



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA

**Dipartimento di Metodologie Fisiche e Chimiche per
l'Ingegneria
Facoltà di Ingegneria**

**DOTTORATO DI RICERCA IN
MATERIALI POLIMERICI PER USI SPECIALI
XXIII CICLO**

**STUDIO DELLA FOTODEGRADAZIONE IN
NANOCOMPOSITI POLIMERO/ARGILLA**

Tutor: Ch.mo Prof. Antonino Pollicino

Dottoranda: Dott.ssa Patrizia Mertoli

Coordinatore: Ch.mo Prof. Francesco Bottino

A.A. 2010/2011

INDICE

Introduzione	pag. 7
Scopo della tesi	pag. 8
Capitolo 1- Introduzione ai nanocompositi	
1.1 Compositi e nano compositi	pag. 11
1.2 Le nano cariche	pag. 13
1.3 Le proprietà dei nanocompositi polimero/montmorillonite	pag. 26
1.4 Le applicazioni dei nano compositi	pag. 30
1.5 La montmorillonite	pag. 36
1.6 La compatibilizzazione della montmorillonite	pag. 39
1.7 La struttura dei nanocompositi polimero/montmorillonite	pag. 41
1.8 Principali metodi di preparazione:	pag. 44
<i>Polimerizzazione in situ</i>	
<i>Intercalazione del polimero da soluzione</i>	
<i>Intercalazione diretta del polimero fuso</i>	
<i>Polimerizzazione in emulsione</i>	
Capitolo 2 - Lo stato dell'arte negli studi sulla fotodegradazione di nanocompositi Polimero/Montmorillonite	pag. 49
Capitolo 3- Tecniche di Caratterizzazione	
3.1 Cromatografia per permeazione di gel (GPC)	pag. 75
3.2 Determinazione dei pesi molecolari	pag. 76
3.3 Analisi Termogravimetrica (TGA)	pag. 77
3.4 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	pag. 78
3.5 Spettroscopia a Raggi Infrarossi in Trasformata di Fourier	pag. 79
3.6 Analisi Dinamico-Meccaniche (DMA)	pag. 81

3.7 Reologia dei fusi polimerici	pag. 85
<i>Comportamento non - newtoniano</i>	
<i>Viscoelasticità lineare</i>	
3.8 Reologia dei fusi polimerici caricati con rinforzi particellari	pag. 90
3.9 Reologia dei nanocompositi polimero-silicati stratificati	pag. 91
<i>Proprietà viscoelastiche lineari</i>	
<i>Risposta dinamica non lineare</i>	
<i>Risposta in shear stazionario</i>	
3.10 Diffrazione dei Raggi X (XRD)	pag. 94
3.11 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)	pag. 95
3.12 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)	pag. 96

Capitolo 4- Parte sperimentale

4.1 Materiali	pag. 99
4.2 Sintesi dei Sali dell'imidazolo C _x	pag. 99
4.3 Preparazione di MMT organicamente modificata con i cationi C _x e di MMT/ODTA	pag.100
4.4 Preparazione dei nanocompositi di PS/o-MMT	pag.101
4.5 Preparazione dei copolimeri PS/C _x e delle miscele PS/ODTA e PS/SiO ₂	pag.103
4.6 Sintesi Sali dell'imidazolo N _x	pag.103
4.7 Preparazione delle miscele PS/N _x	pag.104
4.8 Preparazione dei nanocompositi di PS/MMT/N _x	pag.105
4.9 Sintesi sali dell'imidazolo da 1-decyl-2methyl-imidazolo (N ₁₀ N _x)	pag.105
4.10 Preparazione di MMT organicamente modificata con i cationi N ₁₀ N _x	pag. 106
4.11 Preparazione delle miscele PS/N ₁₀ N _x	pag. 107
4.12 Preparazione dei nanocompositi di PS/MMTN ₁₀ N _x	pag. 107
4.13 Strumentazione	pag. 108

Capitolo 5-Risultati e discussione

Campioni serie I pag. 111

Campioni serie II pag. 125

Campioni serie III pag. 135

Campioni serie IV pag. 140

Campioni serie V pag. 141

Campioni serie VI pag. 145

Campioni serie VII pag. 147

Conclusioni pag. 151

Ringraziamenti pag. 155

Bibliografia pag.157



"Ciò di cui voglio parlare è il problema di manipolare e controllare le cose su una piccola scala.

[...] Ma non mi spaventa affrontare anche la questione finale, cioè se - in un lontano futuro - potremo sistemare gli atomi nel modo in cui vogliamo; proprio i singoli atomi, al fondo della scala!

[...] Per quanto ne so, i principi della fisica non impediscono di manipolare le cose atomo per atomo. Non è un tentativo di violare alcuna legge; è qualcosa che in principio può essere fatto, ma in pratica non è successo perché siamo troppo grandi".

Richard Feynman

Premio Nobel per la Fisica nel 1965

INTRODUZIONE

I compositi polimerici sono utilizzati nelle applicazioni più disparate come ad esempio in componenti per il settore aerospaziale, nell'industria dell'automobile, nelle attrezzature sportive, ecc. Negli ultimi 20 anni è stata posta particolare enfasi sullo sviluppo dei nanocompositi polimerici, particolare tipo di compositi in cui almeno una delle dimensioni del rinforzo è nell'ordine dei nanometri, mentre le dimensioni finali del composito possono essere anche in scala micro o macro [1]. Lo sviluppo dei nanocompositi è stato facilitato dall'avvento di particolari tecniche di microscopia che permettono l'osservazione della struttura superficiale con risoluzione atomica [2]. Simultaneamente, il rapido sviluppo dei calcolatori ha reso più semplice la caratterizzazione e previsione delle proprietà su nanoscala mediante modellazione e simulazione [1]. In generale, questa classe di materiali ha destato particolare interesse, viste le prestazioni eccezionali, ad esempio in campo meccanico e funzionale, che possono essere ottenute utilizzando basse percentuali di rinforzo. In più, molti nanocompositi polimerici possono essere potenzialmente realizzati con tecnologie utilizzate per i convenzionali compositi polimerici, e ciò è di certo un considerevole vantaggio da un punto di vista produttivo.

Esistono molti nanocompositi naturali e l'obiettivo dei ricercatori è quello di apprendere dall'ambiente che li circonda. Nel 1998 un gruppo di chimici inglesi pubblicò un articolo "Nanosandwiches" [3], affermando che la natura è un grande chimico con un infinito talento. Utilizzando reagenti naturali, e polimeri come carboidrati, lipidi e proteine, la natura realizza complicati compositi come le ossa, pelli e legno. Questi sono esempi di nanocompositi costituiti da due o più fasi nei quali è presente una fase di rinforzo in forma di particelle, lamelle, o fibre, la quale ha almeno una dimensione nell'ordine dei nanometri.

La prima notizia relativa all'ottenimento di un nanocomposito del tipo polimero/argilla risale al 1961, quando Blumstein ha dimostrato l'avvenuta polimerizzazione di un monomero vinilico intercalato nella struttura di una montmorillonite.

Nel lontano 1990, i laboratori Toyota in Giappone realizzarono dei nanocompositi con matrice in Nylon-6 [4], per i quali un contenuto molto basso di nanocarica determinava un grosso incremento delle prestazioni termo-meccaniche. Questo materiale è stato poi commercializzato da

UBE Industries ed è attualmente utilizzato per la realizzazione della cinghia di trasmissione nei motori delle vetture Toyota e per la produzione di pellicole per l'imballaggio.

Le proprietà dei nanocompositi non dipendono solo dalle proprietà delle singole fasi (carica e matrice), ma anche dalla loro morfologia e dalle caratteristiche all'interfaccia [3].

In particolare, il materiale all'interfaccia tra la fase organica ed inorganica acquisisce proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria "interfase" dello spessore di alcuni nanometri. Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, una quantità di essa che può raggiungere il 40-50% del volume è disposta su un'interfaccia. Le proprietà dell'interfase giocano, quindi, un ruolo determinante sulle proprietà finali del nanocomposito.

Viste le alte potenzialità di questa particolare classe di materiali, negli ultimi anni sono stati stanziati ingenti fondi per la ricerca in questo settore, ad esempio negli Stati Uniti per il NNI (National Nanotechnology Initiative) nel solo 2010 sono stati stanziati 1.800 miliardi di dollari [5].

SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi anni, i nanocompositi polimerici con cariche di silicati a strati (PLSNs) hanno attratto grande interesse sia a livello industriale che accademico, in quanto esibiscono spesso notevoli miglioramenti nelle proprietà quando paragonati ai rispettivi materiali polimerici vergini o ai micro e macro-compositi convenzionali [6-7]. Infatti, la presenza di piccole quantità (2-5%) di nanocariche in matrici polimeriche, porta ad un miglioramento di caratteristiche quali rigidità [9-11], resistenza termica [12], permeabilità ai gas [13-16] e infiammabilità [17-19]. Tutto ciò avviene, però soltanto quando le cariche vengono ben disperse e soprattutto se vengono esfoliate durante la preparazione. Per ottenere un più alto grado d'esfoliazione, i cationi inorganici (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ecc.) della montmorillonite vengono sostituiti con cationi organici, in genere ioni di ammonio quaternario con lunghe catene alchiliche (o-MMT). In questo modo la superficie del silicato diventa organofila e compatibile con la matrice polimerica. Ma i cationi di alchilammonio, a causa delle elevate temperature di processo e di un eventuale esposizione UV, si degradano [20,21] (degradazione di Hofmann) producendo ammine terziarie, olefine e siti acidi sui silicati. Dalle olefine e dai siti acidi si possono formare radicali liberi che danno inizio alla degradazione. Per superare tale problematica, si ricorre ad altri cationi, come sali di fosfonio, di piridinio e dell'imidazolo che possiedono una più alta stabilità termica [22,23].

Attualmente, la maggior parte dei ricercatori hanno concentrato la propria attenzione sulla sintesi, sui parametri di processo e caratterizzazione dei nanocompositi con lo scopo di ottenere materiali con prestazioni sempre più elevate.

In letteratura è emerso tuttavia che tali materiali presentano una minore stabilità alle radiazioni UV rispetto ai polimeri vergini ed ai macrocompositi. Questo comportamento limita la loro possibilità di utilizzo in esterni. I meccanismi attraverso i quali si verifica questo fenomeno sono ancora oggetto di dibattito e non sono stati completamente chiariti.

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è stato quindi di contribuire a far luce sull'influenza che il sistema montmorillonite – surfactante – polimero ha su questa diminuita stabilità alla foto-ossidazione.

In particolare abbiamo concentrato la nostra attenzione sul comportamento di nanocompositi a matrice polistirenica contenenti montmorillonite, modificata con diversi surfactanti imidazolici, nel corso dei processi fotodegradativi. La scelta di tali surfactanti è stata determinata dalla loro maggiore stabilità termica rispetto a surfactanti a base di sali di ammonio quaternario.

In questi tre anni sono stati sintetizzati sali dell'imidazolo aventi nella loro struttura una lunga catena alchilica legata all'atomo di azoto, che permette di aumentare la distanza basale tra le lamelle di argilla, e un gruppo vinilico che, partecipando alla reazione di polimerizzazione, favorisce l'esfoliazione. Sono stati inoltre preparati sali dell'imidazolo nei quali il gruppo vinilico è stato sostituito con un metile ed altri surfactanti derivati da 1-decil-2-metilimidazolo introducendo in posizione 3 catene alchiliche di lunghezza diversa.

Questi surfactanti sono stati utilizzati per modificare organicamente la montmorillonite con la quale, mediante polimerizzazione radicalica in situ, sono stati preparati i rispettivi nanocompositi a matrice polistirenica. Inoltre tali surfactanti sono stati utilizzati per preparare copolimeri e miscele con il polistirene.

I materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, mediante analisi ai raggi X ed osservazioni SEM e TEM.

Sulla base di queste analisi preliminari, poiché le misure di viscoelasticità sono altamente sensibili alla struttura su scala nanometrica degli ibridi, è stata condotta un'analisi delle proprietà reologiche e dinamico meccaniche nella configurazione di flessione.

Sono stati quindi studiati gli effetti della composizione del sistema (tipo di carica, percentuale di iniziatore) e le condizioni di preparazione sulla morfologia e le proprietà dei nanocompositi prodotti.

Le proprietà termiche di tutti i campioni sono state studiate mediante analisi termogravimetrica.

Per studiare la resistenza dei materiali alla fotoossidazione, films dei campioni sintetizzati, sono stati sottoposti a test di invecchiamento UV accelerato in uno Xenotest, apparecchiatura in cui è possibile impostare, oltre che l'irraggiamento, anche la temperatura e l'umidità. Gli effetti della fotoossidazione sono stati seguiti misurando, in funzione del tempo di fotoossidazione, la modifica strutturale attraverso lo studio degli spettri FT-IR. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti su films del polimero vergine, dei microcompositi e dei nanocompositi preparati a partire da montmorillonite modificata con sali di alchilammonio.

Dai nostri studi è emerso come l'azione della nanocarica, l'azione del modificante organico come produttore di radicali e la morfologia intercalata e/o esfoliata possano influenzare la stabilità alla fotoossidazione dei nanocompositi.

Capitolo 1

Introduzione ai nanocompositi

1.1 COMPOSITI E NANOCOMPOSITI

I materiali compositi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un materiale con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza.

Alcuni dei motivi che spingono verso l'uso dei compositi polimerici in luogo dei semplici polimeri omogenei sono:

- maggiore rigidità, resistenza e stabilità dimensionale
- maggiore tenacità e resistenza all'urto
- ridotta permeabilità a gas o liquidi
- modificazione delle proprietà termiche ed elettriche
- riduzione del costo

Non è ovviamente possibile riunire i singoli benefici in un unico composito, ma occorre trovare un giusto bilanciamento tra le proprietà che maggiormente interessano ed eventuali effetti indesiderati quali ad esempio un più complesso comportamento reologico e una maggiore difficoltà di lavorazione.

In particolare i compositi particellari a matrice polimerica sono costituiti da una fase continua polimerica (matrice) e da una fase dispersa (carica) generalmente di natura inorganica.

Nei compositi convenzionali, la carica ha dimensioni microscopiche e fattore di forma variabile in un ampio intervallo di valori: vengono, infatti, impiegate particelle, lamine o fibre.

Tuttavia, in questi materiali le interazioni tra la fase organica e la quelle inorganica sono limitate a superfici (interfase) poco estese. Si possono migliorare le prestazioni per mezzo di trattamenti superficiale del materiale inorganico che ne migliorano il grado di dispersione a livello microscopico.

I nanocompositi sono il risultato di una ricerca indirizzata a superare tale limite. Rappresentano una nuova classe di materiali caratterizzati da una dispersione ultrafine delle fasi,

tipicamente dell'ordine di pochi nanometri. Esistono tre tipi di nanocompositi [24] che si differenziano dal numero delle dimensioni della carica che sono nell'ordine del nanometro. Si hanno cariche con tre dimensioni nell'ordine del nanometro ovvero nanoparticelle isodimensionali (nanosfere di silice); cariche con due dimensioni dell'ordine del nanometro, la cui struttura è laminare (silicati lamellari) e cariche con una sola dimensione dell'ordine del nanometro e quindi con una struttura allungata (nanotubi o whiskers).

Nell'ultimo decennio i nanomateriali sono stati oggetto di enorme interesse ed è comunemente diffusa l'idea che possano provocare una vera e propria rivoluzione tecnologica.

I microcompositi sono materiali plastici caricati, nei quali vengono disperse particelle di cariche inerti. Queste particelle vengono aggiunte al polimero allo stato fuso e disperse in maniera omogenea. Questo procedimento non fa variare le dimensioni delle particelle della carica, che, in genere, sono comprese tra il micron e le decine di micron.

Nel caso dei nano compositi le particelle inerti che costituiscono la nanocarica possono tra l'altro subire un radicale cambiamento di dimensione per effetto dello sforzo meccanico durante la fase di miscelazione, fino a diventare particelle in cui una delle dimensioni è dell'ordine dei nanometri e quindi mille volte più piccola di quella iniziale.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche nei compositi polimerici, nei quali sono presenti particelle inorganiche (filler) disperse in matrici polimeriche, è associato ad un aumento della densità del materiale rispetto al polimero di partenza. Questa caratteristica può però limitarne la processabilità.

L'utilizzo di filler di dimensioni nanometriche (nanofiller) permette, invece, di raggiungere un elevato grado di dispersione del filler nel polimero; in questo modo si ottiene un consistente miglioramento delle proprietà del composito, quali:

- resistenza alla trazione
- permeabilità ai gas
- stabilità termica
- ritardo alla fiamma
- resistenza all'abrasione ed ai solventi
- modifica delle proprietà elettriche ed ottiche

Tuttavia, l'aspetto più interessante dell'utilizzo di nanofiller è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero, minimizzando gli effetti indesiderati determinati dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e diminuzione della trasparenza del polimero di partenza). Per esempio per garantire prestazioni comparabili di rinforzo è sufficiente

una carica del 5-6% in peso di nanofiller, (oltre questa percentuale non conviene andare in quanto sono favorite le interazioni fra le nanoparticelle, con conseguente formazione di aggregazioni micrometriche che fanno decadere bruscamente le proprietà meccaniche), contro percentuali maggiori del 20% in peso di un filler classico.

