscaldamento per la matrice e per i nanocompositi formulati con le idrotalciti modificate e non

I valori della temperatura di fusione dei nanocompositi non variano significativamente rispetto al valore registrato per la matrice pura, mentre i valori dell'entalpia di fusione diminuiscono tanto più quanto più uniformemente sono disperse le nanocariche all'interno della matrice. La diminuzione di cristallinità che si registra a seguito dell'introduzione delle idrotalciti modificate e non, è connessa alle interazioni instauratesi fra le nanocariche e la matrice polimerica. Le interazioni

che si stabiliscono fra i gruppi –OH delle idrotalciti ed i gruppi C=O della matrice vincolano localmente la fase amorfa e rendono per motivi sterici, più difficoltosa l'organizzazione delle catene in forme cristalline.

I valori della temperatura di transizione vetrosa registrati risentono dell'azione lubrificante esercitata dalle nanocariche ma anche di eventuali fenomeni degradativi avvenuti durante la fase di preparazione del nanocomposito: la diminuzione del peso molecolare conseguente alla degradazione infatti, porta ad una diminuzione della Tg. Il confronto fra i valori di Tg registrati per i nanocompositi PLA_A.Fer-LDH e PLA_LDH mostra come per il campione PLA_A.Fer-LDH, in cui si beneficia dell'azione stabilizzante della nanocarica, si registra un valore maggiore di Tg rispetto a quello misurato per PLA_LDH.

Le considerazioni che si traggono dall'analisi calorimetrica sono dunque analoghe a quelle tratte dall' analisi reologica.

6.2.3. Termo-ossidazione dei nanocompositi

Il comportamento termo-ossidativo del PLA e dei nanocompositi è stato valutato in seguito ad un processo di invecchiamento accelerato al fine di verificare che le nanoparticelle ibride, una volta disperse all'interno della matrice polimerica, siano capaci di esplicare un'azione protettiva contro la termo-ossidazione nei confronti della matrice stessa.

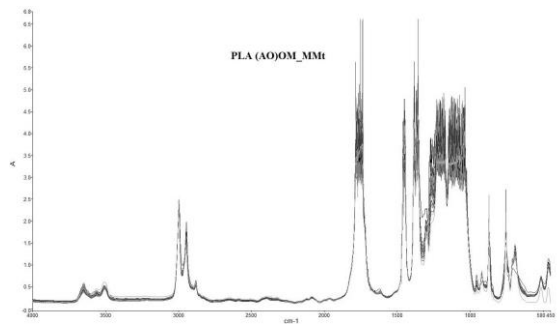
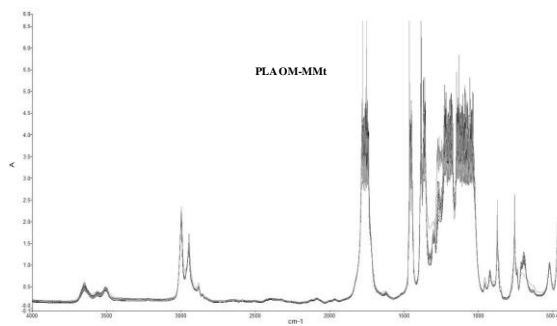
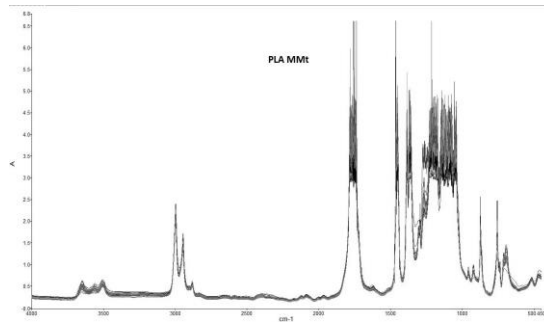
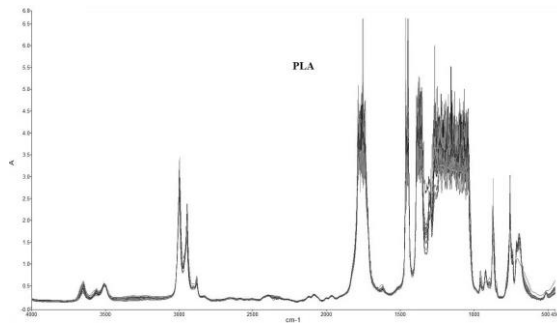
La stabilità termo-ossidativa della matrice pura PLA e dei nanocompositi formulati, (PLA_MMt, PLA_OM-MMt, PLA_(AO)OM-MMt, PLA_OM-MMt/AO PLA_LDH, PLA_AO-LDH, PLA_A.Fer-LDH) è stata valutata in seguito a prove di invecchiamento artificiale effettuate in stufa ventilata a 115°C su film di spessore di 100 µm circa. I fenomeni ossidativi sono stati studiati in fase solida perché più rappresentativi del processo di invecchiamento naturale, mentre lo spessore dei film dei campioni è tale da garantire che non vi sia una ossidazione in condizioni di controllo diffusivo.

Sui film è stata dapprima effettuata la caratterizzazione spettroscopica tramite FT-IR in funzione del tempo di termo-ossidazione. Sapendo che il meccanismo ossidativo della matrice è un meccanismo a catena radicalica che porta alla formazione di anidridi, chetoni e acidi carbossilici [8], si è pensato che la valutazione della stabilità termo-ossidativa dei campioni potesse essere seguita, monitorando negli spettri FT-IR la banda di assorbimento centrata a 1845 cm⁻¹ tipica dei legami anidridici.

La banda di osservazione era stata scelta considerando che le variazioni dei segnali relativi ai gruppi carbonili, gli altri prodotti che si sviluppano durante il processo degradativo, non possono essere monitorate durante il corso del trattamento termo-ossidativo tramite FT-IR. I segnali dei gruppi carbonilici, infatti, ricadono negli stessi numeri d'onda in cui si trovano le bande di assorbimento relative ai gruppi C=O propri della matrice (1700-1750 cm⁻¹) che vanno in saturazione, essendo l'analisi FT-IR una analisi di bulk.

In Figura 6-9 sono riportati gli spettri FT-IR a diversi tempi di esposizione, per la matrice pura e per i nanocompositi.

Nanocompositi a base di Acido Polilattico



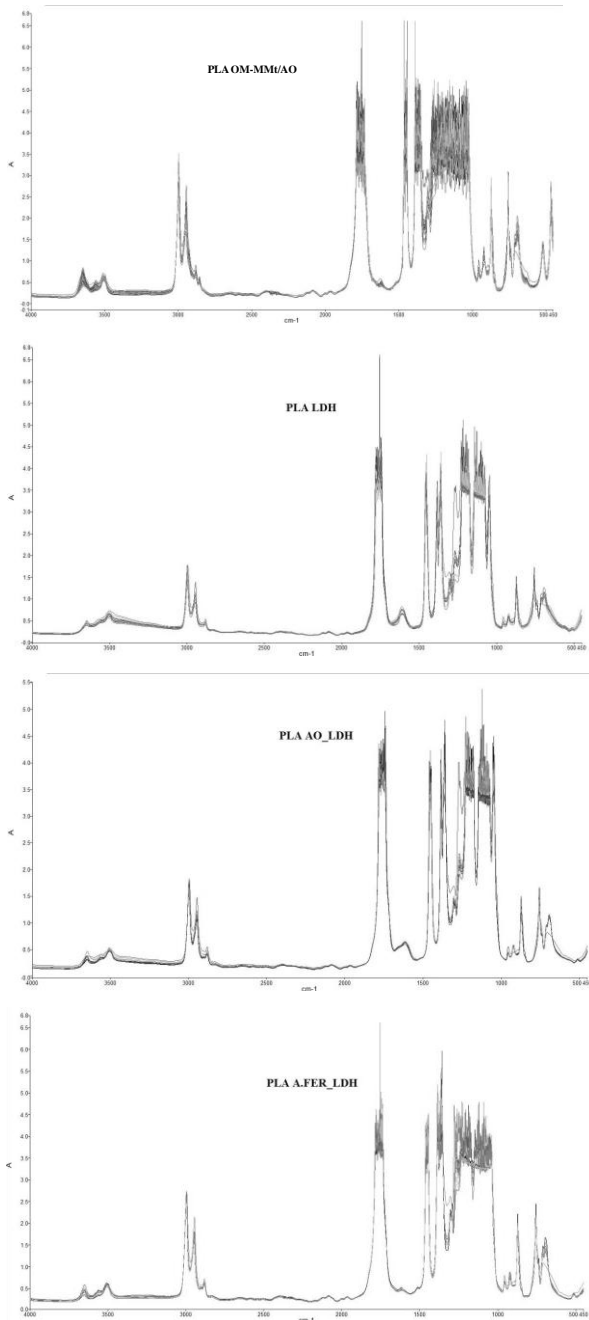


Figura 6-9. Spettri FT-IR collezionati durante il processo termo-ossidativo della matrice pura e dei nanocompositi

Come si evince dall'analisi degli spettri, in questo caso, durante il trattamento termo-ossidativo non si nota la comparsa di nessun picco correlabile con i fenomeni degradativi. Va però detto che nonostante non siano rilevabili alterazioni chimiche tramite FT-IR, i processi degradativi avvengono sicuramente e sono responsabili dell'infragilimento del materiale. Dopo circa 1300 ore di termo-ossidazione, difatti, non è stato più possibile collezionare gli spettri dei campioni PLA, PLA MMt e PLA OM-MMt, mentre, per esempio, si sono potute effettuare le analisi fino oltre le 1700 h per i nanocompositi PLA (AO)OM-MMt e PLA OM-MMt/AO.

Le anidridi, contrariamente a quello che ci si aspettava, non si formano in maniera significativa durante la degradazione termo-ossidativa allo stato solido della matrice PLA e dei suoi nanocompositi, e pertanto la spettroscopia FT-IR si è rivelata una caratterizzazione non adeguata per lo studio del loro comportamento termo-ossidativo. Si è allora effettuata una caratterizzazione spettroscopica tramite ATR-FTIR in funzione del tempo di termo-ossidazione. Le analisi ATR-FTIR sono analisi superficiali e permettono di monitorare qualitativamente l'andamento della degradazione.

Nella tabella 6-3 vengono riportati i numeri d'onda cui cadono le principali bande di assorbimento nell'infrarosso per il PLA [10] per una più immediata interpretazione delle variazioni riscontrate negli spettri ATR_FTIR collezionati a diversi tempi di termo-ossidazione.

NUMERO D'ONDA [CM⁻¹]	GRUPPO/LEGAME	MODALITA' DI VIBRAZIONE
1748	-C=O	Stretch
1456	-CH ₃	Bend
1382, 1365	-CH-	Bend simm. e asim.
1260, 1200	-COO- (estere)	Stretch asim. e simm.
1130, 1093	-C-O-	Stretch simm. e asim.
1047	-OH	Bend
956,920	CH ₃	Rothing
925,865	-C-C-	Stretch

Tabella 6-3. Principali bande di assorbimento nell'infrarosso per il PLA

Tutti gli spettri, riportati in figura 6-10 e 6-11, mostrano uno sdoppiamento del picco relativo ai gruppi carbonilici propri della matrice (1748 cm⁻¹) con l'avanzare

del tempo di esposizione. L'insorgenza del nuovo picco a numeri d'onda maggiori (1754 cm^{-1}) può essere relazionata alla presenza di gruppi chetonici formatisi durante l'ossidazione della matrice [9] o può essere attribuita all'assorbimento dei legami C=O appartenenti a segmenti di catena più piccoli formatisi a causa di un meccanismo degradativo di scissione molecolare.

Dall'analisi degli spettri si notano inoltre variazioni nella regione 670-770 cm^{-1} correlabili a cambi di cristallinità e variazioni dei segnali relativi all'assorbimento dei legami C-O (intervallo 1000-1300 cm^{-1} circa, evidenziato nelle figure).

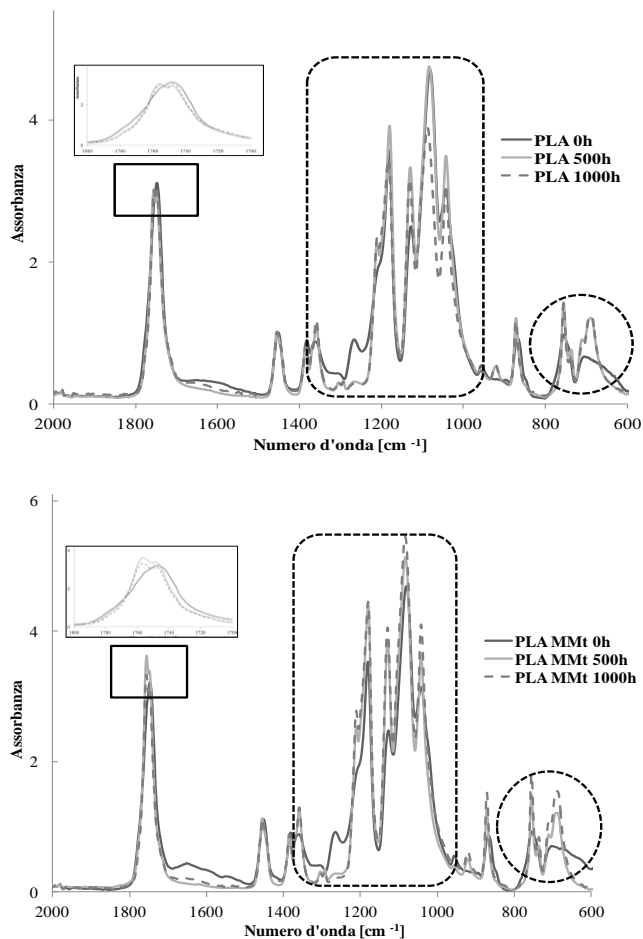
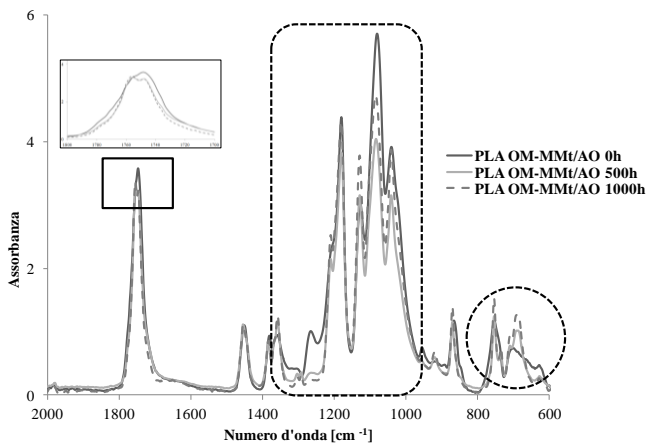
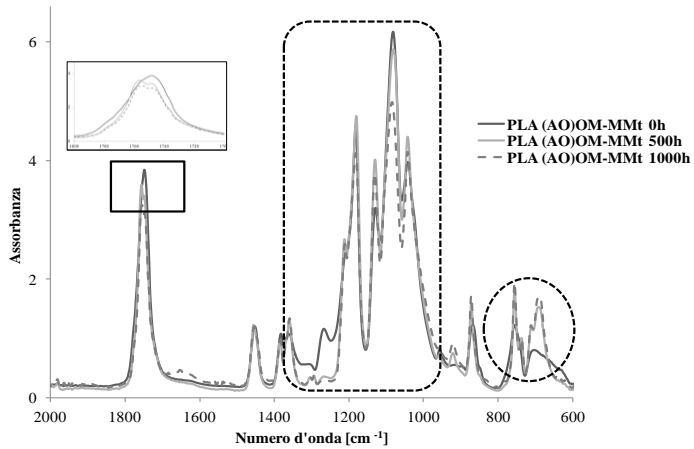
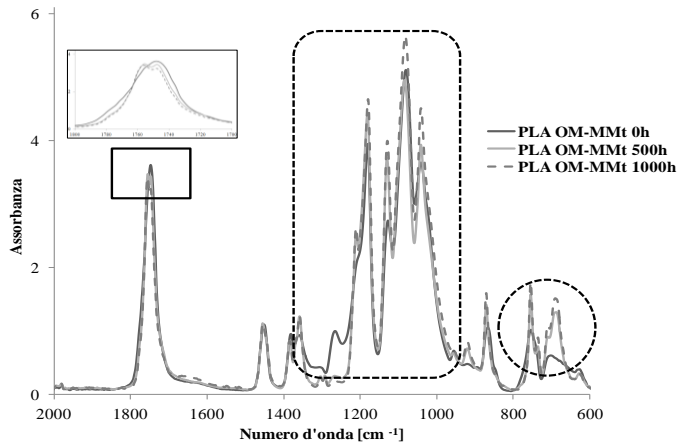