1.2 LE NANOCARICHE

Ci sono diversi tipi di nanoparticelle in commercio che possono essere incorporate nella matrice polimerica per ottenere un nanocomposito. A seconda dell'applicazione, il ricercatore sceglie il tipo di nanocarica per ottenere l'effetto desiderato. Adesso, verranno illustrate brevemente le nanoparticelle usate più comunemente.

Nanofibre di carbonio

Le nanofibre o nanofilamenti sono delle strutture fibrose il cui diametro è compreso tra 50 e 200nm e la lunghezza tra 50 e 100 μ m (Figura 1.1).

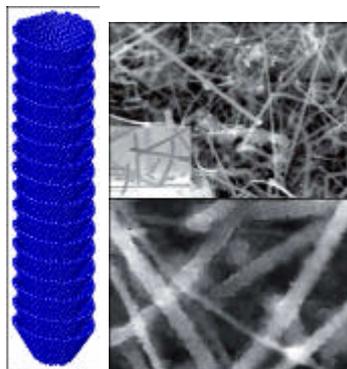


Figura 1.1 A sinistra rappresentazione schematica di una nanofibra di carbonio, a destra fotografia SEM di nanofibre di carbonio

Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "graphite whiskers", costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, fino alle fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra. In generale è possibile dividere i nanofilamenti in tre grandi famiglie, a seconda dell'angolo α esistente tra l'asse del filamento e il piano degli strati di grafite. Si possono quindi distinguere le fibre "platelet" ($\alpha = 0^\circ$, grafite perpendicolare all'asse), "herringbone" o a "spina di pesce" ($\alpha = 0^\circ$ o 90°) oppure tubolari ($\alpha = 90^\circ$) (Figura 2.2).

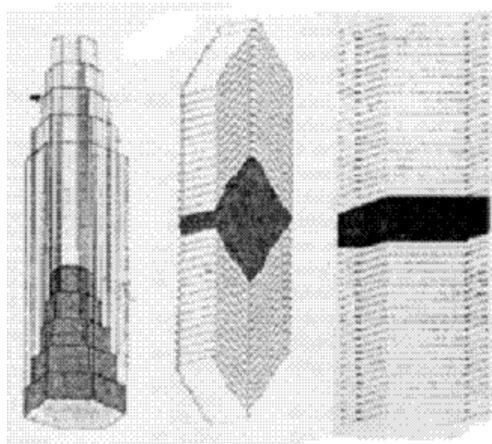


Figura 1.2 Fibre di carbone di tipo tubolare, a spina di pesce e platelet

Le nanofibre si ottengono per evaporazione di un filamento di grafite (utilizzando altissime temperature) o dalla pirolisi di idrocarburi.

Queste fibre esibiscono eccezionali proprietà meccaniche e di trasporto. E' possibile migliorare tali proprietà modificando la superficie in maniera tale da poter stabilire legami fisici o chimici con la matrice polimerica. Queste modifiche hanno provocato un aumento della resistenza e del modulo da quattro a sei volte il valore del polimero vergine.

Uno dei difetti delle nanofibre di carbonio è rappresentato dal costo; infatti anche se risulta di molte volte inferiore a quello dei nanotubi, è più alto se comparato al costo di altri nanofiller come ad esempio i silicati.

Fullereni

Il fullerene (formula bruta C_{60}) è una delle forme allotropiche del carbonio. L'arrangiamento atomico di questa molecola assume una forma sferica con una configurazione del tutto simile a quella del classico pallone di calcio (Figura 1.3)



Figura 1.3: Illustrazione schematica di una molecola di fullerene C_{60} e confronto della sua forma con quella di un pallone di calcio

I fullereni sono dei nanofiller isodimensionali poiché il diametro della molecola di fullerene è nell'ordine di alcuni nanometri.

I fullereni hanno importanti proprietà elettriche ed hanno la capacità di legarsi con alcuni elementi metallici. Le proprietà che si possono migliorare con l'utilizzo di fullereni nelle matrici polimeriche sono quelle legate agli aspetti della conducibilità e delle caratteristiche meccaniche.

Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio sono stati scoperti per caso nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima [25], che ne ha osservato la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni. Non è possibile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di tagli e conformazioni che essi possono avere. In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie: i nanotubi a parete singola (single-walled nanotubes, o SWNT) e i nanotubi a parete multipla (multi-walled nanotubes, o MWNT) (Figura 1.4).

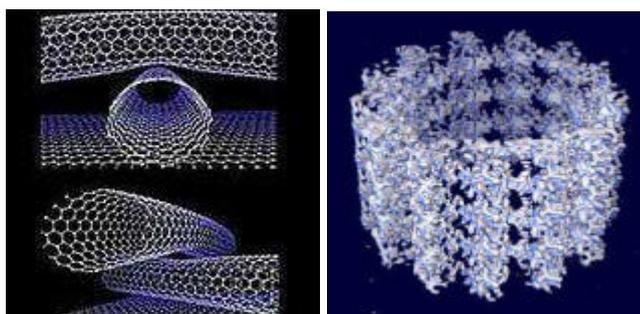


Figura 1.4 Rappresentazione schematica di nanotubi in carbonio

Il diametro di un SWNT è compreso tra un minimo di 0,7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, mentre raggiunge lunghezze dell'ordine di micrometri. L'elevatissimo rapporto di forma (aspecto ratio $10^4 - 10^5$) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture monodimensionali.

I nanotubi "a parete multipla" (MWNT) sono nanotubi formati da più nanotubi a parete singola concentrici. Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi [26] (Figura 1.5). Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri.

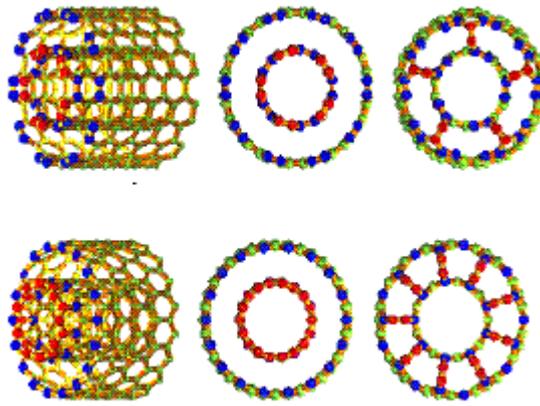


Figura 1.5 Immagini generate al computer di DWNT (double wall nanotube) con e senza interazioni tra pareti

I primi SWNT sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto. Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo di carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le due semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti" e sono per questo motivo chiamati anche "buckytubes"(Figura 1.6).

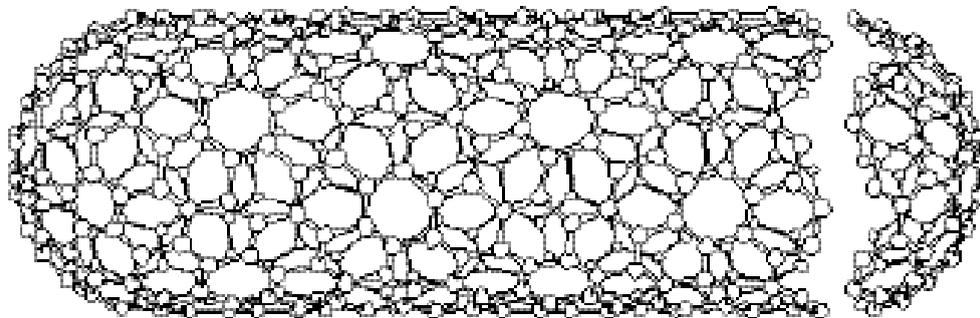


Figura 1.6 SWNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni

I buckytubes hanno proprietà straordinarie: 100 volte più resistenti dell'acciaio, la conducibilità elettrica paragonabile a quella del rame, la conducibilità termica è tre volte più alta di quella del diamante e un'area superficiale enorme.

I nanotubi a base di carbonio sono alcuni dei materiali più resistenti e duri. Essi possiedono proprietà meccaniche uniche, come resistenza a trazione e modulo di Young, per cui i nanotubi sono i candidati ideali per materiali compositi ad elevate prestazioni. La resistenza e la rigidità dei nanotubi sono il risultato dell'ibridazione sp^2 del legame carbonio-carbonio.

I MWNT, prodotti mediante il metodo della scarica ad arco, presentano strutture quasi perfette costituite da cilindri di grafene e hanno migliori proprietà meccaniche rispetto ai SWNT. Sui fogli grafiteici possono essere presenti difetti puntuali, ma questi possono essere rimossi mediante trattamento ad elevata temperatura. I valori medi del modulo di Young per i MWNT si aggirano intorno a 1-2 TPa; se le strutture sono totalmente prive di difetti si raggiungono valori delle decine di TPa, in contrasto con i valori ottenuti per MWNT sintetizzati con metodi diversi dalla scarica ad arco (0,5 TPa). Per quanto riguarda i SWNT vari studi hanno fornito come risultato valori del modulo di Young circa pari a 1 TPa, paragonabile a quello del diamante. Diversi esperimenti hanno inoltre dimostrato che il modulo elastico è indipendente dalle dimensioni e dall'elicità del nanotubo [27].

I nanotubi non sono solo estremamente resistenti alla rottura a trazione, ma anche molto flessibili e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare [28].

L'estrema resistenza dei nanotubi, unita alla loro flessibilità, li renderebbe ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni in sostituzione delle normali fibre in carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro.

L'utilizzazione dei nanotubi come nanocarica in un materiale, per esempio polimerico, potrebbe potenzialmente esaltarne la sua resistenza. Affinché si abbia tale risultato occorre disperdere uniformemente i nanotubi nella matrice, generare una buona adesione nanotubo-matrice in modo da trasmettere in maniera efficace lo sforzo ed evitare lo scorrimento dei tubi concentrici negli MWNT e dei fasci di SWNT. A tale proposito sono stati riportati alcuni promettenti risultati: per esempio, Biercuk ed altri hanno osservato un aumento monotono di resistenza alla penetrazione (durezza di Vickers) fino a 3.5 volte per una carica al 2% di SWNT e un raddoppio della conducibilità termica con 1% di SWNT. Inoltre, 1% di MWNT nel polistirolo aumenta la resistenza a rottura del 25% [29].

I nanotubi sono estremamente sensibili in presenza di intensi campi elettrici. Essi possono piegarsi fino a 90°, per riprendere la forma originale, non appena il campo elettrico viene interrotto, senza subire danneggiamenti. Applicando un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza come se fossero le corde di una "nanochitarra". Le sperimentazioni hanno evidenziato che ogni nanotubo ha una sua precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia. Tale interessante proprietà potrebbe essere sfruttata in numerose applicazioni di nanotecnologia, ad

esempio per la creazione di nanobalance (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla) che potrebbero misurare corpi aventi peso dell'ordine dei femtogrammi [30].

I nanotubi a parete singola possono assumere comportamento metallico [31] o semiconduttore [32] a seconda della loro geometria, nonostante strutturalmente assomigliano a un foglio di grafite, che è un semiconduttore. Le proprietà di conduzione dei nanotubi possono essere variate "drogando" gli stessi, cioè inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro.

Per la loro struttura elettronica, il trasporto elettronico nei SWNT e nei MWNT metallici si verifica nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi (fenomeno chiamato conduzione balistica).

Una bassa concentrazione di MWNT dispersa in matrici polimeriche genera una sostanziale diminuzione della resistività elettrica superficiale e un aumento della conducibilità. Ciò è molto utile se si considera che i polimeri usati nella produzione di componenti elettronici sono isolanti e in essi la carica può accumularsi con possibili danni dovuti alla scarica elettrostatica [33]. L'aggiunta di nanotubi di carbonio permette di ottenere polimeri ad elevata conduttività senza modificarne ad esempio la viscosità allo stato fuso. Inoltre le buone proprietà elettriche e la forma allungata fanno dei nanotubi degli emettitori di elettroni quasi ideali. È noto che è possibile estrarre elettroni da un conduttore sottoponendolo ad una differenza di potenziale sufficientemente elevata: questo fenomeno è detto *emissione per effetto di campo*. Le applicazioni di materiali emettitori per effetto di campo sono vastissime e spaziano dalla realizzazione di schermi piatti (soppiantando i tubi catodici) a quella di componenti elettronici, interruttori, lampade a fluorescenza, microscopi elettronici [34].

I nanotubi possono essere usati per l'adsorbimento dei liquidi e dei gas, grazie all'elevato rapporto superficie/peso [35,36]. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno [37], CO [38] oppure acidi ossidanti come HNO₃ o H₂SO₄ [39]. Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi di carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle "celle a combustibile".

I nanotubi trovano anche applicazioni all'interno dei supercondensatori, accumulatori in grado di immagazzinare grandi quantità di energia, fornirla e ricaricarsi molto velocemente. Queste caratteristiche sono dovute ai loro elettrodi composti da carbonio nanostrutturato ad alta porosità e quindi alta superficie disponibile [34].

La limitazione principale all'utilizzo dei nanotubi in carbonio è attualmente rappresentato dal loro elevatissimo costo, giustificato dalle complesse condizioni nelle quali devono essere sintetizzati.

POSS: Silsesquiossani oligomerici a gabbia

I silsesquiossani sono una classe di ibridi organo-silicici, dalla formula generale $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ in cui n è un numero pari e R è un sostituito organico. Ogni atomo di silicio è legato mediante ad un atomo e mezzo di ossigeno (sesqui-) e ad un gruppo idrocarburico (-ano)[40].

Possiedono due caratteristiche strutturali: 1) dal punto di vista chimico sono ibridi tra silice e silicone; 2) le molecole hanno dimensioni nanometriche (1-3 nm). Questi materiali sono termicamente e chimicamente più stabili dei siliconi.

Il diametro delle molecole POSS è compreso nel range 0,7-30 Å, in media questi valori sono più piccoli del diametro, per esempio, delle particelle di silice colloidale.

I silsesquiossani possono avere due configurazioni distinte (Figura 1.7):

- i *polisilsesquiossani a ponte*, in cui le parti organiche fungono da ponte tra due gruppi successivi di silice;
- i *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)*; questi hanno strutture poliedriche a diverso grado di simmetria, in cui il silicio è posto sui vertici della gabbia poliedrica e l'ossigeno è interposto tra gli atomi di silicio in geometria tetraedrica.

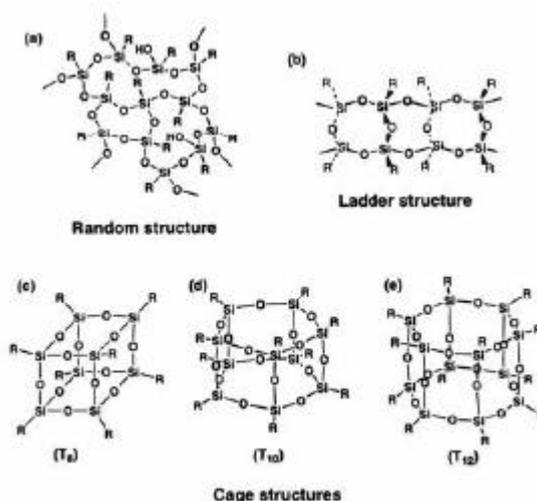


Figura 1.7 Configurazioni dei silsesquiossani. Polisilsesquiossani a ponte: a) struttura random, b) struttura a scalini; polisilsesquiossani a gabbia chiusa: c), d), e) POSS.

Lo stato fisico di questi materiali varia da liquido, al ceroso, a solido cristallino.

Le strutture POSS possono essere funzionalizzate con una grande varietà di gruppi, portando ad una vasta gamma di monomeri POSS. La natura del gruppo funzionale determina la compatibilità con la matrice polimerica. Il gruppo R può essere un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico, o gruppi

polimerizzabili come l'acrilico, epossidico, α -olefine, stirene, acido carbossilico, isocianati, ammine, alcool e silano. Queste funzionalità possono essere copolimerizzate o inserite nella macromolecola per innesto, dando origine ai cosiddetti “macromeri”, sistemi ibridi con interazioni di tipo chimico; oppure inglobati per semplice miscelazione con il polimero fuso favorita dalla presenza di strutture organofile sulla superficie della fase inorganica (Figura 1.8). La possibilità di legare agli atomi di silicio dei gruppi non reattivi in grado di adattare la compatibilità e la solubilità delle molecole nella matrice organica rappresenta una proprietà dei POSS particolarmente interessante ai fini dello sviluppo di nanocompositi innovativi [41-45].

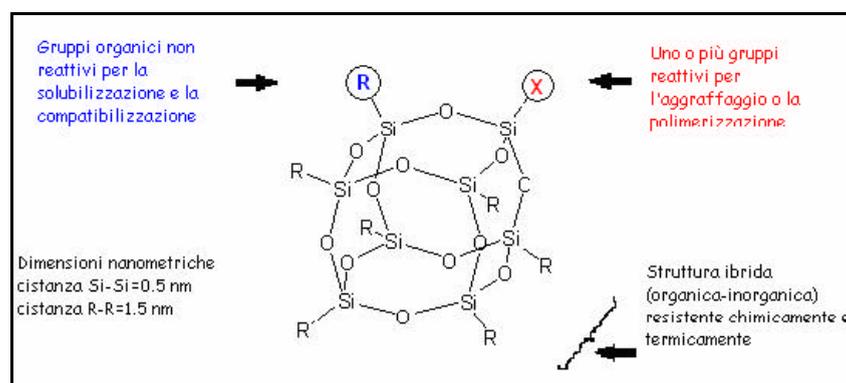


Figura 1.8 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

La ricerca punta a creare materiali ibridi che siano tenaci, leggeri, facili da processare, resistenti ad alte temperature e all'ossidazione come i materiali ceramici.