Figura 6-10. Spettri ATR-FTIR della matrice pura e del nanocomposito PLA_MMt



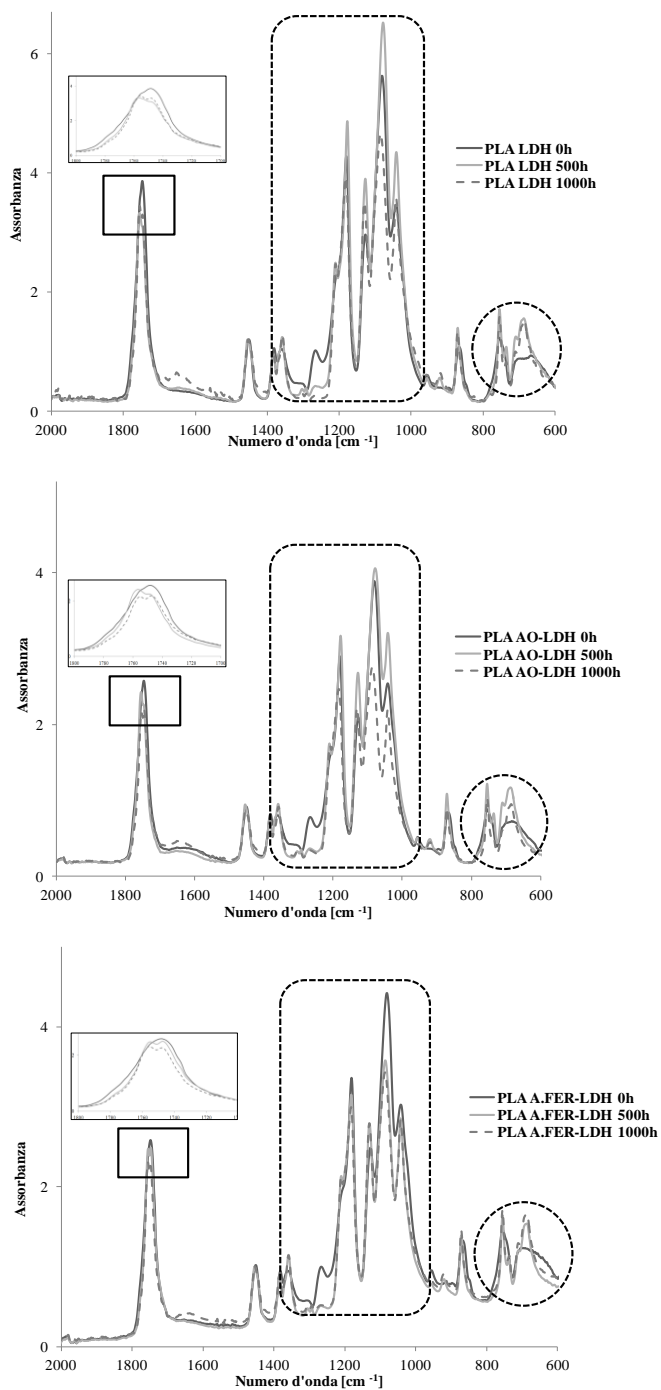


Figura 6-11. Spettri ATR-FTIR dei nanocompositi a base PLA

Da questa analisi qualitativa si deduce che il meccanismo principale di degradazione termo-ossidativa allo stato solido della matrice PLA e dei suoi nanocompositi è connesso con un processo di scissione macromolecolare.

Una indicazione sulla stabilità dei sistemi indagati può venire allora dalla caratterizzazione calorimetrica, considerando che i processi chimico-fisici della degradazione sono collegati ad effetti termici. In altri termini il processo di scissione delle catene è accompagnato da una riduzione del peso molecolare che a sua volta si ripercuote sul valore della temperatura di transizione vetrosa, T_g , e sul grado di cristallinità, X_c . Di conseguenza gli effetti della degradazione sono monitorabili tramite analisi calorimetrica al DSC. Recentemente è stato riportato uno studio che mostra come il PLA sottoposto a degradazione ossidativa allo stato solido sperimenta una diminuzione della T_g secondo la teoria di Fox-Flory e un aumento di cristallinità dovuto ad un processo di chemi-cristallizzazione [8].

Nelle figure 6-12 e 6-13 sono riportati gli andamenti della temperatura di transizione vetrosa, in funzione del tempo di termo-ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi esaminati. I valori di T_g sono stati rilevati dalla seconda scansione per correlare direttamente il dato con il peso molecolare; la prima scansione ha infatti permesso di annullare la storia termica derivante dalla lavorazione ed eliminare l'influenza della cristallinità poiché l'ammontare della fase cristallina stessa cambia in misura diversa, a seconda del campione, durante il trattamento termico [11].

I valori iniziali della temperatura di transizione vetrosa per i sistemi contenenti la montmorillonite e le argille a scambio cationico organo-modificate sono comparabili a quelli della matrice pura (Fig.6-12).

Il nanocomposito PLA_MMt mostra, nelle prime 48h, un' accelerazione dei processi degradativi rispetto a quelli della matrice. La presenza di eventuali impurezze, quali ioni ferro nella MMt, può essere responsabile di un effetto pro-degradante; tuttavia per tempi lunghi le cinetiche termo-ossidative dei due campioni sono comparabili.

La diminuzione della temperatura di transizione vetrosa in funzione del tempo di termo-ossidazione è più marcata per il sistema PLA OM-MMt: in accordo con

quanto trovato per i sistemi a base poliammidica, la decomposizione dell'organo-modificatore accelera i fenomeni degradativi.

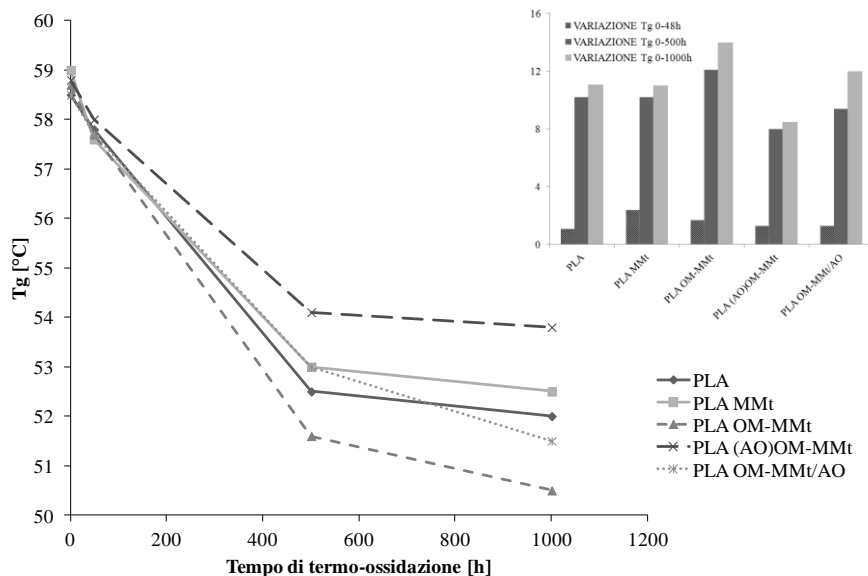


Figura 6-12. Tg in funzione del tempo di termo-ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi formulati con i silicati lamellari; in alto a destra è riportata la variazione nel tempo di Tg

Dall'analisi dei risultati inoltre è possibile supporre che nei sistemi a base di PLA, così come in quelli a base di PA11, lo stabilizzante semplicemente aggiunto durante la miscelazione, non è capace di permanere all'interno della matrice durante la vita utile del materiale. Il nanocomposito PLA_OM-MMt/AO, infatti, seppur stabilizzato inizialmente, per tempi lunghi esibisce una stabilità termo-ossidativa inferiore rispetto la matrice: venuta meno l'azione dell'anti-ossidante, la cinetica degradativa del nanocomposito risente dell'effetto catalitico svolto dalla OM-MMt.