Le proprietà fisiche e meccaniche delle matrici polimeriche, conseguenti all'incorporamento di segmenti di POSS, deriva dalla possibilità di controllare il movimento delle catene macromolecolari senza compromettere la trasformabilità del materiale risultante.

Il tipo di interazione che si viene ad instaurare tra i POSS ed il polimero, o addirittura il loro inserimento o meno nella catena polimerica, può risultare strategico nel determinare per l'intero sistema la tenacità a frattura, il comportamento viscoelastico e i meccanismi deformazionali responsabili del comportamento dei materiali a grandi deformazioni.

A differenza dell'argilla, i nanocompositi con POSS possono portare ad una riduzione della viscosità del fuso, che dovrebbe rappresentare un vantaggio per molte applicazioni. L'aumento della concentrazione delle strutture POSS nei copolimeri determina una notevole crescita della temperatura di transizione vetrosa (T_g) del polimero.

I sistemi POSS che incorporano uno o più centri metallici (ad esempio Ti, Zr, V, Mo, Cr, Hf, Sn, Sb, Y e Nd), come illustrato in Figura 1.9, presentano un potenziale centro di attività catalitica esposto su di una struttura inorganica con caratteristiche geometriche ben definite; su questi centri,

vista la grande accessibilità del centro metallico e la dispersione atomica del metallo nel materiale, possono avere luogo reazioni catalitiche di degradazione termica, deidrogenazione, ossidative e di carbonizzazione con elevata efficienza che possono essere utilizzate ad esempio per ridurre l'inflammabilità della matrice polimerica.

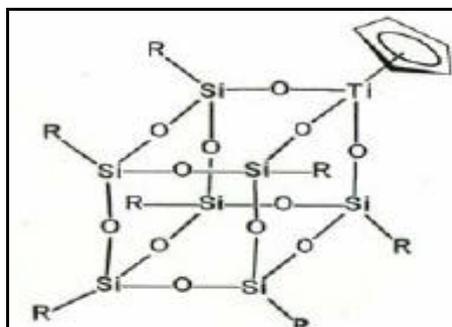
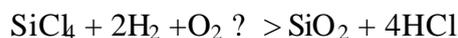


Figura 1.9 Modello di sito attivo di titanio.

Nanosilice

Particelle nanometriche costituite da ossido di silicio si ottengono mediante un processo d'idrolisi del tetracloruro di silicio ad alte temperature [47-49]. Il cloruro viene vaporizzato ed idrolizzato dall'acqua che si forma in una fiamma di ossigeno ed idrogeno:



Con questo processo si ottengono delle particelle primarie di forma sferica costituite da silice amorfa molto pura.

La silice, nota con il marchio di fabbrica AEROSIL, è una polvere bianca, soffice. Sono disponibili diversi tipi di AEROSIL, in funzione del diametro delle particelle primarie che va da 7nm a 40nm. La superficie specifica è compresa tra 380 e 50 m²/g, cioè più piccole sono le particelle, più grande è l'area specifica. Per esempio, 20g di AEROSIL 200 (dimensione della particella primaria 12nm) hanno la stessa superficie di un campo di calcio. Per azione del calore queste particelle si sviluppano in aggregati.

Le particelle di nanosilice sono insolubili in acqua e negli acidi, ma si dissolvono in mezzi alcalini ad alta concentrazione per formare silicati.

Sulla superficie delle nanocariche stanno gruppi silanologici che rendono idrofilo il materiale, ma possono essere modificati chimicamente facendoli reagire con silani e silazani, ottenendo così un sistema idrofobo.

Le nanocariche silicee trovano applicazioni come filler rinforzante, come agente addensante e tixotropico, come agente di antisedimentazione e regolatori delle proprietà reologiche. Nelson e collaboratori hanno incorporato queste nanoparticelle nel polistirene ottenendo come risultato una riduzione notevole dell'infiammabilità del polimero [46]. La loro presenza migliora la resistenza al graffio e all'abrasione, non pregiudica la trasparenza, riduce gli effetti di ingiallimento e di espansione termica. L'introduzione di nanosilice (concentrazione 5-7%) in resine epossidiche, vinilistere, estere-cianato e fenoliche comporta un aumento della viscosità con conseguente difficoltà nel processo di lavorazione. L'uso di un solvente o l'incremento della temperatura permette una migliore dispersione delle nanoparticelle nella resina. Recentemente una nuova tecnica permette di preparare particelle di nanosilice (dimensione 20nm) con una macro superficie. La superficie di queste nanoparticelle viene modificata per migliorare la compatibilità col polimero, ottenendo un nanocomposito trasparente, con un lieve incremento della viscosità, senza sedimentazione per quantità al di sopra del 60%, superando così il problema legato all'incremento di viscosità quando viene introdotto il 5-7% di nanoparticelle.

Nanoossido di titanio

Il Biossido di titanio è una polvere cristallina incolore, tendente al bianco con formula chimica TiO_2 . Il TiO_2 è presente in natura in tre forme cristalline diverse, il rutilo, l'anatasio e la brookite, colorate a causa di impurezze presenti nel cristallo. Il rutilo è la forma più comune: ciascun atomo di titanio è circondato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno. Le altre strutture sono degli arrangiamenti ottaedrici distorti. Lo svilupparsi della tecnologia ha reso possibile la realizzazione di polveri di biossido di titanio di dimensioni nanometriche. I principali produttori di tali polveri si trovano attualmente in Giappone.

Le dimensioni della particella primaria è di circa 21nm e la superficie specifica di $50m^2/g$ [48]. Il diossido di titanio è usato principalmente come pigmento bianco sia nelle vernici che nelle materie plastiche ma anche nei cementi e nei suoi derivati. Le vernici fatte con il diossido di titanio riflettono la radiazione infrarossa e sono quindi usate estensivamente dagli astronomi.

Un'importante proprietà dell'ossido di titanio è quella di essere una sostanza altamente reattiva quando colpito da raggi UV presenti nella normale radiazione solare. Esattamente, per l'azione dei raggi solari, gli elettroni dell'orbita esterna del biossido di titanio si liberano, permettendo all'ossigeno di reagire con sostanze organiche che possono venire a contatto con l'ossido, trasformandole in molecole innocue quali acqua e anidride carbonica (Figura 1.10). La superficie dell'ossido diventa fortemente idrofila.

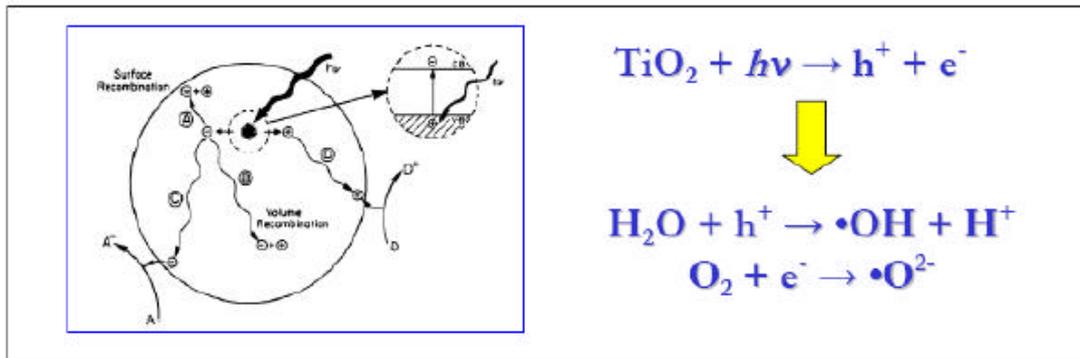


Figura 1.10 Meccanismo di idrofilia fotoindotta di particelle di biossido di titanio

Tale meccanismo chiamato fotocatalisi, ha fatto sì che il biossido di titanio sia stato studiato quale elemento per realizzare sostanze autopulenti e antibatteriche (Figura 1.11).

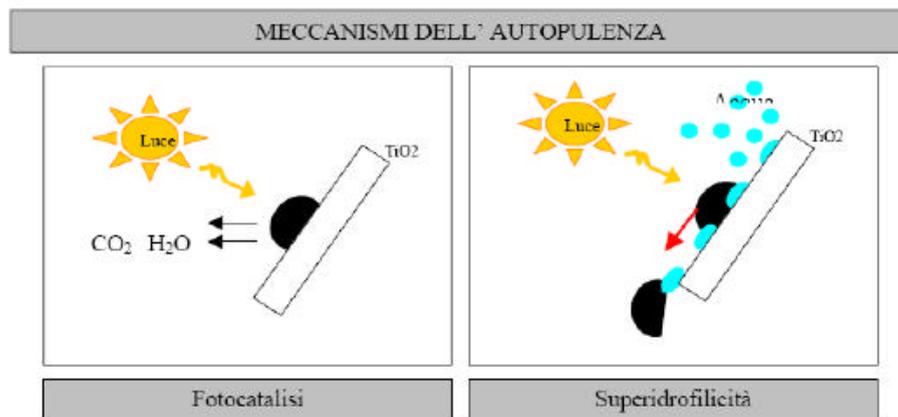
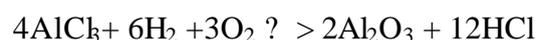


Figura 1.11 Meccanismi dell'autopulenza

Queste nanoparticelle conferiscono una migliorata stabilità termica di adesivi e sigillanti siliconici vulcanizzati a temperatura ambiente nei quali agiscono anche da ritardante di fiamma. Inoltre offrono della qualità di semirinforzo. Le applicazioni potenziali sono relative a isolanti a voltaggi elevati, schede di circuiti integrati e coating.

Nanoossido di alluminio

Particelle nanometriche di nanoalluminio si ottengono mediante un processo d'idrolisi del cloruro di alluminio ad alte temperature [47-49]. Il cloruro viene vaporizzato ed idrolizzato dall'acqua che si forma in una fiamma di ossigeno ed idrogeno:



Le dimensioni della particella primaria è di circa 13nm e la superficie specifica di circa 100m²/g. Mentre le particelle che si ottengono dalla precipitazione di idrossido di alluminio seguita da calcinazione hanno dimensioni micrometriche.

In combinazione con AEROSIL, l'ossido di alluminio diventa un efficace addensante e agente tixotropico di liquidi polari. L'allumina è inoltre utilizzata nei cosmetici e in particolare per lozioni solari che forniscono protezione dai raggi ultravioletti.

Sepioliti

La sepiolite è un'argilla molto rara, sia a causa delle sue caratteristiche particolari, che per la sua scarsa disponibilità. La maggior parte della produzione mondiale di sepioliti deriva da depositi di origine sedimentaria situati in Spagna, nei pressi di Madrid.

Chimicamente, la sepiolite è un silicato idratato di magnesio con formula $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (Figura 1.12)

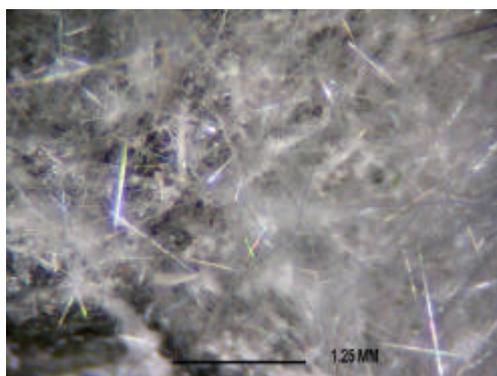


Figura 1.12 Cristalli di sepiolite

La sepiolite, diversamente da altre argille, non è un fillosilicato stratificato. La sua struttura può essere descritta come un "quincunx", ossia un arrangiamento di cinque oggetti, disposti in modo che quattro si trovino ai lati ed un quinto si trovi al centro dell'area del rettangolo così formato; i piani sono separati da canali liberi paralleli (Figura 1.13). Questa struttura a pseudo-catena, fa sì che la disposizione delle sepioliti non sia la classica a piatti piani, comune nelle altre argille, ma sia del tipo ad aghi.

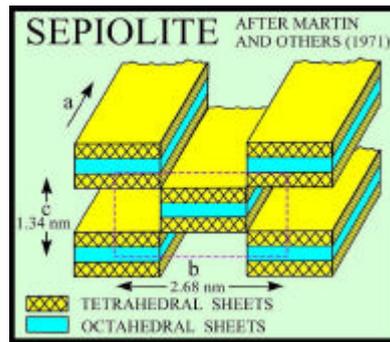


Figura 1.13 Rappresentazione schematica di un cristallo di sepiolite

La sepiolite ha la più grande area superficiale (BET, N₂) tra tutte le argille minerali, circa 300 m²/g, con un'alta densità dei gruppi silano (-SiOH); ciò spiega la marcata idrofilicità di questa argilla. Il reticolo siliconico fa sì che non essendoci una significativa carica negativa, la capacità di scambio cationico di questa argilla sia molto bassa.

Le particelle di sepiolite hanno una lunghezza media compresa tra 1 μm e 2 μm, ed una larghezza di 0.01 μm; contengono canali aperti delle dimensioni di 3.6 Å per 10.6 Å, lungo tutta la lunghezza degli assi della particella. Queste particelle sono disposte in modo da formare aggregati porosi con un fitto network di canali, che spiega l'alto grado di porosità della sepiolite e la sua bassa densità dovuta ad una grossa quantità di spazi vuoti. La grande area superficiale unita all'alta porosità della sepiolite fanno in modo che essa possieda notevoli proprietà di assorbimento e desorbimento. Questo tipo di argilla può assorbire sia vapori che odori ed in più riesce ad assorbire quantità di acqua o di altri liquidi equivalenti al suo stesso peso.

La sepiolite è un'argilla inodore e le sue particelle non si disintegrano una volta raggiunto il grado di saturazione con liquidi. Può inoltre essere dispersa in acqua o in altri sistemi liquidi usando un mixer ad alta velocità. Una volta dispersa nel liquido, forma una struttura random con le particelle che tendono ad allungarsi e grazie all'interazione fisica dei legami idrogeno, il liquido viene intrappolato, comportando un aumento della viscosità della sospensione. La struttura è stabile anche in sistemi ad alta concentrazione salina, condizione che produrrebbe la floccatura delle sospensioni di altre argille, come la bentonite.

Interessante è l'impiego nel campo degli elastomeri. Infatti, in questo ambito scientifico-industriale, la sepiolite viene utilizzata come nanocarica per la produzione di nanocompositi, trasmettendo al prodotto finito un aumento considerevole delle prestazioni, come ad esempio la stabilità dimensionale, la resistenza meccanica, quella termica e incrementando le proprietà di effetto barriera nei confronti di gas.

1.3 LE PROPRIETÀ DEI NANOCOMPOSITI POLIMERO/MONTMORILLONITE

Effetto Barriera (permeabilità ai vapori ed ai gas) [50]

L'equazione fondamentale per la permeazione di un gas attraverso un film polimerico fu proposta nel 1879 da Wroblewski:

$$J_i = - P_i \frac{dp_i}{l}$$

Il flusso (J) della specie chimica i , permeante attraverso una membrana polimerica, è proporzionale al gradiente della sua pressione parziale esistente fra le due facce della membrana considerata e alla permeabilità (P_i) caratteristica della membrana considerata.

Si distinguono due tipi di meccanismi di permeazione dei gas attraverso la membrana polimerica, a seconda della struttura fisica di quest'ultima: se si tratta di film polimerici porosi, allora si deve adottare il modello di diffusione alla Knudsen (il flusso di gas è proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare dello stesso); se si considerano invece le membrane polimeriche dense, che rappresenta il caso delle pareti delle bottiglie, il modello da applicare è quello definito *Solution-Diffusion*. Questo meccanismo si basa sul susseguirsi di tre fasi che caratterizzano il processo di permeazione di una molecola attraverso una membrana:

- assorbimento della molecola nella superficie del polimero;
- diffusione attraverso il polimero;
- deassorbimento dalla faccia a minor pressione.

Il coefficiente di permeabilità P_i può essere espresso come prodotto del coefficiente di diffusione della specie chimica i attraverso il polimero (D_i) per il coefficiente di assorbimento (denominato anche *solubilità*) della stessa all'interno della matrice polimerica, S_i :

$$P_i = D_i \cdot S_i$$

Nei materiali nanocompositi a matrice polimerica l'elevato fattore di forma del rinforzo lamellare fa in modo che le molecole di gas permeante attraverso il composito debbano compiere un tragitto molto tortuoso per passare da una superficie all'altra della membrana. Il gas è così costretto ad allungare il percorso da coprire per permeare all'interno del materiale: il tragitto da percorrere è tanto più tortuoso quanto le nanocariche di silicio sono ben disperse all'interno della matrice polimerica. (Figura 1.14)

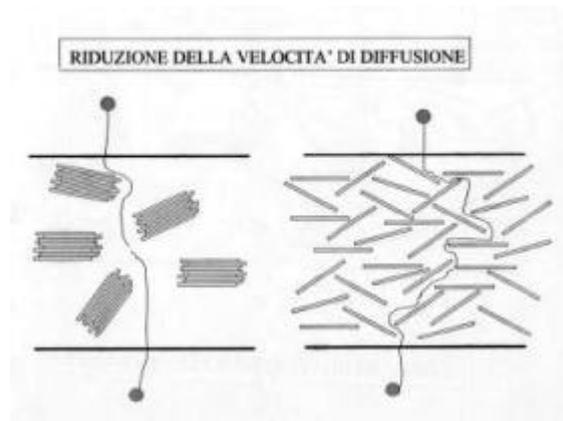


Figura 1.14 Riduzione della velocità di diffusione di gas attraverso un nanocomposito

Per sintetizzare in un solo numero l'incremento delle proprietà barriera del nano composito rispetto al polimero di partenza viene introdotto il *coefficiente di tortuosità* t , definito come il rapporto fra l'effettivo tragitto percorso dalla molecola permeante per attraversare il film (d') e il tragitto minimo che avrebbe dovuto percorrere nel caso non ci fosse stata la carica (d).

L'espressione matematica del coefficiente di tortuosità è la seguente:

$$t = d/d' = 1 + (L/2W) \cdot \Phi_s$$

dove L è la lunghezza della carica (sottoforma di lamella o di aggregati di lamelle), W è lo spessore degli aggregati (se si ha esfoliazione completa coincide con lo spessore di una singola lamella) ed infine Φ_s è la frazione di volume della carica.

Il coefficiente di tortuosità, a sua volta, influenza il valore della permeabilità ai gas del nanocomposito attraverso questa relazione:

$$P_s/P_p = (1 - \Phi_s) / t$$

dove P_s è la permeabilità del nanocomposito e P_p è la permeabilità del polimero puro di partenza. Affinché la relazione che lega la permeabilità relativa a t sia valida le lamelle silicatiche devono essere disposte tutte perpendicolarmente rispetto alla direzione di permeazione delle molecole di gas. Ogni deviazione da questa configurazione, inevitabile almeno in parte nella realtà, genera infatti un deterioramento delle proprietà barriera [51].

Stabilità termica e resistenza alla fiamma

Numerosi studi basati essenzialmente su analisi termogravimetriche (TGA) hanno dimostrato un miglioramento della stabilità termica dei polimeri nanostrutturati con argille. Le cause di questo comportamento non sono del tutto chiare poiché i vari polimeri hanno meccanismi di degradazione termica spesso specifici e non generalizzabili. In genere tali cause possono ricondursi ad una combinazione di più fattori, tra cui una ridotta mobilità termica delle catene macromolecolari “confinata” negli spazi interlamellari ed una minore diffusione sia dell’ossigeno che dei prodotti di degradazione per l’effetto labirinto correlato all’esfoliazione delle nanocariche. Non sono infine da escludersi effetti catalitici, quindi chimici, di siti attivi dell’argilla. In alcuni casi la stabilizzazione termica ottimale è raggiunta a livelli di nano carica del 2,5-5,0%. Al di sotto di questi valori non si osservano effetti di una qualche utilità, e per livelli superiori si può addirittura osservare una diminuzione di stabilità termica. Si può pensare che ciò corrisponda a differenze di morfologia del nanocomposito ottenuto. In particolare a più alti dosaggi di argilla l’equilibrio tra strutture esfoliate ed intercalate è spostato a favore di queste ultime che sono meno efficaci ai fini della stabilizzazione.

I fillosilicati stratificati sono anche stati studiati come possibili ritardanti di fiamma. Quest’ultima proprietà è dovuta ad una ridotta velocità di rilascio del calore durante la combustione e ad una diminuzione della temperatura d’innesco incendio (ridotta velocità di propagazione dell’incendio) [52].

La resistenza alla fiamma è dovuta alla formazione sulla superficie del materiale di un tessuto carbonioso detto “*char*”, che essendo molto compatto riduce gli scambi gassosi del comburente (ossigeno) con il combustibile. La formazione del *char* è una caratteristica comune a tutti i nanocompositi finora studiati. Lo strato carbonioso probabilmente agisce come una barriera protettiva, in grado di ridurre i trasferimenti di calore e massa tra fiamma e polimero [53] 54]. Nonostante i promettenti sviluppi, 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.

Temperatura di Deformazione

È sufficiente una piccola percentuale di MMT per incrementare la temperatura alla quale il materiale rammollisce e si deforma. Questa proprietà è critica, per esempio, nel caso di applicazioni

nell'industria automobilistica (componenti di parti vicine al motore soggette a temperature elevate) [55].

Modulo di Young [55] [56]

Il modulo di Young o modulo a trazione, che rappresenta la rigidità di un materiale, ossia la costante di proporzionalità fra lo sforzo a trazione applicato al materiale e la deformazione assiale da esso provocata, risulta in generale significativamente migliorato dalla presenza di una carica nanometrica. La capacità della carica di incrementare il modulo a trazione dipende essenzialmente dalla lunghezza media delle lamelle, quindi dal loro fattore di forma (*aspect ratio*).

Si è osservato che esiste una relazione fra il grado di esfoliazione delle lamelle della nanocarica e l'aumento del modulo di Young: a bassi livelli di esfoliazione corrisponde un piccolo incremento del modulo, confermando la teoria che una configurazione esfoliata, garantendo una maggior superficie di contatto fra carica e matrice, permette un aumento più sostenuto della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata dove il fattore di forma, e quindi l'interazione, risultano minori. All'aumentare della percentuale di carica sembra aumentare velocemente le proprietà a trazione della matrice fino a percentuali in peso intorno al 10%, oltre questa percentuale il modulo non subisce più incrementi. Questo comportamento di incremento non lineare si può spiegare con l'aumento della difficoltà di esfoliazione ad alti valori di percentuale di carica con la creazione di domini semplicemente intercalati sempre maggiori man mano che la quantità di silicato aumenta nella matrice.

Proprietà ottiche

In generale i nanocompositi mantengono la trasparenza ottica nel campo del visibile del polimero di partenza.

Riciclabilità

Le buone prestazioni dei materiali plastici ottenuti utilizzando come filler la MMT offrono una certa alternativa all'uso di filler come le fibre di vetro che rendono impossibile riciclare il materiale plastico per la stessa applicazione (le fibre vengono danneggiate dai processi di riciclaggio). La progressiva sostituzione delle fibre di vetro con tali filler permette di aumentare le quote di polimeri termoplastici riciclabili [55] [57].

1.4 LE APPLICAZIONI DEI NANOCOMPOSITI

Applicazioni in campo automobilistico

Grazie al peso ridotto e il miglioramento di molte altre proprietà, i nanocompositi hanno trovato applicazioni automobilistiche. Già, nel 1988, la Toyota in collaborazione con Ube, ha utilizzato un nanocomposito del nylon 6 per la copertura della cinghia di distribuzione. Lo stesso materiale è stato usato poco dopo per la copertura del motore. Questi primi nanocompositi del nylon avevano però costi eccessivi e quindi erano poco competitivi sul mercato automobilistico; tuttavia le innovazioni tecnologiche degli ultimi anni hanno permesso di abbassare notevolmente i costi di produzione e ciò ha convinto la General Motors a lanciare sul mercato modelli di auto che presentano una pedana laterale di appoggio realizzata con un nanocomposito a matrice polipropilenica (Figura 1.15).



Figura 1.15 Van General Motors con pedana in nanocomposito

Questo nuovo materiale pesa il 20% in meno rispetto ai materiali impiegati in precedenza, ha una rigidità simile a quella del polipropilene, ha un costo equivalente, non richiede particolari lavorazioni dato che può essere stampato in qualsiasi forma e soprattutto è un materiale riciclabile in quanto contiene minori quantità di additivi. Al momento la GM sta studiando prototipi di parti interne delle auto e di parte esterne delle portiere da realizzare sempre attraverso questo materiale.

Nanocompositi del policarbonato sono utilizzati per la ricopertura esterna della carrozzeria delle macchine, allo scopo di conferirgli maggiore resistenza all'abrasione e agli agenti atmosferici senza però comprometterne la brillantezza.

Le case automobilistiche prevedono, nei prossimi anni, notevoli potenzialità di applicazione dei nanocompositi in diverse parti dell'auto (Figura 1.16).

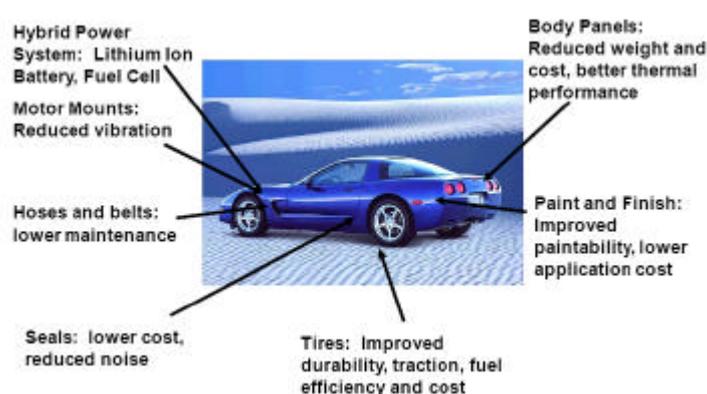


Figura 1.16 Potenzialità di applicazioni delle nanotecnologie nel settore automobilistico per veicoli di alta fascia di prezzo

Applicazioni in campo farmaceutico

I nanocompositi possono trovare ampia applicazione anche nel campo dell'industria farmaceutica. Anzitutto poiché i compositi presentano eccezionali proprietà di effetto barriera che sono nettamente superiori a quelle dei comuni polimeri. Inoltre presentano buone capacità nell'assorbimento della radiazione ultravioletta e infrarossa e questo consente di utilizzare questi materiali per l'imballaggio in blister, consentendone una conservazione più prolungata rispetto agli standard odierni. Un'altra applicazione particolarmente importante in questo campo è l'utilizzo dei materiali nanostrutturati per il rilascio controllato di farmaci nell'organismo, garantendo un livello di dosaggio meno variabile nel tempo, aumentando così l'efficacia del farmaco insieme a una diminuzione degli effetti sull'organismo.

Applicazioni nel campo dell'ingegneria medica e dei dispositivi biomedicali

Dispositivi altamente ingegneristici permettono ai medici di eseguire procedure non invasive che erano precedentemente possibili solo attraverso la chirurgia. Per i progettisti di tali dispositivi la sfida consiste nel riuscire a ridurre le dimensioni di tali strumenti, garantendo però una facilità di manovrabilità e una migliore sensibilità. Si sta riconoscendo adesso come è fondamentale il tipo di materiale di partenza per la costruzione di questi dispositivi, consentendo di migliorare le prestazioni del dispositivo finale. Ed è proprio in questo campo che i nanocompositi giocano un ruolo fondamentale allargando notevolmente l'orizzonte di scelta e quindi lo spazio di manovra per gli ingegneri biomedicali.



Figura 1.17 Esempi di dispositivi biomedicali prodotti a partire da nanocompositi

Per quello che concerne il settore biomedicale (Figura 1.17), l'uso di nanocompositi contenenti nanopolveri di argento potrebbe consentire di migliorare i processi di sterilizzazione di materiali realizzati in materiale polimerico che potrebbero essere veicoli di infezioni. Non solo, ma questi nuovi materiali potrebbero essere anche il mezzo per debellare alcune infezioni nosocomiali.

Applicazioni nel campo dell'industria elettronica

Nel campo elettronico, l'applicazione delle nanotecnologie è orientata soprattutto verso la miniaturizzazione degli elementi quali transistor o diodi che al momento vengono realizzati su supporti semiconduttivi.

Le tecniche utilizzate al momento per la realizzazione di questi dispositivi, prevedono l'uso di maschere per disegnare sul semiconduttore le parti dei componenti stessi. Attualmente, la tecnologia litografica permette di ottenere processori commerciali con transistor della larghezza di circa 100nm. Le nanotecnologie potranno ridurre in breve tempo queste dimensioni fino ad arrivare a transistor con larghezze di alcuni atomi. Le applicazioni nel settore commerciale sono notevoli, basti pensare ai calcolatori sempre più piccoli e sempre più potenti, alle unità di memoria portatili come le schede di memoria per le macchine fotografiche, videocamere, lettori mp3, telefonini cellulari, ecc., ai sistemi di controllo elettronici come le centraline elettriche, ecc.

Inoltre questa operazione di miniaturizzazione permetterà di realizzare sensori e nanorobot che potranno essere utilizzati in diverse applicazioni come nei controlli ambientali o in campo medico sia per monitorare che per aggredire malattie.

Un esempio di sensore è quello realizzato mediante l'utilizzo di nanotubi in carbonio, in grado di individuare la presenza di gas inquinanti come ammoniaca e biossido di azoto disciolti in liquidi organici e inorganici.

Applicazioni nel settore edilizio

Il settore edilizio, vista la grande dimensione del mercato risulta essere particolarmente strategico per lo sviluppo dei nanocompositi. Attualmente il biossido di titanio nanometrico viene miscelato a vernici o solventi per il trattamento delle superfici degli edifici in modo tale da renderle autopulenti. Per comprendere l'importanza di questa applicazione basta pensare all'effetto dello smog sulle facciate degli edifici; l'utilizzo di queste vernici può ridimensionare drasticamente le dimensioni di questo problema. Inoltre, le vernici contenenti biossido di titanio, possono essere utilizzate anche per il trattamento delle superfici murarie interne per esempio di uffici, palestre e locali pubblici in genere, consentendo di avere sempre superfici pulite e ben igienizzate, essendo il biossido di titanio un autopulente, anche un potentissimo antibatterico.

Uno dei principali effetti dell'introduzione di nanoparticelle come silicati, POSS, fullereni, ecc. nelle matrici polimeriche è quello di migliorarne la resistenza alla fiamma. Questi nanocompositi possono essere impiegati nel settore delle costruzioni poiché oggi le normative richiedono sempre più l'utilizzo di materiali con un determinato grado di resistenza alla fiamma; che i materiali tradizionali di solito non possiedono.

Applicazioni nel campo dei prodotti per lo sport

Molti articoli sportivi high-tech vedono l'impiego dei nanocompositi per le loro eccezionali proprietà meccaniche. La Head, ad esempio, ha prodotto un modello di racchetta da tennis, nella quale affianca l'uso dei vecchi compositi in fibra di carbonio ai nuovi nanocompositi basati sui nanotubi di carbonio. In particolare, attraverso l'uso di questa tecnologia sono stati prodotti gli stabilizzatori laterali delle racchette, ottenendo un significativo aumento della rigidità dell'intera struttura. La Wilson, nota ditta produttrice di palline da tennis, sta per introdurre sul mercato una nuova tipologia di pallina definita "double core" (Figura 1.18) nella quale si utilizza uno strato



Figura 1.18 Applicazione delle nanotecnologie alla pallina da tennis

interno in nanocompositi che migliora notevolmente la durata delle palline. Infatti, l'effetto barriera del nanocompositi ritarda notevolmente la perdita di prestazioni della pallina dovuta alla fuoriuscita di aria.

Applicazioni nel campo del tessile

In particolare si cerca di funzionalizzare i tessuti con l'utilizzo delle nanocariche descritte nei precedenti paragrafi con le loro caratteristiche intrinseche e in alcuni casi di rinforzare i materiali con cui vengono realizzati i tessuti.

L'uso di tecniche tipo, trattamento al plasma, spray coating o deposizione elettrostatica, consente una deposizione delle nanocariche sulla superficie dei tessuti, conferendo al prodotto finale proprietà anti- infeltrenti, idrorepellenti, antistatiche, antimacchia e anti piega, antibatteriche e metallizzati a seconda delle nanocariche depositate, dando così alle fibre migliori caratteristiche estetiche senza alterarne la sensazione al tatto (Figura 1.19).

Un altro modo di realizzare questi tessuti innovativi consiste nell'implementazione delle nanocariche direttamente nel polimero dando origine così a delle fibre in nanocomposito. Tale processo avviene chiaramente prima della realizzazione delle fibre, le quali vengono ottenute direttamente con le nanocariche disperse nella matrice polimerica. Questo processo oltre a conferire funzionalità alle fibre può portare a delle migliorate caratteristiche meccaniche aumentando le prestazioni del tessuto finale.



Figura 1.19 Superficie autopulente e idrorepellente

Applicazioni nel campo dei cosmetici

La nanotecnologia riscuote notevoli interessi nell'industria cosmetica . In molte creme il principio attivo è contenuto in una nano-particella, in questo modo si riesce a garantire una penetrazione a maggiore profondità del principio attivo migliorando la funzionalità del prodotto.

Nel caso di schermi solari, l'utilizzo di nanoparticelle come ossido di zinco, consente di incrementare l'effetto schermante verso i raggi UV e migliorare la resistenza all'acqua del prodotto.

È importante sottolineare che le nanoparticelle che si possono utilizzare nella cosmetica sono molto ristrette a causa della possibile pericolosità che alcune tipologie di nanofiller hanno se a diretto contatto con l'organismo.

Applicazioni nel settore dell'energia

Le nanotecnologie trovano diverse applicazioni legate all'energia. È importante distinguere tra le applicazioni legate alla produzione dell'energia, le applicazioni legate all'immagazzinamento dell'energia e le applicazioni legate al risparmio energetico.

Un'importante applicazione delle nanotecnologie nella produzione dell'energia si trova nelle celle fotovoltaiche. L'utilizzo di nanoparticelle come fullereni e nano tubi contribuisce a superare uno dei maggiori fattori limitanti di questa applicazione e cioè la resa della cella. Inoltre, come accennato in precedenza, l'utilizzo di rivestimenti nano strutturati ad elevate proprietà barriera contribuisca ad allungare la vita del prodotto.