In definitiva i migliori risultati in termini di stabilità, sia a breve che a lungo termine, si ottengono con il campione PLA_(AO)OM-MMt in cui le reazioni degradative avvengono più lentamente.

Le nanoargille organo-modificate con uno ione di ammonio funzionalizzato con le molecole di antiossidante sono in grado, una volta disperse all'interno della matrice di PLA, di esplicare un effetto protettivo nei confronti della matrice

polimerica, aumentandone la durabilità. Così come nel caso dei nanocompositi a base di PA11, anche per i nanocompositi a base di PLA, il nuovo approccio alla stabilizzazione è stato impiegato con successo per l'ottenimento di nanocompositi con una migliore stabilità termica rispetto i nanocompositi tradizionali, anche nel caso in cui questi siano stabilizzati secondo l'approccio convenzionale.

Come detto precedentemente, i benefici che si traggono nel legare covalentemente lo stabilizzante nello ione ammonio sono ascrivibili al rilascio di sottoprodotti contenenti funzionalità antiossidanti, in seguito alla reazione di decomposizione dell'organo-modificatore. La reazione di eliminazione di Hoffman diventa un mezzo per rilasciare più lentamente lo stabilizzante e per veicolarlo all'interno della matrice, proprio all'interfaccia fra le strutture organiche e inorganiche, punto critico per l'innesco dei processi degradativi.

Anche gli idrossidi intercalati con gli stabilizzanti sono capaci di esplicare la loro azione protettiva nei confronti della matrice. Le nanoparticelle ibride riescono a rallentare le reazioni radicaliche di degradazione della matrice aumentando la durabilità e la resistenza alla termo-ossidazione della matrice stessa. Sebbene, infatti, i valori iniziali della temperatura di transizione vetrosa per i sistemi contenenti le argille a scambio anionico siano inferiori a quelli della matrice pura per l'effetto lubrificante esercitato dalle nanocariche (Fig. 6-13), la diminuzione della Tg nel corso del trattamento termico è più contenuta ad indicare appunto, una migliore stabilità termo-ossidativa. L'analisi della variazione dei valori della Tg durante le prime 48h di trattamento termico, suggerisce che l'ossidazione della matrice e del nanocomposito PLA_LDH inizia con il trattamento termico, mentre per i sistemi stabilizzati i fenomeni degradativi iniziano dopo un tempo di induzione. La termo-ossidazione in questi nanocompositi, inoltre, procede con una cinetica che si mantiene più bassa rispetto a quella della matrice pura. Particolarmente performante ai fini della stabilizzazione del PLA sembra essere la nanocarica AO-LDH. Oltre all'efficacia del tipo di stabilizzante stesso intercalato, bisogna considerare che il nanoibrido in questione contiene una maggiore quantità di antiossidante e risulta meglio disperso all'interno della matrice, e quindi migliore sarà anche la distribuzione dello stabilizzante, rispetto alle altre nanocariche.

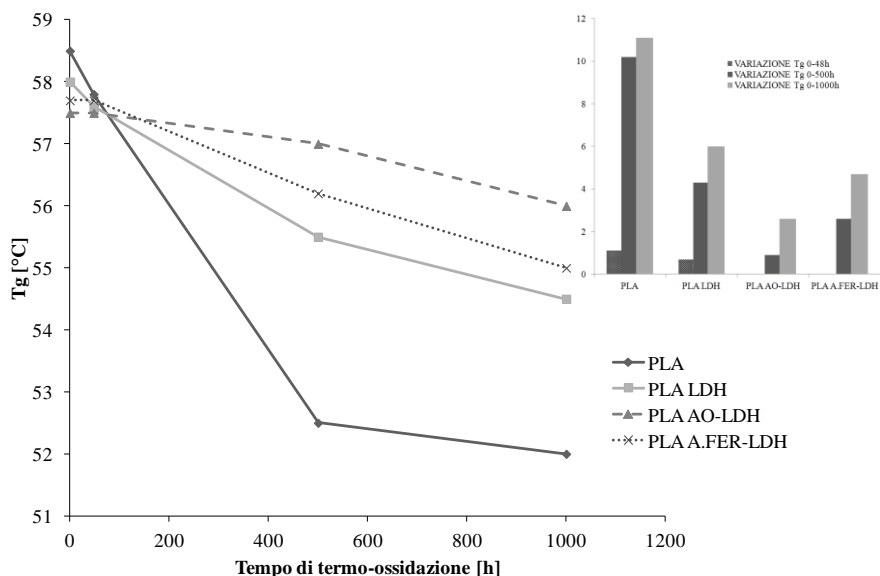


Figura 6-13. Tg in funzione del tempo di termo-ossidazione per la matrice pura e i per i nanocompositi formulati con gli idrossidi; in alto a destra è riportata la variazione nel tempo di Tg

Durante l'invecchiamento termico artificiale sono stati monitorati anche la temperatura di fusione, T_f , e la variazione del grado di cristallinità, parametri che risentono dei fenomeni degradativi. I valori dell'entalpia e della temperatura di fusione sono stati registrati durante la prima scansione per monitorare direttamente le variazioni di tali parametri durante il trattamento termico.

In tabella 6-4 sono riportati i valori della T_f [°C], dell'entalpia di fusione, ΔH [J/g], e il grado di cristallinità calcolato normalizzando il valore dell'entalpia di fusione alla percentuale di polimero presente nel campione in esame (ΔH_c) e dividendo questo valore per il valore teorico, $\Delta H^\circ=93$ J/g, dell'entalpia del PLA 100% cristallino ($X_c = \Delta H_c / \Delta H^\circ$ %) [12].

L'aumento della T_f che si registra durante il tempo di termo-ossidazione, è connesso con la formazione nella fase amorfa, a seguito della scissione di catena, di oligomeri e composti a basso peso molecolare che migrano nella fase cristallina e contribuiscono ad accrescere lo spessore dei cristalli.

CAMPIONE	T _f (1°S) [°C]	ΔH (1°S) [J/g]	X _c % (ΔH°=93J/g)
PLA 0h	150,8	7,8	8,3
PLA 48h	152	37,45	40,3
PLA 500h	157	64,7	69,6
PLA 1000h	159	68,8	74
PLA MMt 0h	151	9	10,2
PLA MMt 48h	152	39,8	45
PLA MMt 500h	157,3	68	77
PLA MMt 1000h	157,8	71,7	81,2
PLA OM-MMt 0h	149,8	5,5	6,2
PLA OM-MMt 48h	153,3	31	35,1
PLA OM-MMt 500h	156	56,5	64
PLA OM-MMt 1000h	158,8	63,2	71,5
PLA (AO)OM-MMt 0h	150,5	8	9
PLA (AO)OM-MMt 48h	151,3	33,3	37,7
PLA (AO)OM-MMt 500h	156	60,3	68,3
PLA (AO)OM-MMt 1000h	158	64,1	72,5
PLA OM-MMt/AO 0h	149,2	8,7	9,9
PLA OM-MMt/AO 48h	151,8	38,5	43,6
PLA OM-MMt/AO 500h	156,6	60,5	68,5
PLA OM-MMt/AO 1000h	158,5	69,5	78,7
PLA LDH 0h	152,1	9	10,2
PLA LDH 48h	152,1	37	41,9
PLA LDH 500h	157,5	59	66,8
PLA LDH 1000h	158,5	65,3	74
PLA LDH IRG 0h	150	8	9
PLA LDH IRG 48h	153	39	44,1
PLA LDH IRG 500h	157,6	60	67,9
PLA LDH IRG 1000h	157,6	60,5	68,4
PLA LDH A.FER 0h	149	9	10,2
PLA LDH A.FER 48h	152,3	41	46,4
PLA LDH A.FER 500h	160	60	68
PLA LDH A.FER 1000h	160,3	66,3	75

Tabella 6-4. Temperatura di fusione, T_f [°C], entalpia di fusione, ΔH [J/g], e grado di cristallinità per la matrice pura e per i nanocompositi.

Le variazioni della cristallinità in funzione del tempo di termo-ossidazione sono connesse ad un processo di chemi-cristallizzazione: i fenomeni di rottura delle catene macromolecolari nella fase amorfa, producono un aumento di macromolecole a basso peso molecolare che, essendo più mobili, favoriscono sia l'accrescimento dei cristalli esistenti che la formazione di nuovi centri di nucleazione.

L'interpretazione dei dati relativi alle variazioni, durante la termo-ossidazione, della cristallinità deve tener conto comunque dell'effetto intrinseco che esercitano le nanocariche sui processi di cristallizzazione stessi. Le conclusioni che si possono trarre dall'analisi di questi risultati sono in accordo con quanto dedotto precedentemente: i sistemi in cui gli anti-ossidanti sono intercalati fra gli strati lamellari risultano stabilizzati.

6.2.4. Foto-ossidazione dei nanocompositi

La resistenza ai raggi ultravioletti è un fattore chiave per molte applicazioni per esterni e per *packaging*. Lo studio del comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e dei nanocompositi formulati è stato eseguito al fine di verificare che i nanoibridi prodotti a partire dalle argille a scambio cationico, dispersi all'interno della matrice polimerica, permettessero di ottenere un nanocomposito multifunzionale ad elevata durabilità e con una buona foto-resistenza.

La degradazione foto-ossidativa è stata effettuata sottoponendo la matrice poliammidica e i nanocompositi ad invecchiamento accelerato in un foto-ossidatore Q-UV. Il PLA non assorbe alla lunghezza d'onda usata per i cicli di irradiazione (313 nm), quindi non si ha la diretta foto-scissione del gruppo estere alifatico secondo un meccanismo Norrish II; le reazioni foto-chimiche, pertanto, inizieranno a causa di impurezze o difetti cromofori della catena. Il meccanismo degradativo della matrice incomincerà, poi, per estrazione dell'idrogeno dal carbonio terziario in posizione α rispetto al gruppo estere e porterà alla formazione di un macroradicale che una volta ossidato si decomporrà a dare anidridi, chetoni e acidi carbossilici [13].

Dall'analisi degli spettri FT-IR dei diversi campioni analizzati si nota un aumento dell'assorbanza al crescere del tempo di foto-ossidazione nella regione compresa fra 1800- 1900 cm^{-1} e in quella compresa fra 4000 e 3000 cm^{-1} circa. Nel caso delle reazioni foto-ossidative, pertanto, l'andamento dei processi degradativi può essere seguito tramite spettroscopia FT-IR.

In Figura 6-14 e 6-15 sono riportati gli spettri FT-IR a diversi tempi di foto-ossidazione per la matrice pura e per i nanocompositi caricati con i differenti tipi di montmorillonite (PLA, PLA-MMt, PLA_OM-MMt, PLA_(UV)OM-MMt, PLA_OM-MMt/UV). Gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco di riferimento a 2997 cm^{-1} relativo allo stretching asimmetrico dei gruppi CH_3 del PLA [14].

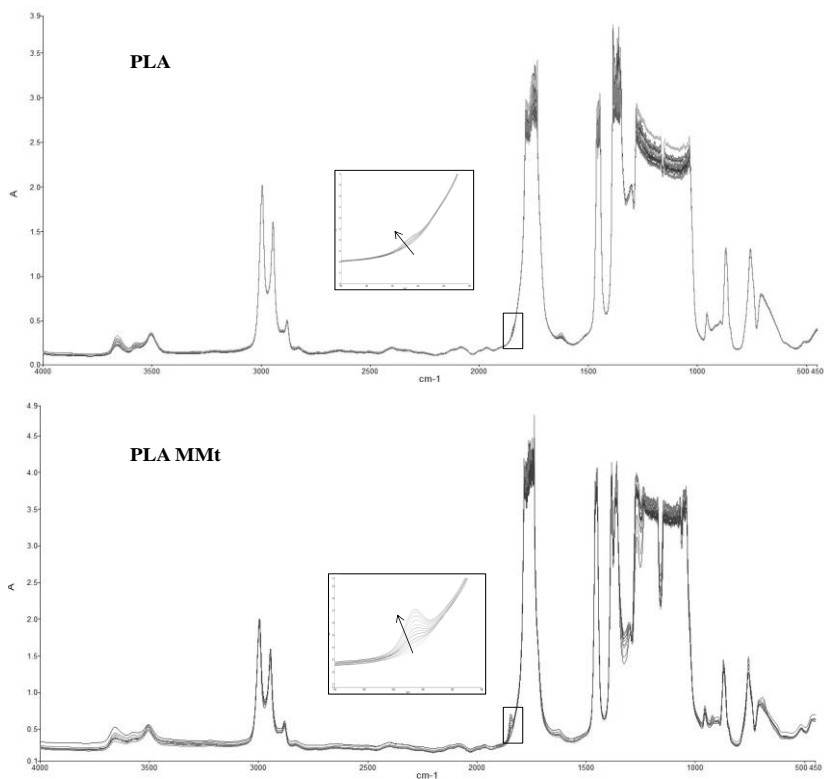


Figura 6-14. Spettri FT-IR a diversi tempi di foto-ossidazione per il PLA e PLA_MMt

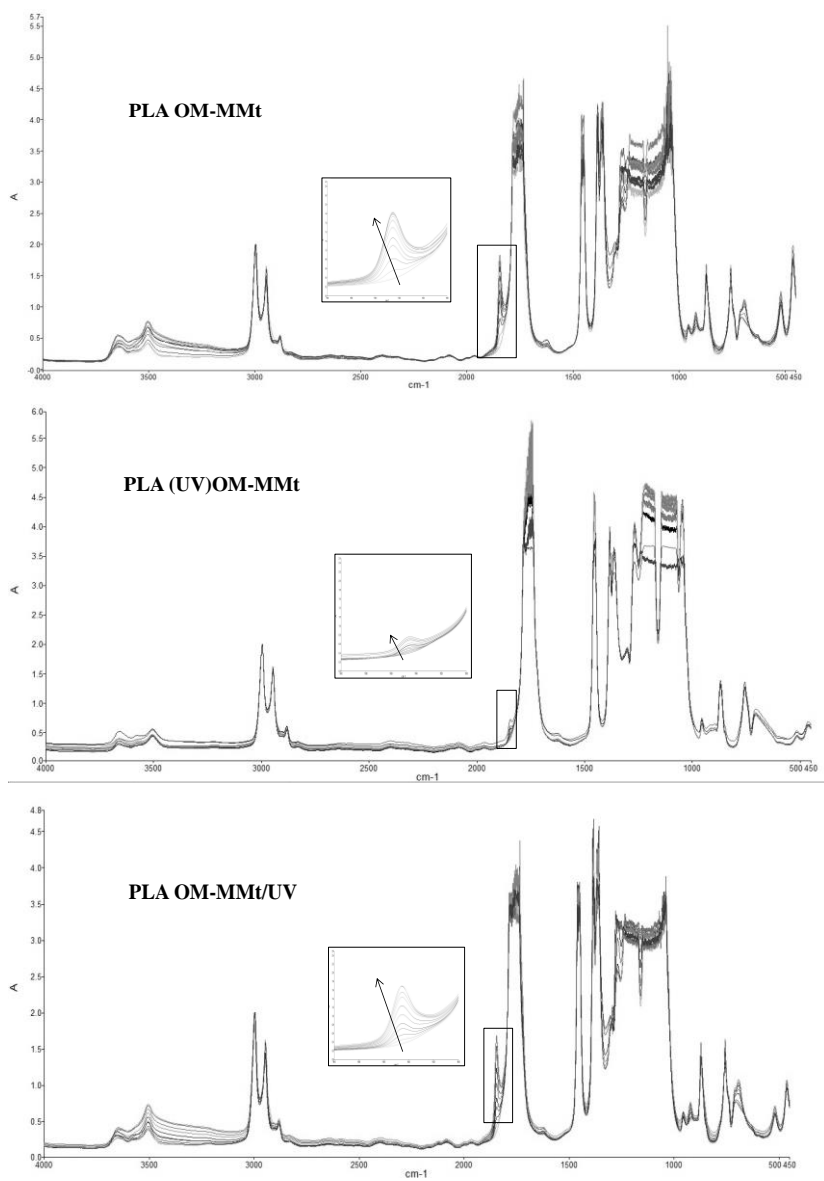
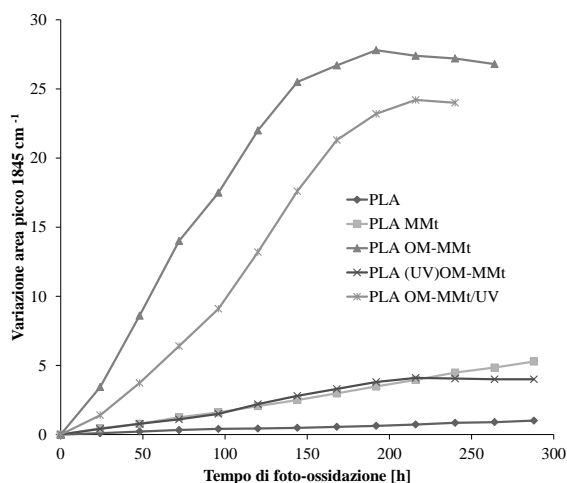