Un altro settore di applicazione delle nanotecnologie è quello della produzione di micro-batterie. Anche in questo caso l'impiego delle nanotecnologie è duplice; infatti, si usano sia nei rivestimenti di tali dispositivi che nei materiali attivi. In entrambi i casi, la finalità è quella di accrescere la capacità di immagazzinamento di questi dispositivi in modo da renderli utilizzabili per l'alimentazione di dispositivi portatili. Le celle a combustibile sono un sistema di produzione dell'energia che sfrutta l'idrogeno come risorsa principale (Figura 1.20).

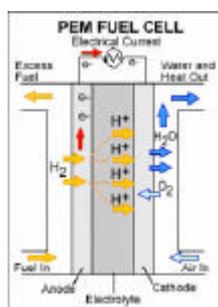


Figura 1.20 Illustrazione di una cella a combustibile

L'utilizzo di nano tubi di carbonio e nano tubi metallici altamente porosi consente di poter immagazzinare l'idrogeno necessario al funzionamento della cella a combustibile. È di fondamentale importanza considerare che il prodotto di reazione della cella a combustibile è acqua, quindi questo sistema di produzione alternativo alle tradizionali batterie ha anche il vantaggio di un basso impatto ambientale.

Le nanotecnologie trovano applicazione anche nella produzione di dispositivi per l'illuminazione a basso consumo di energia e basso ingombro.

I LED (diodi emettitori di luce) realizzati con strati nanometrici ad alta efficienza che convertono l'elettricità in luce, possono ormai produrre anche luce bianca e dunque sostituire la tecnologia tradizionale. Questa sostituzione comporterebbe notevoli risparmi, in quanto i LED richiedono solo il 50% dell'energia elettrica consumata da una lampadina normale per dare la stessa quantità di luce(Figura 1.21).



Figura 1.21 Immagine tipica di led con diverse colorazioni

1.5 LA MONTMORILLONITE

Le nanocariche che vengono utilizzate per la produzione dei nanocompositi polimerici in realtà sono disponibili commercialmente in dimensioni micrometriche; sarebbe, infatti, molto difficile e costoso dover sintetizzare e maneggiare delle polveri di dimensione nanometrica con conseguente scarsa diffusione e sviluppo dei materiali nanocompositi. Per far fronte a questo problema si ricorre all'impiego di minerali caratterizzati da strutture che siano in grado di diventare di dimensioni nanometriche in seguito a lavorazioni adeguate, partendo da una struttura di dimensioni notevolmente maggiori [58, 59].

Le nanocariche che vengono utilizzate al giorno d'oggi per ottenere i nanocompositi a matrice polimerica sono dei minerali argillosi che appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati. Questi ultimi sono caratterizzati da una struttura lamellare costituita da strati bidimensionali (lamelle) intervallati da spazi interlamellari contenenti il più delle volte cationi e molecole di acqua. Ciascuna lamella è formata a sua volta dall'unione di singoli strati di silice con coordinazione tetraedrica assieme a strati di allumina o magnesia con coordinazione ottaedrica. Esistono due tipi di fillosilicati: i fillosilicati (1:1) come il caolino, nel quale ogni lamella è formata da due soli strati (uno ottaedrico e uno tetraedrico); ed i fillosilicati (2:1) come la montmorillonite, in cui una singola lamella è formata da uno strato ottaedrico interposto fra due strati tetraedrici, in

modo che gli ioni ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico.(Figura 1.22)

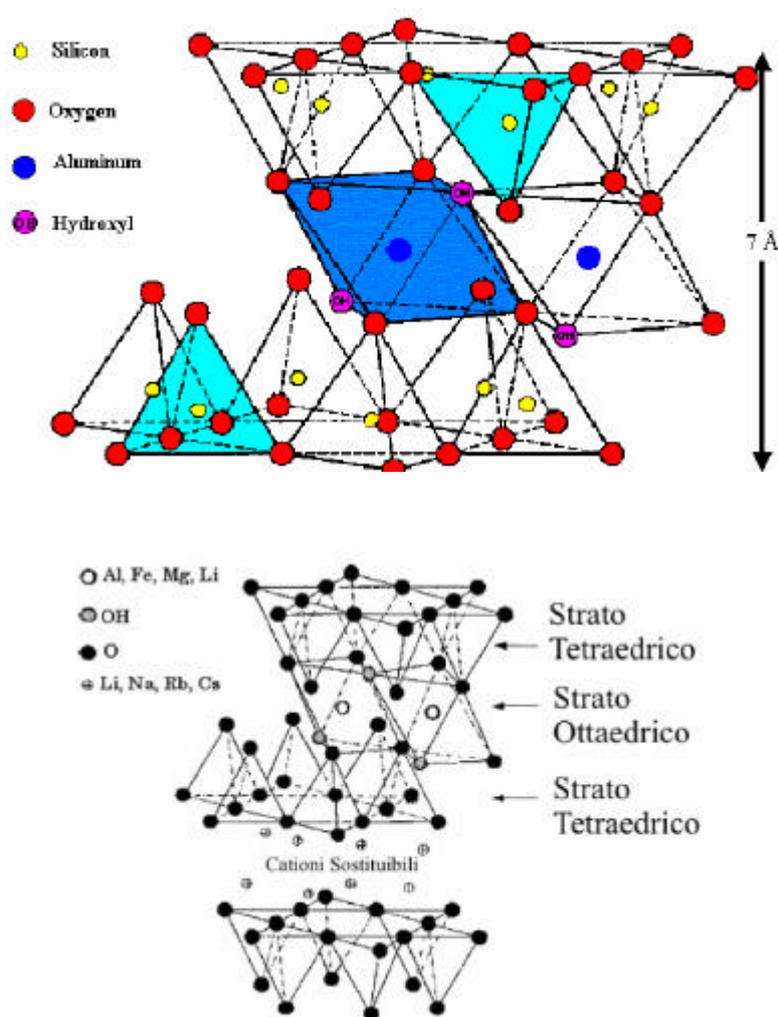
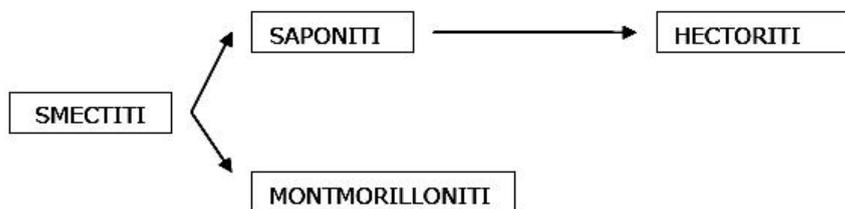


Figura 1.22 Reticolo Montmorillonite

Prendendo in considerazione i fillosilicati (2:1), essi 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 più o meno accentuata: essa viene bilanciata dagli elementi presenti negli spazi interlamellari come i cationi alcalini o alcalini-terrosi, cationi idrati o strati di idrossidi ottaedrici. Ad esempio la clorite è un fillosilicato (2:1) nel quale le lamelle sono intervallate da uno strato di idrossido ottaedrico [60, 61].

La famiglia dei fillosilicati di cui fanno parte le nanocariche utilizzate per la produzione dei nanocompositi polimerici è quella delle *smectiti*. In esse sono presenti sostituzioni cationiche sia ottaedriche che tetraedriche. Le smectiti a loro volta si suddividono in due gruppi: *saponiti* e

montmorilloniti. Di seguito vengono schematizzati brevemente i sottogruppi in cui si divide la famiglia delle smectiti:



Schema 1.1 Sottogruppi della famiglia di smectiti.

Le saponiti sono dei *silicati lamellari triottaedrici* in cui i siti cationici ottaedrici sono tutti occupati da Mg^{2+} : nelle *hectoriti*, una specie appartenente alla classe delle saponiti, alcuni cationi Mg^{2+} sono sostituiti da Li^+ , pochi cationi Si^{4+} vengono sostituiti da Al^{3+} e alcuni anioni F^- vanno a sostituire gli OH (Tabella 1.1).

Tabella 1.1

Chemical structure of commonly used 2:1 phyllosilicates^a

2:1 Phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

^a M=monovalent cation; x=degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3).

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa 1 nm e le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron a seconda del silicato.

I metalli alcalini ed alcalino-terrosi (principalmente Na^+ , Ca^{2+} e K^+), la cui presenza serve per bilanciare le cariche negative residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituente il reticolo, che si intercalano tra le lamine del fillosilicato (Figura 1.23), sono accompagnati da molecole di H_2O e sono tenuti insieme da legami di tipo ione-dipolo.

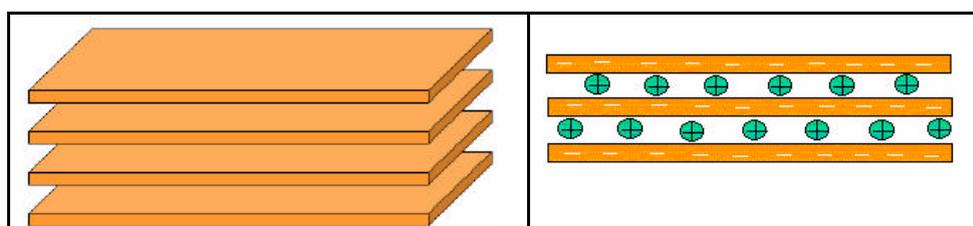


Figura 1.23 Argilla cationica

Questi legami rendono difficile una delaminazione puramente meccanica, mentre può essere effettuata inserendo le catene polimeriche tra gli strati. I cationi e l'acqua, legati più o meno saldamente, non fanno parte della struttura cristallina e sono facilmente sostituiti da altri cationi o

molecole. Questa caratteristica è alla base di produzione di argille modificate per la realizzazione di nanocompositi.

La superficie di un'argilla è idrofila, quindi la diffusione di un polimero tra le lamine risulta complessa. È necessario modificare organicamente la superficie dell'argilla rendendola lipofila od organofila. Si utilizzano a tal fine molecole con la testa idrofila, che si attaccano alla superficie dell'argilla e catene alifatiche per rendere lipofilo lo strato tra le lamine e favorire l'intercalazione del polimero. Il tipo di compatibilizzante usato dipende dal tipo di argilla (anionica o cationica); in alternativa si utilizzano gli amminoacidi, che hanno doppia funzionalità.

In particolare, le lamine della montmorillonite presentano una carica negativa e quindi attraggono controioni positivi, come gli ioni sodio o calcio. Questi cationi, non sono fortemente legati alla superficie dell'argilla e possono essere sostituiti da altri tipi di molecole piccole (ioni inorganici possono venire rimpiazzati da cationi organici come quelli di ammonio) per rendere l'argilla più compatibile con la matrice organica (Figura 1.24).

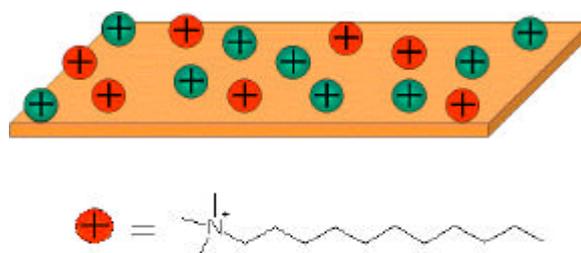


Figura 1.24 Catione ammonio

Per una data argilla, la massima quantità di cationi che può essere sostituita è costante ed è individuata dalla capacità di scambio canonico (CEC, cation exchange capacity) di quella specie. La CEC si misura in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100 grammi (meq/100g) e, per quanto concerne la montmorillonite, si sono trovati valori compresi tra 80 e 150 meq/100g (in funzione dal grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo)

1.6 LA COMPATIBILIZZAZIONE DELLA MONTMORILLONITE

Data la struttura della montmorillonite in cui le lamine sono separate da uno spazio interlamellare costituito da ioni metallici e vari aggregati molecolari idrati, si capisce come sia possibile un'interazione diretta con polimeri a carattere fortemente polare (come ad esempio il PET, anche se per anch'esso è comunque preferibile una carica compatibilizzata). Nel caso del polietilene, fortemente apolare, invece la natura non polare del polimero rende difficile l'interazione

carica-particella: sono quindi necessari meccanismi di compatibilizzazione della carica (così come della matrice, come si vedrà in seguito). Uno dei sistemi comunemente utilizzati per rendere la carica compatibile, almeno in parte, alla matrice è quello di effettuare uno scambio ionico fra i cationi metallici interlamellari e i sistemi organici quali ad esempio molecole di alchilammonio, di silani o molecole a base di ammine.

La funzione di questi compatibilizzanti è proprio quella di rendere organofilica, e quindi compatibile con il polimero, la superficie altrimenti idrofilica del minerale. Per preparare un nanofiller idoneo, tutte le impurezze comunemente contenute nel minerale originario devono essere eliminate in modo tale da poter disporre della sola montmorillonite. Pertanto, nel processo produttivo della carica, il primo step è la preparazione di una sospensione molto diluita della nanocarica inorganica in acqua distillata. In seguito viene effettuata l'eliminazione di tutte le particelle più pesanti attraverso setacciatura, sedimentazione e centrifugazione. Il risultato di questi passaggi è l'isolamento delle sole lamelle di montmorillonite, le quali vengono omogeneamente disperse in acqua dove la carica negativa della loro superficie è bilanciata dagli ioni sodio che formano il doppio strato elettrico attorno ad esse. Questi ioni sodio possono essere facilmente sostituiti da ioni organici come gli ioni alchilammonio a lunga catena: la reazione è istantanea, il prodotto floccula e può essere filtrato, seccato e macinato con la granulometria desiderata. Gli ioni organici agiscono come agenti compatibilizzanti tra la matrice polimerica e la montmorillonite grazie all'abbassamento dell'energia superficiale di quest'ultima, garantendo così un'intima interazione tra il polimero e gli strati di silicato (Figura 1.25).

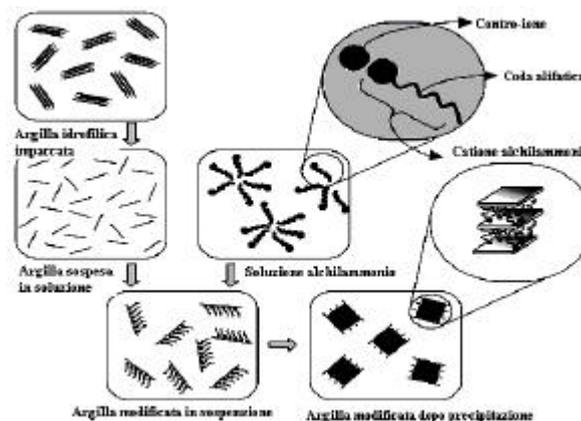


Figura 1.25 Fasi di compatibilizzazione della carica con sali alchilammonio

Le catene di compatibilizzante si dispongono all'interno delle gallerie del silicato in vari modi in funzione della densità di carica dell'argilla e della natura del sale stesso. In generale, quanto più il radicale alchilico è lungo e maggiore è la densità di carica dell'argilla, tanto più lunga è la

distanza alla quale le lamelle sono spinte; infatti, entrambi i parametri citati contribuiscono ad accrescere il volume occupato dal surfactante.

All'aumentare della densità di carica dell'argilla, le catene alchiliche del modificante si dispongono (Figura 1.26):

- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un unico strato
- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un doppio strato
- a formare uno pseudo-tristrato
- a formare una struttura paraffinica inclinata
- a formare un bistrato lipidico

Queste strutture furono inizialmente dedotte dagli studi agli infrarossi e ai raggi X; più recentemente le analisi delle proprietà molecolari dei modificanti nelle gallerie, ne hanno confermato l'esistenza.

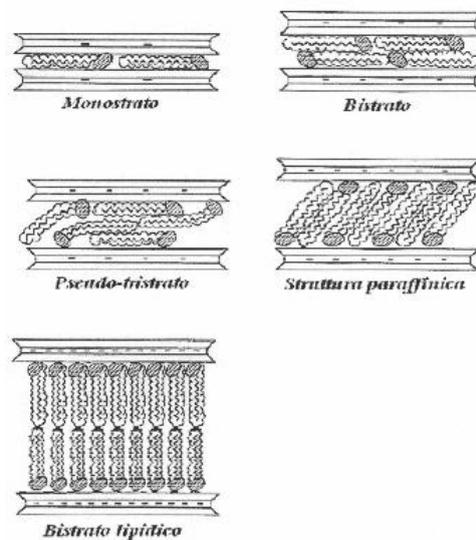


Figura 1.26 Orientazione del modificante (alchilammonio) nelle gallerie dei fillosilicati con densità di carica crescente

1.7 LA STRUTTURA DEI NANOCOMPOSITI POLIMERO/MONTMORILLONITE

In funzione della natura dei componenti usati e del metodo di preparazione possono essere ottenuti tre tipi di compositi, con una crescente interazione rinforzo-matrice.

a) **Fase separata:** caratteristica di un composito tradizionale nel quale non è presente nessuna interazione tra polimero ed argilla, la struttura è quella di un microcomposito.

b) **Intercalato**: le singole molecole di polimero si insinuano tra i piani cristallini dell'argilla modificata; questo porta ad un ulteriore allontanamento delle lamine del fillosilicato. La struttura finale è quella di un nanocomposito con lamelle più distanti ma che ancora mantengono una struttura stratificata ordinata (Figura 1.27A).

c) **Esfoliato**: le molecole di polimero riescono ad entrare molto meglio nelle gallerie del fillosilicato tanto da portarle ad una distanza tale da alterarne completamente l'ordine spaziale. La struttura finale è quella di un nanocomposito che contiene, nella matrice polimerica, solo lamelle singole di argilla omogeneamente disperse (Figura 1.27B).