Figura 6-15. Spettri FT-IR per i nanocompositi PLA_OM-MMt, PLA_(UV)OM-MMt e PLA_OM-MMt/UV

Dall'analisi degli spettri di tutti i campioni si nota che all'aumentare del tempo di foto-ossidazione sul lato sinistro della banda dei carbonili appare una spalla che,

via via, aumenta di intensità ed evolve in un vero e proprio picco centrato a 1845 cm^{-1} . L'aumento di assorbanza nella regione degli idrossili con il tempo di esposizione si registra, invece, solo per i nanocompositi PLA_OM-MMt/UV, PLA_MMt e PLA_OM-MMt, ed è dovuto ad altri sottoprodotti del meccanismo foto-ossidativo, quali idroperossidi e alcoli, che si sviluppano durante il periodo di esposizione [14]. Il comportamento foto-ossidativo della matrice pura e dei nanocompositi è stato studiato, quindi, monitorando la banda di assorbimento centrata a 1845 cm^{-1} tipica dei legami anidridici [13,15]. Nello specifico la valutazione della stabilità foto-ossidativa è stata stimata calcolando, nello spettro differenza rispetto allo spettro al tempo zero, l'area sottesa dal picco a 1845 cm^{-1} .

In figura 6-16 è riportata la variazione dell'area del picco in esame in funzione del tempo di foto-ossidazione.



Tutti i nanocompositi mostrano una cinetica degradativa maggiore rispetto quella della matrice. Ciò suggerisce che la montmorillonite stessa ha un effetto prodegradante: la presenza di metalli di transizione o di impurità cromofore nella struttura dell'argilla potrebbero rispettivamente favorire la foto-decomposizione degli idroperossidi del PLA o avere un effetto induttivo e portare quindi, ad una accelerazione dei processi ossidativi della matrice polimerica. Alcuni autori

attribuiscono l'effetto pro-degradante alla presenza dei gruppi idrossilici dell'argilla che potrebbero favorire il meccanismo di degradazione idrolitica [16].

La velocità di degradazione del PLA aumenta significativamente allorché nel sistema sono presenti le argille organo-modificate: la migliore dispersione della nanocarica rispetto al caso in cui i nanocompositi sono stati formulati usando la MMT sodica, e la decomposizione dello ione ammonio sono responsabili di un effetto catalitico sui processi degradativi.

Ancora una volta lo stabilizzante UV legato covalentemente all'organo-modificatore si è rivelato utile nella formulazione di nanoparticelle ibride capaci di migliorare la stabilità del nanocomposito stesso anche rispetto al caso in cui il nanocomposito sia stato stabilizzato secondo l'approccio tradizionale (stabilizzante libero nel sistema). La cinetica della foto-ossidazione del nanocomposito PLA OM-MMT/UV, infatti, analogamente a quanto succedeva per l'omologo nanocomposito a base di PA11, aumenta dopo un tempo t , a causa o del consumo incontrollato dello stabilizzante o della migrazione e/o volatilizzazione dello stabilizzante stesso.

Così come ipotizzato per i sistemi a base di PA11, anche per i sistemi a base di PLA possiamo supporre che le nanoparticelle ibride beneficino della reazione di eliminazione di Hoffman che rilascia gradualmente sottoprodotti stabilizzanti, anziché pro degradanti, e dà la possibilità di usufruire dell'azione stabilizzante più a lungo nel tempo.

6.3. Conclusioni

I nanocompositi a base di PLA formulati tramite miscelazione allo stato fuso con le nanocariche ibride multifunzionali ((ST)OM-MMT e ST-LDH) mostrano una migliore stabilità sia termo- che foto- ossidativa rispetto ai nanocompositi tradizionali.

Il meccanismo principale di degradazione termo-ossidativa allo stato solido della matrice PLA e dei suoi nanocompositi è connesso con un processo di scissione

macromolecolare pertanto, gli effetti della degradazione sono stati monitorati principalmente tramite analisi calorimetrica al DSC.

Il comportamento foto-ossidativo della matrice polimerica pura e dei sistemi contenenti le argille a scambio cationico è stato indagato attraverso lo studio e l'elaborazione degli spettri FT-IR collezionati ad intervalli di tempo regolari.

L'analisi dei valori della temperatura di transizione vetrosa in funzione del tempo di termo-ossidazione per i sistemi caricati con le argille a scambio cationico e per la matrice pura ha evidenziato che la cinetica dei processi degradativi è più veloce per il sistema PLA_OM-MMt. Analogamente a quanto visto per i nanocompositi a base di PA11, i risultati suggeriscono che la decomposizione termica dell'organo-modificatore origina prodotti che catalizzano i fenomeni degradativi della matrice.

Il nuovo approccio alla stabilizzazione, ovvero legare covalentemente lo stabilizzante all'organo-modificatore, apporta benefici in termini di stabilità dei sistemi perché in seguito alla decomposizione dell'organo-modificatore vengono rilasciati sottoprodotti contenenti funzionalità antiossidanti. In questo modo la reazione di eliminazione di Hoffman non è più una reazione indesiderata ma, anzi, diventa un mezzo per rilasciare gradualmente lo stabilizzante e per veicolare lo stabilizzante stesso all'interno della matrice e in particolare proprio all'interfaccia fra le strutture organiche e inorganiche.

Analoghe conclusioni si possono trarre dall'analisi del comportamento foto-ossidativo.

Lo studio del comportamento termo-ossidativo dei nanocompositi contenenti i nanoibridi a base di argille a scambio anionico, ovvero l'analisi della variazione dei valori della T_g in funzione del tempo di termo-ossidazione, ha evidenziato come durante le prime 48h di trattamento termico l'ossidazione della matrice e del nanocomposito PLA_LDH iniziano con il trattamento termico, mentre per i sistemi stabilizzati i fenomeni degradativi iniziano dopo un tempo di induzione. La termo-ossidazione in questi nanocompositi, inoltre, procede con una cinetica che si mantiene più bassa rispetto a quella della matrice pura.

Le innovative nano-cariche prodotte a partire da entrambi i tipi di argilla, a scambio anionico e cationico, sono in grado di veicolare le molecole stabilizzanti all'interno della matrice polimerica ottimizzandone la dispersione; inoltre permettono al sistema di poter usufruire dell'azione stabilizzante nella regione interfacciale fra argilla e matrice polimerica, punto critico per l'inizio dei processi degradativi.

I risultati ottenuti pertanto, dimostrano che i nanobridi multifunzionali prodotti riescono a migliorare la durabilità dei nanocompositi, anche rispetto ai nanocompositi stabilizzati secondo l'approccio tradizionale in cui l'efficienza degli stabilizzanti è ridotta per via del loro consumo, migrazione, volatilizzazione, decomposizione, durante le fasi di produzione dei nanocompositi stessi, o per via del loro adsorbimento sulla superficie dell'argilla.

Bibliografia

- [1] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, *Polym Degrad Stab*, 95: 1751-1758 (2010)
- [2] K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino, *Mater Sci Eng*, 29: 1433-1441 (2009)
- [3] JM. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, *Progr. Polym. Sci.* 38: 1504– 1542 (2013)
- [4] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, 24: 815–840 (2003)
- [5] N. Nakayama, T. Hayasi, *Polym Degrad Stab*, 92: 1255- 1264 (2007)
- [6] N. Cao, X. Yang, Y. Fu, *Food Hydrocoll.*, 23: 729–735 (2009)
- [7] L. Yang, AT. Paulson, *Food Res. Internat.*, 33: 571–578 (2000)
- [8] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelardgarnier, C.Sollogoub, B. Fayolle, *Eur. Polym. J.* 50: 109-116 (2014)
- [9] S.Bocchini, K. Fukushima, A. Blasio, A Fina, A. Frache, F.Geobaldo, *Biomacromol.*, 11: 2919-2926 (2010)
- [10] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.*, 4: 835–864 (2004)
- [11] A. Gregorova, Cap 1, Dr. Amal Ali Elkordy (Ed.), ISBN: 978-953-51-0947 (2013)
- [12] E. Fischer, H. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid-ZZ Polym.*, 251: 980-990 (1973)
- [13] M.Gardette, S.Therias, J.L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois, *Polym. Deg. Stab*, 96: 616-623 (2011)
- [14] S.Bocchini, A. Frache, *Express Polym. Lett.*, 7: 431- 442 (2013)
- [15] DW. Mayo, Wiley, New York, 179-204 (2003)
- [16] SS. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, *Nano Lett*, 2: 1093- 1096 (2002)

7. Conclusioni

In questo lavoro è stata formulata una nuova classe di nanocompositi a base di bio-polimeri e argille organo-modificate con una migliore stabilità sia termo- che foto-ossidativa rispetto ai nanocompositi tradizionali.

In particolare sono state usate sia argille a scambio anionico che cationico per formulare nuove tipologie di nanocariche stabilizzate seguendo due diverse strade per l'intercalazione delle molecole stabilizzanti.

In un caso tali molecole sono state legate covalentemente all'organo-modificatore commerciale [(ST)OM] e successivamente questi innovativi organo-modificatori-stabilizzanti sono stati inseriti all'interno degli strati di una montmorillonite sodica per produrre un nuovo tipo di nanocarica multifunzionale [(ST)OM-MMt].

Nel secondo caso sono state prodotte nanoparticelle tramite intercalazione diretta di anioni stabilizzanti organici in idrossidi doppi lamellari e l'azione compatibilizzante è affidata agli stabilizzanti organici stessi.

Tutti i nano-ibridi prodotti sono stati utilizzati per formulare nanocompositi a base di poliammide 11 (PA11) e acido polilattico (PLA), di cui sono state valutate le proprietà reologiche, calorimetriche, la morfologia e la resistenza alla termo- e/o foto-ossidazione.

Le innovative nano-cariche prodotte riescono a disperdersi meglio all'interno della matrice rispetto alle nanocariche tradizionali e, nel caso in cui gli stabilizzanti impiegati siano degli anti-ossidanti, riescono a proteggere il nanocomposito dalla degradazione termo-ossidativa già durante le fasi di lavorazione.

Tutti i nanocompositi formulati presentano una resistenza termo- e foto-ossidativa di gran lunga maggiore rispetto ai nanocompositi tradizionali.

Il successo della stabilizzazione a lungo termine può attribuirsi alla possibilità data allo stabilizzante di agire localmente all'interfaccia fra la matrice organica e la nanocariche inorganiche ovvero nel punto critico per l'inizio dei processi degradativi.

Inoltre, l'aver legato chimicamente gli stabilizzanti all'organo-modificatore permette di ottenere dei benefici dalla decomposizione dell'organo-modificatore stesso: a seguito della reazione di eliminazione di Hoffman, infatti, lo ione ammonio rilascia sottoprodotti con funzionalità stabilizzanti; quindi, non solo si evita l'effetto catalitico della reazione di eliminazione di Hoffman sul processo degradativo ampiamente documentato in letteratura, ma si ottiene per di più un effetto stabilizzante.

L'intercalazione dello stabilizzante all'interno degli strati lamellari inoltre, ne rallenta la migrazione e/o volatilizzazione che invece si sperimenta per i sistemi in cui lo stabilizzante sia semplicemente caricato in fase di produzione. Le nano-argille diventano così carrier di molecole stabilizzanti e ciò porta ad ottenere una migliore dispersione delle molecole stesse all'interno della matrice polimerica.

È stato altresì messo in evidenza come la stabilità termica di stabilizzanti termolabili migliori una volta che questi vengono intercalati all'interno delle lamelle.

Il nuovo approccio alla stabilizzazione offre, pertanto, una possibile soluzione ai problemi riscontrati con l'uso tradizionale degli stabilizzanti in quanto permette di proteggere lo stabilizzante stesso contro la degradazione indotta dai fattori ambientali, lo si riesce a disperdere meglio all'interno della matrice polimerica, si evita o si ritarda la sua migrazione e lo si rende più efficace poiché la sua azione è localizzata all'interfaccia organico/inorganico, punto critico per l'inizio dei processi degradativi della matrice polimerica.

L'approccio utilizzato in questa tesi di dottorato nella stabilizzazione dei nanocompositi è un approccio innovativo e multidisciplinare che ha portato a formulare con successo una nuova classe di nanocompositi a base bio-polimerica con controllata durabilità e basso impatto ambientale. L'idea di avere una stabilizzazione "disponibile on demand" assicura una durabilità maggiore dei nanocompositi ed è un approccio che può essere esteso più genericamente per la formulazione di nanocompositi innovativi ad elevate prestazioni.

DISSEMINAZIONE DEI RISULTATI

1. Elenco delle pubblicazioni su riviste ISI

N. Tz. Dintcheva, E. Morici R. Arrigo, F. P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab
Structure-properties relationships of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)
filled PS nanocomposites

eXPRESS Polymer Letters 6 (2012) 561-571

N. Tz. Dintcheva, E. Morici, R. Arrigo, F. P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab
UV-stabilisation of polystyrene-based nanocomposites provided by polyhedral
oligomeric silsesquioxanes (POSS)

Polymer Degradation and Stability 97 (2012) 2313-2322

N. Tz. Dintcheva, E. Morici R. Arrigo, F. P. La Mantia,
Interaction in POSS-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites

Polymer Journal 46 (2014) 160-166

E. Morici, R. Arrigo, N. Tz. Dintcheva
Quercetin as natural stabilizing agent for bio-polymer

AIP Conference Proceedings 1599, 314 (2014) doi: 10.1063/1.4876841

R. Arrigo, N. Tz. Dintcheva, E. Morici, F.P. La Mantia
Performances and morphology of polyamide/carbonaceous structures based fibers

AIP Conference Proceedings 1599, 330 (2014) doi: 10.1063/1.4876845

E. Morici, N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo
On the role of Multi-functional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in
Polystyrene - Zinc Oxide Nanocomposites

Journal of Polymer Engineering (2014) doi: 10.1515/polyeng-2014-0212

N. Tz. Dintcheva, E. Morici, S. Al-Malaika

Novel organo-modifier for thermally-stable polymer-layered silicate nanocomposites

Accepted for publication in Polymer

N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, E. Morici, C. Gambarotti, S. Carroccio, S. Coiai, G. Filippone

Hindered Amine Light Stabilizers-functionalized Carbon Nanotubes as multi-functional fillers for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

Submitted to Composites Part B

2. Elenco delle memorie presentate a congressi nazionali

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia

Nanocompositi a base polimerica e molecole POSS: comportamento reologico e proprietà fisiche

XII Convegno dell'Associazione Italiana di Reologia-SIR, Ustica (PA), 3-6 luglio 2012