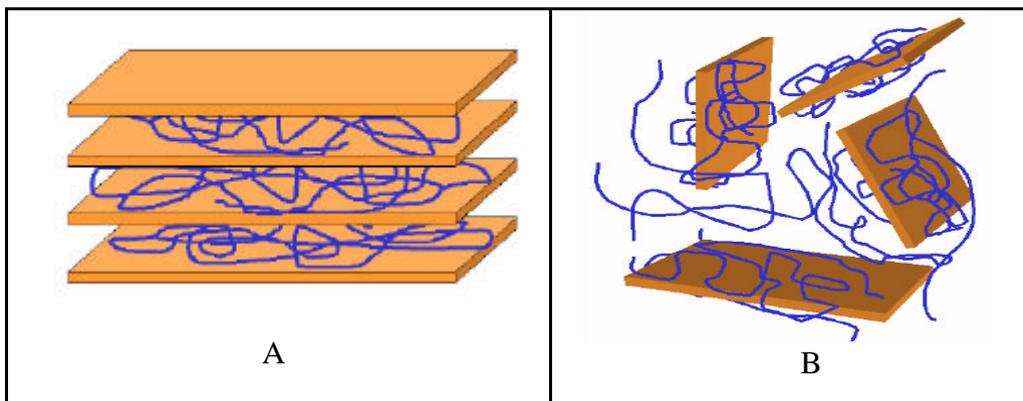


Figura 1.28 Configurazione spaziale schematizzata di un intercalato A) e di un esfoliato B)

In Figura 1.28 sono riportati gli spettri XRD caratteristici di queste morfologie:

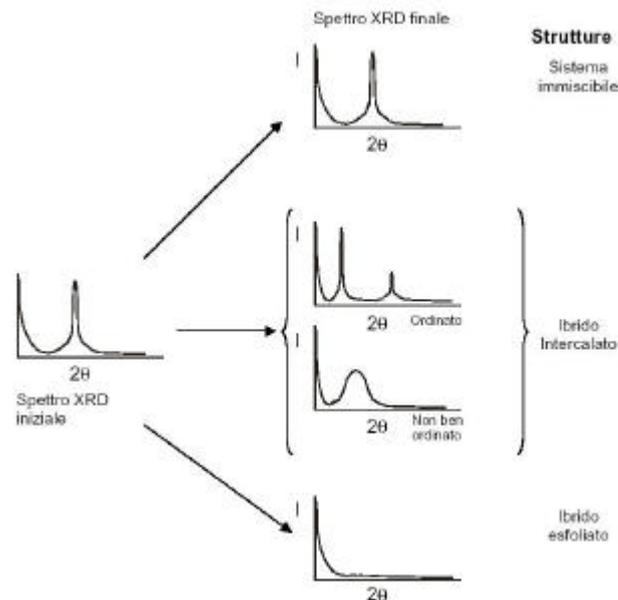


Figura 1.28 Esempi di spettri XRD di un sistema immiscibile, intercalato ed esfoliato

e in Figura 1.29 le micrografie ottenute al TEM per nanocompositi intercalati ed esfoliati.

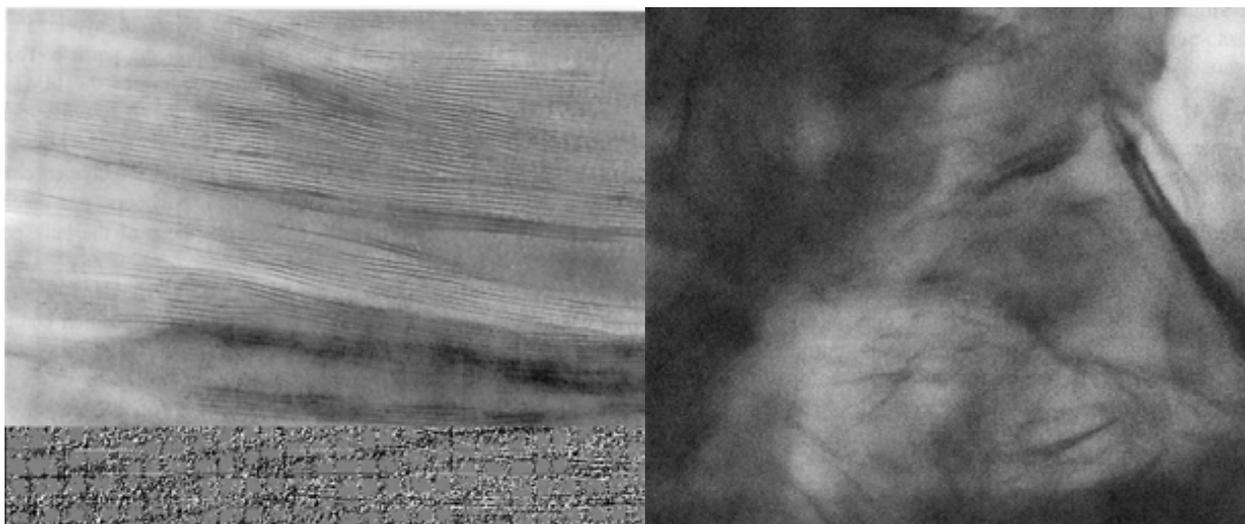


Figura 1.29 Micrografie TEM di un nanocomposito intercalato ed esfoliato [62]

Quindi, la configurazione esfoliata rappresenta il passaggio successivo all'intercalazione: le gallerie presenti fra gli strati nanometrici di silicato si allargano ulteriormente grazie all'effetto del polimero che si inserisce al loro interno provocando così la distruzione della struttura ordinata e compatta tipica dei sistemi intercalati. In questo modo elevatissime interazioni fra carica e matrice sono garantite dalla formazione di un'area di interfaccia molto sviluppata tra le due fasi: da una singola particella di montmorillonite (il tipo di nanocarica inorganica largamente più utilizzato) approssimativamente con 8-10 μm di diametro, si può arrivare a circa 3000 lamine di spessore anche 1000 volte inferiore. Si possono così ottenere notevoli incrementi della proprietà meccaniche, termiche e di effetto barriera ed inoltre, avendo le particelle dimensioni minori della lunghezza d'onda della luce, i materiali nanocompositi conservano inalterate le proprietà ottiche: se i polimeri puri sono trasparenti lo rimangono anche se caricati (solo nel caso di carica esfoliata) [63, 64].

Nella maggior parte dei casi, però, non si ritrova una struttura perfettamente esfoliata o perfettamente intercalata; la struttura più comune è rappresentata da una struttura mista intercalata/esfoliata. Questa struttura alterna lamine di argilla perfettamente esfoliata a zone in cui le lamelle mantengono ordine stratificato; all'aumentare della concentrazione di argilla il rapporto tra la nanocarica intercalata e quella esfoliata cresce a favore dell'intercalazione.

1.8 PRINCIPALI METODI DI PREPARAZIONE [65,66,67,68]

Sono state prese in considerazione diverse metodologie per preparare i PLSN; attualmente le tecniche più conosciute e diffuse sono:

Polimerizzazione in situ

Intercalazione del polimero da soluzione

Intercalazione diretta del polimero fuso (per polimeri termoplastici)

Polimerizzazione in emulsione

La polimerizzazione *in situ* (Figura 1.30) consiste nel mescolare fillosilicato 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. E' quindi il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, coadiuvato in ogni caso da un modificante organico per permetterne, o facilitarne, l'ingresso nelle gallerie. Se i surfactanti inseriti hanno nella loro struttura dei gruppi vinilici, un'ulteriore forza motrice alla intercalazione può derivare dalla formazione di legami covalenti tra le catene in accrescimento e i surfactanti. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore o con radiazioni, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore.

La conoscenza del rapporto tra le velocità di polimerizzazione extra e intralamellare è un fattore molto importante che permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Infatti, se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare, si ha una diminuzione della quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro ne diffonda tra le lamine. Al procedere della polimerizzazione la distanza tra le lamine aumenta e si forma un sistema completamente delaminato. Risulta quindi di estrema importanza catalizzare la reticolazione nell'interstrato dell'argilla per mezzo di specifici compatibilizzanti che rendano la superficie lipofila, fungendo da catalizzatori della reticolazione.

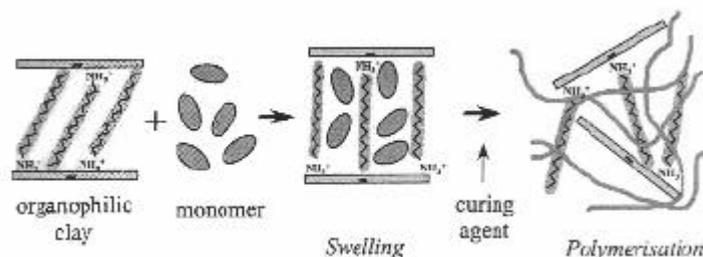


Figura 1.30 Schema della preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione in situ. È il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, comunque coadiuvato ad un modificante organico

A proposito dell'effetto delle caratteristiche delle argille sulla morfologia (e quindi sulle proprietà) del nanocomposito è bene sottolineare come le alte temperature possano alterare sensibilmente la natura del fillosilicato. Il modificante (sale di alchilammonio) può, infatti, decomporsi con diminuzione sia dell'affinità dell'argilla con la matrice, sia dell'ampiezza degli interstrati, con duplice negativo effetto sulla morfologia del materiale: la penetrazione delle catene polimeriche (o la loro crescita) nelle gallerie potrebbe allora risultare fortemente ostacolata con possibile conseguente sviluppo di aggregati argillosi di dimensioni micrometriche (e non nanometriche) e indesiderato calo delle proprietà.

Intercalazione del polimero da soluzione

L'intercalazione del polimero da soluzione (Figura 1.31) è un processo nel quale il polimero viene scambiato con un opportuno solvente precedentemente intercalato. Poiché le forze che tengono le lamelle del silicato sono deboli, (forze di Van der Waals), esse possono essere facilmente disperse in un solvente adeguato, in cui il polimero viene solubilizzato in separata sede. È quindi necessario scegliere un solvente in grado sia di solubilizzare il polimero sia di diffondere nell'argilla. Le due soluzioni vengono poi 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 e formando una struttura ordinata multistrato.

Questa tecnica è adatta ai polimeri solubili in acqua (il compatibilizzante non è richiesto poiché le argille sono già idrofile) o ai polimeri solubili in solventi organici.

Questo metodo però presenta alcuni inconvenienti legati non solo all'identificazione di adeguati sistemi nanofiller-polimero-solvente, ma soprattutto all'estrazione del solvente; infatti, la stabilità termica di quest'ultimo può aumentare molto una volta intercalato, rendendo necessari trattamenti termici sotto vuoto estremamente lunghi e costosi. Ciò rende questo metodo di sintesi

inapplicabile a polimeri di rilevanza industriale. Si deve inoltre considerare che l'impiego di solventi abbia un costo da calcolarsi sia in termini di materie prime sia di smaltimento e impatto ambientale.

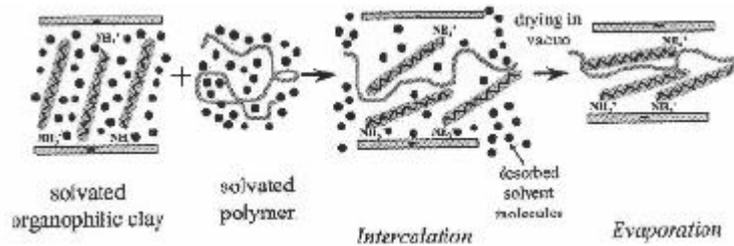


Figura 1.31 Schema della preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione. I puntini neri rappresentano le molecole di solvente

Intercalazione diretta del polimero fuso

Questa nuova metodologia che consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso (Figura 1.32), non richiede l'uso di solventi. Da un punto di vista industriale questa è la tecnica più interessante ed è utilizzata per polimeri termoplastici.

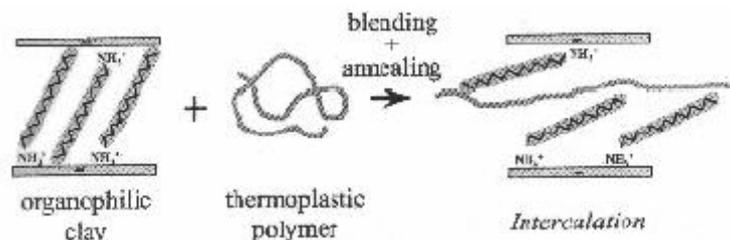


Figura 1.32 Schema della preparazione di un nanocomposito tramite intercalazione diretta del polimero fuso

Una volta portato il polimero a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa, vi si disperdono le particelle di argilla. Il silicato lamellare è miscelato con la matrice polimerica allo stato fuso. In tale stato se le superfici degli strati sono sufficientemente compatibili con il polimero, questo può diffondervi e formare sia un nanocomposito esfoliato che uno intercalato. Mediante il riscaldamento e l'applicazione di sforzi di taglio, durante il mixing, si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla, a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato.

La lavorazione dei nanocompositi termoplastici così ottenuti può essere fatta con le tecniche di lavorazione tradizionali dei polimeri termoplastici (estrusione e iniezione). Questo rappresenta un enorme vantaggio ma per contro tale metodologia presenta lo svantaggio fondamentale di difficile reperimento di sistemi carica-compatibilizzante-polimero realmente efficaci.

Polimerizzazione in emulsione

La polimerizzazione in emulsione si svolge in un sistema che comprende il monomero, un mezzo disperdente (solitamente acquoso), in cui il monomero è limitatamente solubile, degli opportuni stabilizzanti colloidali e l'iniziatore, solubile in acqua.

Il principale vantaggio nella polimerizzazione in emulsione, a differenza di altri metodi di polimerizzazione d'addizione radicalica, è la possibilità di ottenere polimeri con un alto grado di polimerizzazione a velocità relativamente alte, il che è vantaggioso, in quanto comporta una riduzione dei costi di produzione [69]; inoltre, la presenza del solvente acquoso permette un efficace smaltimento del calore durante il processo.

Tuttavia, vi sono anche degli svantaggi: nel lattice finale, il polimero si trova spesso associato con una certa quantità di costituenti non-polimerici (tensioattivi, residui dell'iniziatore, additivi per il controllo del pH, etc...) [70] che possono influenzare le proprietà del lattice stesso e le prestazioni dei *coatings* da essi ottenuti.

Capitolo 2

Lo stato dell'arte negli studi sulla fotodegradazione di nanocompositi Polimero/Montmorillonite

Sulla base delle conoscenze acquisite negli ultimi anni, attraverso le ricerche svolte a livello internazionale sui nanocompositi a matrice polimerica, è possibile ipotizzare che, con l'aggiunta di quantità assai modeste (3-4% in massa) di argille organofile, le proprietà dei film polimerici potrebbero subire notevoli miglioramenti. La condizione necessaria perché quanto detto possa effettivamente trovare pratica attuazione è che la dispersione dell'argilla nella matrice poliolefinica avvenga in modo ottimale e porti all'ottenimento di un nanocomposito esfoliato o, quanto meno, con un elevato grado di intercalazione.

Poiché questi nuovi materiali possono trovare impiego in applicazioni in esterni; di conseguenza, possono subire un'esposizione prolungata alla componente ultravioletta della radiazione solare, oltre che alle variazioni termiche, alle variazioni dell'umidità, etc. Tali esposizioni possono determinare fenomeni di degradazione della matrice polimerica che è quindi importante studiare.

I ricercatori che hanno esaminato ampiamente tale argomento, convergono ad uno stesso risultato: il processo di fotoossidazione della matrice polimerica del nanocomposito subisce un notevole peggioramento a causa della presenza dell'argilla [71-96].

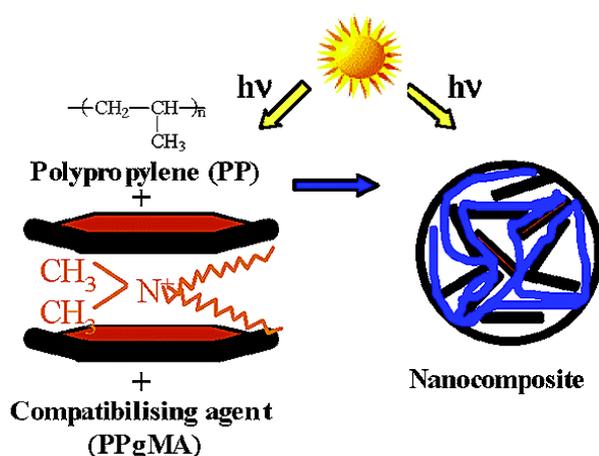
Il rapido decadimento delle proprietà dei nanocompositi con il tempo d'esposizione rispetto al polimero vergine è stato riportato per diversi polimeri, come il polipropilene [71-73, 77-80, 82-87], l'etilenpropilendiene vulcanizzati e non [74-76], il polietilene [86-93], il polistirene [94,95] e il policarbonato [96].