N. Tz. Dintcheva, E. Morici, F.P. La Mantia

Il ruolo di molecole POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) sulle relazioni proprietà struttura nei nanocompositi a base polistirenica

XI Convegno Nazionale AIMAT, Gaeta (LT), 16 – 19 settembre 2012

Elisabetta Morici, NadkaTz. Dintcheva, Rossella Arrigo, Francesco Paolo La Mantia

Nanocomposites based on Polystyrene and POSS molecules: properties and photostability

IX Convegno INSTM, Bari, 30 giugno – 3luglio 2013

N. Tz. Dintcheva, G. Sironi, R. Arrigo, E. Morici, F. P. La Mantia
Natural compounds as light stabilizers for biodegradable polymers
IX Convegno INSTM, Bari, 30 giugno – 3 luglio 2013

E. Morici, N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo
Natural stabilization for bio-polymeric systems
Congresso Società Italiana Biomateriali (SIB)
Palermo, 2-4 Luglio 2014

E. Morici, N.Tz. Dintcheva
Nanocompositi ad elevata resistenza termo-ossidativa a base di poliammide e nano-
argille multifunzionali
XII Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle
Macromolecole, Lecce, 21-24 Settembre 2014

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Nanocompositi a base di polistirene e ossido di zinco: azione disperdente delle
molecole POSS
XII Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle
Macromolecole, Lecce, 21-24 Settembre 2014

3. Elenco delle memorie presentate a congressi internazionali

N.Tz. Dintcheva, G. Sironi, R. Arrigo, E. Morici, F.P. La Mantia
Natural anti-oxidant additives for bio-degradable polymers
7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and
Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia

Understanding the physical and/or chemical interaction in POSS-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites

7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia, V. Malatesta, J.J. Schwab

How the POSS molecules improve the UV stability of polystyrene based nanocomposites?

7th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Prague, Czech Republic, 02-06 September 2012

Nadka Tz. Dintcheva, Elisabetta Morici, Sahar Al-Malaika

Effect of extrusion and photo-oxidation behaviour on polyamide11/clay nanocomposites

European Polymer Congress EPF 2013, Pisa (Italy), 16 – 21 June 2013

Elisabetta Morici, Nadka Tz. Dintcheva, Rossella Arrigo, Francesco Paolo La Mantia

Poss-poly(ethylene-co-acrylic acid) nanocomposites:physical interaction

European Polymer Congress EPF 2013, Pisa (Italy), 16 – 21 June 2013

N.Tz. Dintcheva, E. Morici, S. Al-Malaika

Polyamide 11/clay nanocomposites: Effect of extrusion, thermo- and photo-oxidation behavior

30th Polymer Degradation Discussion Group Conference 2013, Paris (France), 1-4 September 2013

N.Tz. Dintcheva, S. Al-Malaika, E. Morici

Thermally-stable polymer-layered silicate nanocomposites through intercalation of novel organo-modifier

8th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Portoroz, Slovenia, 31 August – 4 September 2014

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, S. Al-Malaika, Lucia Pérez Amaro, E. Passaglia
Advanced nanofillers for polymers: antioxidants immobilized in layered clays
8th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Portoroz, Slovenia, 31 August – 4 September 2014

E. Morici, N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, F.P. La Mantia
Photo-oxidation behaviour and morphology of zinc oxide-polymer based nanocomposites
8th International Conference on “Polymer Modification, Degradation and Stabilization”, Portoroz, Slovenia, 31 August – 4 September 2014

ATTIVITÀ FORMATIVA

1. Elenco Corsi seguiti

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

2. Elenco Seminari seguiti

- "Process Intensification for Carbon Capture" (Prof.ssa R. Ocone)
Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
12 aprile 2012
- "Indici bibliometrici: come valutare la propria attività scientifica" (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca") Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
19 aprile 2012
- "La sicurezza sociale dei giovani ricercatori: situazione pensionistica e accesso al credito" (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca") Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
3 maggio 2012
- "Università e imprese: come progettare la ricerca" (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca") Consorzio ARCA, viale delle Scienze ed.16, Palermo
21 settembre 2012
- "L'uso dei modelli computazionali per descrivere fenomeni complessi in medicina: un nuovo approccio alla ricerca medica" (Dott. C. Scardulla) Aula del Consiglio della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze, Palermo
22 ottobre 2012
- " Shaping stem cell micro-environment through biomimetic materials and microfluidic platform" (Prof. N. Elvassore) Presidenza della Facoltà di Ingegneria , Aula C330, viale delle Scienze, Università di Palermo
23 novembre 2012
- " Modifiche superficiali dei materiali metallici mediante tecnologie plasma" (Prof.ssa E. Angelini), Aula B020 (Edif.6), viale delle Scienze, Università di Palermo
22 marzo 2013
- " Stress-related instabilities during anodic oxide growth" (Prof. J. Proost), Aula conferenze DICAM, viale delle Scienze, Università di Palermo
6 Giugno 2013

- " Development of polymer as vector for gene therapy Molecularly imprinted polymers: a powerful technic for selective sequestration of molecule target" (Prof.ssa L. Mespouille) Presidenza della Facoltà di Ingegneria, Aula satelliti, viale delle Scienze, Università di Palermo

27 giugno 2013

- " Specializzazione cellulare tramite stimoli meccanici" (Prof. Paolo Netti), Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze Università di Palermo.

11 luglio 2013

- "Quadrature Based Moment Methods for the Simulation of Gas-Liquid Multiphase Flows". (Prof. Daniele Marchisio), Aula del Consiglio di Facoltà, viale delle Scienze Università di Palermo.

3 Dicembre 2013

- "Il prototipo REAPOWER di UNIPA. Produzione di energia elettrica da gradienti salini: primo impianto pilota in Italia, Aula Capitò, Presidenza della Facoltà di Ingegneria, viale delle Scienze Università di Palermo.

13 marzo 2014

- "New aspects for economical evaluations in the 21th century. Application to food, nutraceutical and pharmacy market" (Prof. Ignacio Gracia Fernández), Aula Gainazzi Ed.6, viale delle Scienze Università di Palermo.

1-2 luglio 2014

3. Elenco Scuole frequentate

Scuola AIMAT 2012

Advances in Materials sciences and Technologies

Ischia Porto (NA), 11-15 luglio 2012

Scuola GRICU PhD NATIONAL SCHOOL 2013

Free radical polymerization: kinetics, statistical thermodynamics and engineering aspects / Advanced topics in sustainable chemical engineering

Salice Terme (PV), 15-21 Settembre 2013

Scuola WINTER SCHOOL 2014

Strumenti per l'attuazione della Green Economy per Il 2020: infrastrutture verdi ed ecoinnovazione

Palermo (PA), 17-21 marzo 2014

4. Altro

Correlatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanocompositi fotoresistenti a base di nanoparticelle innovative” (A.A. 2011/2012).

Dal 15/11/2012 al 31/12/2012: Contratto a progetto presso Consorzio CIRCC, sede di Palermo Progetto EUROBIOREF, Catalytic process for the transformation of renewable raw materials to chemicals, Bando n. 16 decreto n. 58 del 05/10/2012.

Relatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanocompositi Polistirenici con Ossido di Zinco: Azione Disperdente delle Molecole POSS” (A.A. 2011/2012).

Relatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanocompositi a base di Carbon Black e poliolefine” (A.A. 2011/2012).

Relatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanoibridi POSS-CNTs in matrici polimeriche” (A.A. 2012/2013).

Relatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Polimeri Biobaroplastici: composizione, caratterizzazione e lavorazione” (A.A. 2012/2013).

Relatore di una tesi di laurea triennale in Ingegneria Chimica dal titolo “Morfologia dei nanocompositi a base di CNTs: effetto degli agenti disperdenti” (A.A. 2012/2013).

Relatore di una tesi di laurea magistrale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanocompositi a Base POSS da Reactive Processing” (A.A. 2013/2014).

Relatore di una tesi di laurea magistrale in Ingegneria Chimica dal titolo “Nanocompositi a base di polietilene ad altissimo peso molecolare e strutture carboniose fluorurate: morfologia e proprietà” (A.A. 2013/2014).