Mailhot [71] e Gardette [72,73] hanno osservato che nei nanocompositi si formano gli stessi fotoprodotti nelle stesse concentrazioni di quelle rilevate nei polimeri vergini e quindi hanno ipotizzato che l'argilla non influisce sulla cinetica del processo fotoossidativo, ma determina una sensibile riduzione dei tempi di induzione.

In questi articoli gli autori hanno studiato il comportamento foto ossidativo di nanocompositi di polipropilene (PP)/o-MMT (dove o-MMT sta per argilla modificata con cationi

organici), anche in presenza di un antiossidante (Irganox1010) e di un fotostabilizzante (Tinuvin 765).

In particolare hanno preparato mediante intercalazione diretta del polimero fuso e caratterizzato i seguenti materiali polimerici: PP, PP/PP-g-MA (20% di PP-g-MA), i nanocompositi di PP/PP-g-MA/o-MMT e PP/o-MMT con il 5% di MMT (modificata con sali d'ammonio). Poiché il PP è un polimero apolare, è stato utilizzato come agente compatibilizzante un copolimero di poli(propilene-etilene) al quale sono state aggraffate unità di anidride maleica (PP-g-MA). La presenza di questo compatibilizzante permette alle poliolefine di interagire con l'argilla modificata organicamente facilitandone così la diffusione tra le gallerie del silicato. (Schema 2.1)



Schema 2.1

L'analisi TEM dei campioni ha messo in evidenza che l'argilla è ben dispersa nella matrice confermando che il compatibilizzante ha permesso la separazione delle lamelle del silicato che sono orientate nella direzione dell'estrusione e formano tattoidi di tre- cinque strati (Figura 2.1).

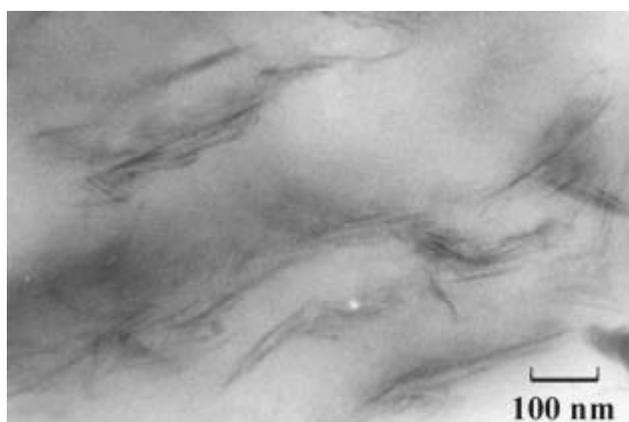


Figura 2.1 Immagine TEM del nanocomposito di PP/PPgMA (80:20) e 5 wt.% di MMT

Lo spettro IR a tempo zero dei sistemi con anidride maleica presenta bande di assorbimento a 1712 cm^{-1} (acido carbossilico che deriva dall'idrolisi dell'anidride), a 1780 cm^{-1} e a 1850 cm^{-1} (anidride).

Dai dati sperimentali si evince che il compatibilizzante ha una debole influenza sul tempo di induzione. Il PP mostra un periodo d'induzione di 28 ore, mentre il film col 5% di o-MMT resiste fino a 8 ore, il campione di PP/PP-g-MA ha un tempo d'induzione di 20 ore, mentre il corrispondente nanocomposito inizia a degradarsi già dopo 4 ore (Figura 2.2).

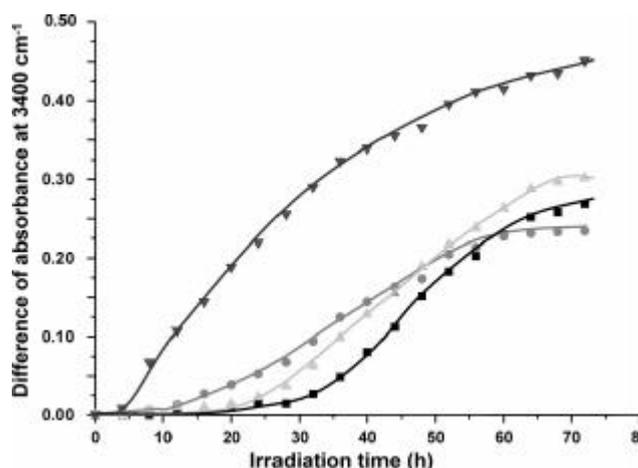
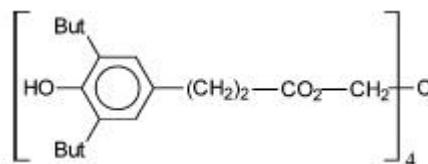


Figura 2.2 Evoluzione dell'assorbimento a 3400 cm^{-1} in funzione del tempo d'esposizione dei films fotoossidati dei nanocompositi ($\lambda > 300\text{ nm}$, $T=60\text{ °C}$): (Δ) PP + AO (0.1%); (\diamond) PP + MMT + AO (0.1%); (\bullet) PP + PpgMA + AO (0.1%); (\blacksquare) PP + PpgMA + MMT + AO (0.1%)

Questo risultato suggerisce che l'attività stabilizzante dell'antiossidante fenolico (Irganox1010),



Chemical Structure of the Phenolic Antioxidant (AO)

in presenza dell'argilla, è molto ridotta, probabilmente a causa dell'interazione tra i gruppi fenolici dell'antiossidante e la montmorillonite.

L'aumento della concentrazione di Irganox, da 0.1% a 0.6%, determina un leggero aumento del tempo d'induzione dei campioni di PP. I campioni con o-MMT mostrano un incremento del

tempo d'induzione da 12 ore a 22 ore, comunque non proporzionale alla concentrazione dello stabilizzante (Figura 2.3).

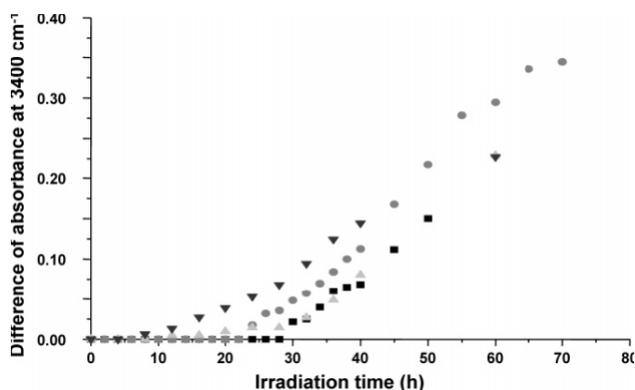
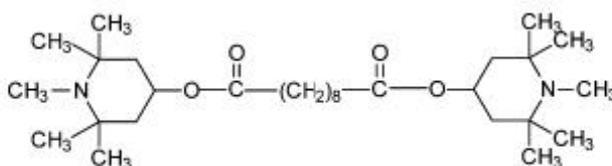


Figura 2.3 Evoluzione dell'assorbimento a 3400 cm^{-1} in funzione del tempo d'esposizione per i films di PP e di PP/MMT con differente concentrazione di antiossidante fenolico (AO): (●) PP + AO (0.6%); (○) PP + MMT + AO (0.6%); (▲) PP + AO (0.1%); (△) PP + MMT + AO (0.1%)

Anche l'efficienza di uno stabilizzante UV appartenente alla classe delle HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) quale il Tinuvin 765 risulta ridotta;



Chemical Structure of the Redox Antioxidant (HALS)

infatti, mentre nel PP vergine non si osserva degradazione fino a 400 ore d'irradiazione, nei nanocompositi PP/o-MMT e PP/PP-g-MA/o-MMT si osserva degradazione rispettivamente a 170 ore e 100 ore (Figura 2.4).

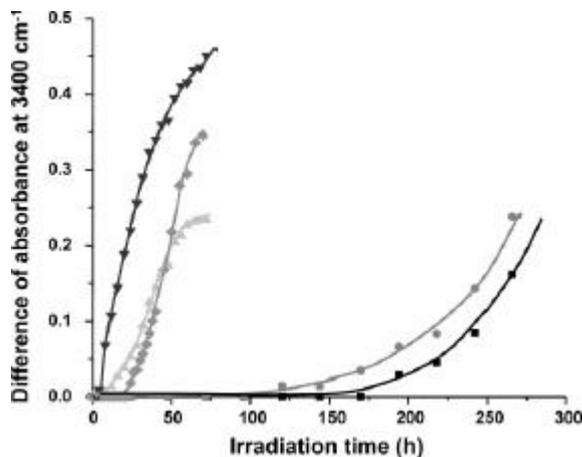


Figura 2.4 Evoluzione dell'assorbimento a 3400 cm^{-1} in funzione del tempo d'esposizione per i films di nanocompositi con o senza antiossidante redox (HALS): (●) PP + AO (0.6%) + HALS (0.6%) + MMT; (○) PP + AO (0.6%) + HALS (0.6%) + PpgMA + MMT; (▲) PP + AO (0.1%) + MMT; (△) PP + AO (0.1%) + PpgMA + MMT; (◆) PP + AO (0.6%) + MMT

Gli autori spiegano questi risultati ipotizzando che gli additivi perdano la loro efficacia a causa del loro adsorbimento, favorito dall'affinità con i gruppi idrofili presenti sulla superficie dell'argilla, o dall'intercalazione tra gli strati di silicato. In quest'ultimo caso si dovrebbe avere un rigonfiamento dell'argilla, con conseguente aumento delle distanze tra le lamelle; ma i dati XRD indicano che tali distanze non subiscono modifica.

Per ciò che riguarda l'adsorbimento, gli autori fanno osservare che gli additivi possono essere facilmente rimossi mediante estrazione con solvente e ciò significa che le interazioni con la montmorillonite non sono poi così forti da determinare una disattivazione così alta. Dalle curve cinetiche dei campioni dopo estrazione Soxhlet, usando come solventi esano ed acetato di etile, è possibile valutare l'effetto dell'antiossidante sui tempi d'induzione (Figura 2.5).

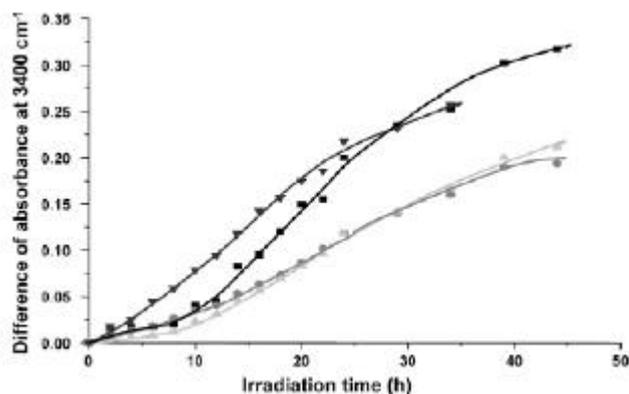


Figure 2.5 Evoluzione dell'assorbimento a 3400 cm^{-1} in funzione del tempo d'esposizione per i films di nanocompositi dopo 32 h di estrazione Soxhlet in esano: (○) PP; (□) PP + MMT; (△) PP + PPgMA; (◇) PP + PpgMA + MMT.

Si evince che PP, PP/PP-g-MA e i campioni di PP/MMT mostrano una drastica riduzione del tempo d'induzione, infatti iniziano ad ossidarsi dopo poche ore. Il breve tempo d'induzione è attribuito al fatto che eliminare totalmente l'antiossidante è difficile e dipende dalla composizione del campione. Infatti, la presenza di MMT o di PP-g-MA può modificare la permeabilità (diffusione o solubilità) del polimero nel solvente e di conseguenza la percentuale d'estrazione dell'additivo. È interessante notare che nel caso di PP/PP-g-MA/o-MMT l'antiossidante non ha alcun effetto stabilizzante, poiché la sua curva cinetica è identica a quella del campione senza additivo. Questo dato conferma l'inefficienza dell'Irganox 1010 in presenza di argilla.

Per spiegare allora i risultati gli autori suggeriscono di considerare anche l'effetto degli ioni ferro contenuti nel fillosilicato, che, come è noto, possono indurre la degradazione del polimero in seguito a reazione redox con idroperossidi.

L'influenza delle impurezze di ferro sull'attività degli additivi è stata studiata sintetizzando fillers che non le contengano. Sono stati perciò preparati nanocompositi di etilene-propilene-diene

(EPDM) /o-MMT non contenente ferro, utilizzando come compatibilizzante il copolimero con anidride maleica aggraffata (EPDM-g-MA) [74,75].

L'attenzione è stata centrata sull'effetto della morfologia dei polimeri sul comportamento fotochimico: sono stati confrontati microcompositi e nanocompositi con morfologia intercalata ed esfoliata.

Dall'analisi XRD e dalla TEM è stato osservato che, aumentando il contenuto del catione organico (ione octadeciltrimetilammonio) nell'argilla, si passa da una struttura intercalata ad una esfoliata.

Nello spettro IR a tempo zero si ritrovano le bande di assorbimento a 1713cm^{-1} (acido carbossilico), 1775cm^{-1} e 1740cm^{-1} (anidride), che derivano dall'anidride maleica.

La banda a 1740cm^{-1} può essere anche attribuita alla funzione estere dell'antiossidante fenolico che, come confermato dallo spettro UV-visibile, viene consumato rapidamente favorendo quindi la formazione di foto prodotti.

Il periodo d'induzione dipende dal tipo di campione. Il microcomposito ha lo stesso tempo di induzione del polimero vergine. Il nanocomposito intercalato ha un periodo d'induzione più breve, mentre quello esfoliato inizia a fotoossidarsi immediatamente. (Figura 2.6)

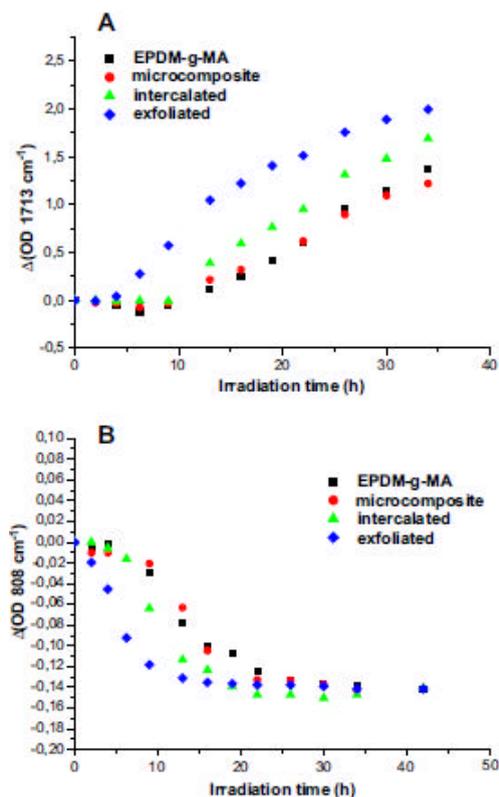


Figura 2.6 Variazioni dell'assorbimento in funzione del tempo d'esposizione per i films fotoossidati a $\lambda > 300\text{nm}$, $T=60^\circ\text{C}$ per il polimero vergine, microcomposito, nanocompositi intercalati ed esfoliati: (a) a 1713cm^{-1} , (b) a 808cm^{-1}

L'assenza di ferro nella montmorillonite ha portato ad escludere la sua influenza sulla rapida degradazione.

Dai risultati sperimentali la struttura esfoliata sembra essere più sensibile all'ossidazione e gli autori suggeriscono che la diminuzione del tempo di induzione è dovuta alla maggior area superficiale offerta dall'argilla quando quest'ultima è ben dispersa (morfologia intercalata ed esfoliata).

Oltre a ciò, la bassa resistenza dei nanocompositi alla fotoossidazione potrebbe essere dovuta alla formazione di specie radicaliche provenienti dalla decomposizione della catena alchilica del surfattante determinata dalle temperature di processo ($T=200^{\circ}\text{C}$). L'effetto è più pronunciato nel caso del campione esfoliato perché l'alta dispersione degli strati di silicato è provocata da un contenuto maggiore di catione organico.

Anche Singh et al.[76] hanno preparato, mediante intercalazione diretta del polimero fuso, un nanocomposito di EPDM/o-MMT, in presenza di Irganox 1010. La metodologia di preparazione è stata modificata e l'antiossidante e la matrice polimerica sono stati mescolati prima di procedere alla lavorazione del fuso in presenza di argilla. Questo metodo si prefiggeva lo scopo di evitare l'adsorbimento dell'antiossidante sui siti acidi del silicato, presumendo che ciò possa avere l'effetto di ridurre l'attività stabilizzante.

I films sono stati esposti ad un invecchiamento rapido e dall'andamento degli spettri IR nel tempo si è osservato che i nanocompositi si degradano più velocemente del polimero puro, ma che il meccanismo di fotoossidazione è lo stesso indipendentemente dal metodo di preparazione.

Lo spostamento, a seguito dell'irraggiamento, del picco del carbonile dell'estere dell'antiossidante da 1740 cm^{-1} a 1719 cm^{-1} indica la sua scomparsa con conseguente perdita dell'attività stabilizzante.

Le curve cinetiche della fotoossidazione hanno mostrato che la presenza dell'antiossidante rallenta il processo di degradazione e che il campione con una sua più alta concentrazione ha un leggero incremento del tempo d'induzione.

Gli autori propongono che accanto all'effetto catalitico dei metalli di transizione contenuti nell'argilla, un'ulteriore spiegazione della ridotta fotostabilità sta nell'assumere che le catene polimeriche tra gli strati di silicato rendano più lungo il cammino dell'ossigeno, estendendone così il tempo di permanenza all'interno del sistema, con conseguente maggiore disponibilità per nuove reazioni di ossidazione.

La morfologia dei films irradiati osservabili al SEM, dopo 150 ore d'irradiazione risulta con formazione di crepe sulla superficie del nanocomposito che non contiene antiossidante. I campioni

stabilizzati e comunque quelli con una percentuale più alta di antiossidante, presentano una superficie meno erosa.

Concludendo, i ricercatori affermano che una significativa stabilizzazione si ottiene con una quantità più alta di antiossidante (1,5%) e che con il metodo di preparazione proposto si riduce il consumo di stabilizzante durante il processo di degradazione, ottenendo dei materiali più resistenti.

Invece la possibilità di produrre boehmite con cristalliti di dimensioni nanometriche e disperderla a livello nanometrico, usando solo gli sforzi di taglio dell'estrusore, ha spinto Gardette et al.[77] ad utilizzarla al posto della montmorillonite.

Sono stati, quindi, preparati per miscelazione del fuso nanocompositi con PP commerciale contenente un antiossidante fenolico, utilizzando boehmite pura o boehmite modificata organicamente con acido p-toluensolfonico (PPOS1-40 e PPOS1-10) e con acido p-alchilbenzensulfonico (PPOS2-10) (Tabella 2.1).

Tabella 2.1

Disperal boehmite, crystalline size, shape factor and nomenclature of the samples

Type of boehmite	Abbreviated name	Crystalline size nm	Shape factor	Nanocomposite PP/boehmite
Disperal 10	D10	10	4.5	PPD10
Disperal 20	D20	20		PPD20
Disperal 40	D40	40		PPD40
Disperal 60	D60	60		PPD60
Disperal HP8	HP8	8	1.0	PPHP8
Disperal HP14	HP14	14		PPHP14
Disperal HP30	HP30	30		PPHP30
Disperal OS1-10 ^a	OS1-10	10	4.5	PPOS1-10
Disperal OS2-10 ^b	OS2-10	10		PPOS2-10
Disperal OS1-40 ^c	OS1-10	40		PPOS1-40

^a Modified with 13 wt% of toluenesulfonic acid.

^b Modified with 25 wt% of alkyl benzenesulfonic acid.

^c Modified with 13 wt% of toluenesulfonic acid.

I campioni sono stati irradiati con raggi UV e dalle curve cinetiche si nota che il PP contenente un antiossidante fenolico, trascorso un tempo d'induzione di 40 ore, comincia ad ossidarsi progressivamente fino a raggiungere una velocità di degradazione costante.

Nei nanocompositi con boehmite vergine, l'antiossidante si consuma più rapidamente e il tempo d'induzione si riduce a 11 ore o 19 ore. I tempi d'induzione di questi campioni sono inversamente proporzionali alla dimensione del cristallo di boehmite. (Figura 2.7)

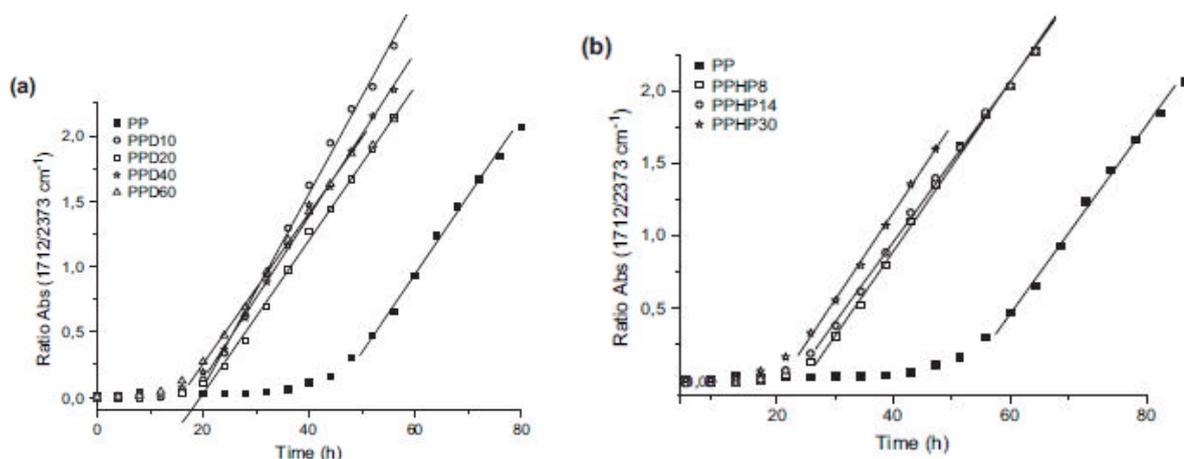


Figura 2.7 Fotoossidazione ($\lambda > 300$ nm, $T=60^{\circ}\text{C}$) di films che contengono boehmite (l'assorbimento è normalizzato a 1712 cm^{-1} contro il tempo). (a) Disperal serie, (b) Disperal HP serie.

Le curve d'ossidazione di PP con boehmite modificata organicamente rivelano differenti tempi d'induzione sia rispetto al PP vergine che ai corrispondenti films di PP/boehmite non modificata.

La diminuzione del tempo d'induzione più rilevante si osserva nel caso del campione PPOS2-10 con un tempo d'induzione di solo 4 ore (Figura 2.8).

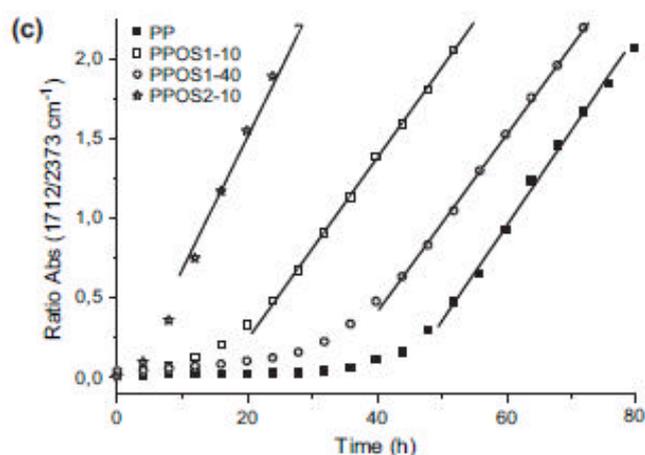


Figura 2.8 Fotoossidazione ($\lambda > 300$ nm, $T=60^{\circ}\text{C}$) di films che contengono boehmite (l'assorbimento è normalizzato a 1712 cm^{-1} contro il tempo): (c) Disperal series modificata

E' stato proposto che la riduzione del tempo d'induzione possa avere almeno due cause: da una parte tale diminuzione può essere dovuta a un incremento dell'assorbimento della radiazione luminosa che accelera la velocità di reazione e di conseguenza il consumo dell'antiossidante, o dall'altra all'effetto disattivante del filler sullo stabilizzante. Questa seconda ipotesi ha trovato conferma nei risultati ottenuti su campioni sottoposti preventivamente all'estrazione dell'antiossidante. Infatti, in questo caso tutti i campioni hanno tempi d'induzione simili. Poiché il

filler non contiene metalli di transizione e la maggior parte dei campioni non contengono modificanti organici, l'unica spiegazione dell'effetto inibente sull'antiossidante è l'assorbimento sulla superficie polare dell'argilla.

Questa spiegazione è confermata dal comportamento fotoossidativo del campione con boehmite modificata (PPOS1-40), che ha un tempo d'induzione meno ridotto (27ore) rispetto al corrispondente filler vergine (18ore). L'assorbimento dell'antiossidante è minore poiché la polarità della boehmite è ridotta dalle interazioni col modificante organico.

Inoltre gli autori attribuiscono il minor tempo d'induzione del campione PPOS2-10 alla presenza della catena alchilica nel catione, la quale degradandosi produce radicali responsabili dell'inizio dell'ossidazione del PP.

Da sottolineare che la pendenza delle curve d'ossidazione di PPD10 (PP/boehmite pura) e PPOS2-10 sono diverse dalle altre. La spiegazione può essere legata al processo di produzione del filler che può influenzare le proprietà chimiche della sua superficie, la dispersione e le interazioni con il polimero durante la fusione. Infatti, dallo spettro infrarosso si notano piccole differenze in intensità nei picchi, che potrebbero essere attribuite alla formazione di differenti funzioni sulla superficie del filler. Le interazioni di un prodotto intermedio con questi siti potrebbero catalizzare uno step intermedio del processo d'ossidazione.

Comunque, la velocità d'ossidazione dei nanocompositi è simile a quella del PP vergine, ciò indica che il meccanismo d'ossidazione della matrice polimerica non è modificato dalla presenza del filler.

I ricercatori Tidjani [78,79] e Diagne [80] hanno preparato nanocompositi partendo da PP commerciale, utilizzando come agente compatibilizzante PP-g-MA (0.6% di anidride maleica).

La miscela PP/PP-g-MA è stata additivata allo stato fuso in presenza di tre tipi di o-MMT (**Cloisite 30B** methyl tallow bis2hydroxethyl; **Cloisite 20A** dimethyl dihydrogenatedtallow; **OD3MA** octadecyl trimethyl amine) utilizzando due tecniche: estrusione ed iniezione.

La posizione, la forma e l'intensità dei picchi XRD dipende dal tipo di argilla e dalla tecnica di preparazione.

Nel caso di PP/Cloisite 20A, il sistema ottenuto per estrusione mostra un picco di bassa intensità, spostato a un basso valore di angolo; questo dato suggerisce la formazione di una struttura intercalata o mista: intercalato-esfoliato; invece, il prodotto ottenuto per iniezione presenta un picco di bassa intensità spostato a valori più alti di 2θ . Per il PP/Cloisite 30B, preparato per estrusione, il picco è spostato verso valori più alti; questo risultato è inaspettato, poiché si suppone che lo sforzo di taglio dell'estrusione favorisca la dispersione degli strati di argilla. Alcuni autori [81] attribuiscono questa diminuzione dello spazio tra i piani alla decomposizione degli ioni

alchilammonio che si verifica durante il processo di lavorazione. Altri [82], al collasso degli strati dovuto alla forza di taglio (Figura 2.9).

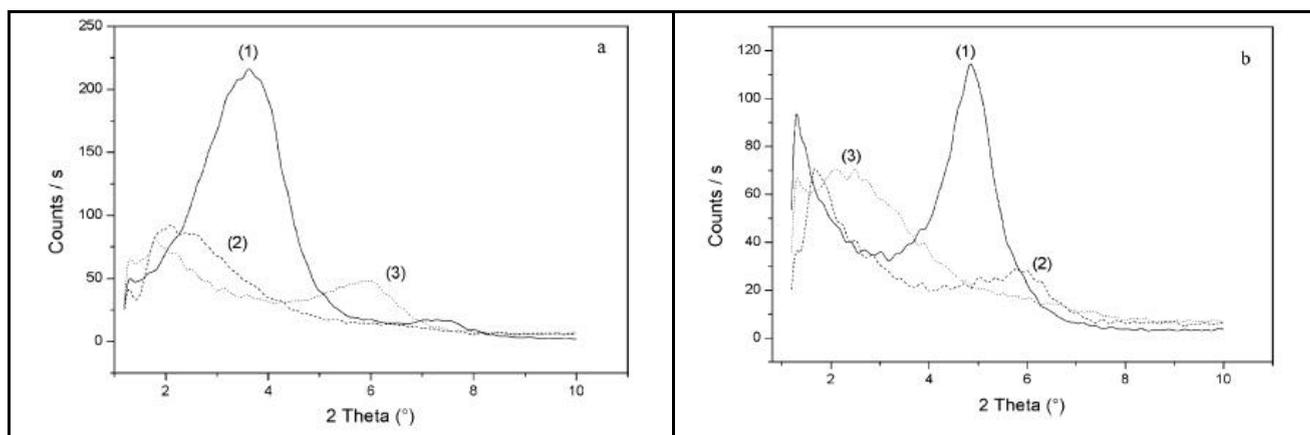


Figura 2.9 Spettri XRD di Cloisite 20A-2M2HT (a, curva 1) e Cloisite 30B-MT2EtOH (b, curva 1) e dei corrispondenti nanocompositi prodotti per estrusione (curva 2) o per iniezione del fuso (curva 3)

Dalla TEM, il nanocomposito con Cloisite 30 B, ottenuto per estrusione, mostra bassa dispersione, mentre quello per iniezione è totalmente disperso. Alcuni suggeriscono che il gruppo idrossietile del sostituente organico favorisce il rigonfiamento dell'argilla, legandosi all'anidride maleica innestata al PP, proprio durante il processo d'iniezione e non durante l'estrusione. Per il campione con Cloisite 20A si ottiene un sistema misto intercalato /esfoliato, operando con entrambi le tecniche.

I risultati della fotoossidazione sono descritti in un grafico in cui si riporta l'assorbanza a 1714 cm^{-1} dei prodotti carbonilici di ossidazione in funzione dello spessore dello strato superficiale analizzato, a 150 ore e a 300 ore d'esposizione. Dopo 150 ore non si nota differenza tra superficie e bulk del campione. Dopo 300 ore si osserva un più alto livello d'ossidazione in superficie. Da ciò si può dedurre che l'ossigeno ha difficoltà a diffondere nella massa. Gli strati di silicato possono ridurre la diffusione del gas e la mobilità dei radicali dalla superficie all'interno del campione. Il livello d'ossidazione dipende dal tipo di argilla e non dalla tecnica di preparazione (Figura 2.10).

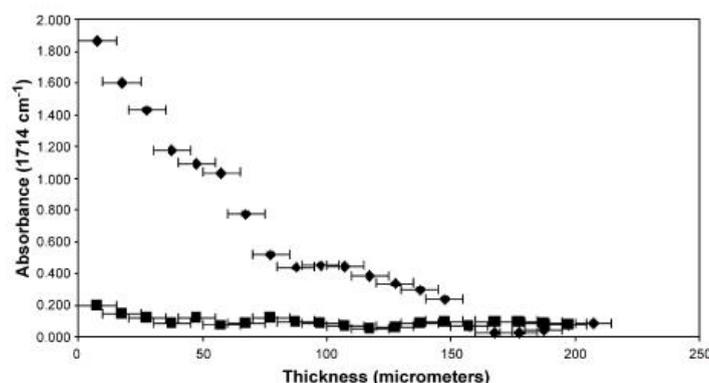


Figura 2.10 Variazione dell'assorbimento a 1714 cm^{-1} in funzione dello spessore dello strato superficiale analizzato in un film di 5 mm a due diversi tempi d'esposizione in un SEPAP 12-24: (●) dopo 150 h, (■) dopo 300 h

In più, cricche si notano sulla superficie degradata di PP/OD3MA e PP/ Cloisite 30B. Invece, sulla superficie di PP/Cloisite 20A si osservano sferuliti. In accordo con alcuni autori [83,84], l'argilla può fungere da agente di nucleazione che promuove la formazione di sferuliti; l'efficienza della nucleazione cresce con l'aumento del grado di dispersione dell'argilla.

Riguardo all'analisi termica, le temperature di degradazione dei nanocompositi sono più alte di quella del polimero vergine. Questi miglioramenti sono più importanti per i campioni ottenuti per iniezione. Questa migliorata stabilità termica dei nanocompositi rispetto al polimero vergine è da ascrivere agli strati di argilla che fungono da barriera alla diffusione dei gas.

Invece i campioni UV irradiati mostrano una ridotta stabilità termica, ad eccezione del PP che mostra un incremento di stabilità con l'irradiazione. Nel caso dei nanocompositi, la fotodegradazione crea dei legami deboli (idroperossidi, perossidi) che possono accelerare la degradazione termica. Mentre per il PP, durante la foto esposizione, avvengono reazioni di reticolazione, determinando la maggiore resistenza termica.

In contrasto con quello riportato fino adesso, Gregoriou e coll. [85] hanno affermato che la presenza di argilla, non solo influenza il meccanismo d'ossidazione, ma altera anche la composizione dei prodotti finali. Gli autori non hanno escluso l'effetto catalitico degli ioni ferro contenuti nella montmorillonite come anche gli effetti derivanti dalla degradazione degli ioni di alchilammonio (degradazione di Hofmann) che produce ammine terziarie, olefine e siti acidi sui silicati. Dalle olefine e siti acidi si possono formare radicali liberi che danno inizio alla degradazione.

Quindi hanno preparato e sottoposto a invecchiamento accelerato films di PP sindiotattico (sPP) con diverse percentuali di Cloisite 20A. Nella regione ad alta frequenza dello spettro IR dei campioni irradiati, la degradazione ossidativa dei composti causa un incremento in intensità delle bande a 3372 cm^{-1} , 3442 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Queste bande sono contenute all'interno di una larga banda che ha il massimo a 3450 cm^{-1} e può essere attribuita alle vibrazioni di stretching dei gruppi ossidrilici che provengono dagli idroperossidi e alcoli e da un piccolo contributo degli acidi carbossilici. Nella zona delle frequenze intermedie dello spettro IR l'ossidazione della matrice polimerica produce una larga banda con un massimo a 1712 cm^{-1} , attribuita alla formazione di gruppi carbonilici. L'elaborazione di deconvoluzione di questa larga banda ha portato in evidenza diversi picchi di assorbimento la cui posizione si sposta a frequenze più basse con l'aumento del contenuto di argilla. Ciò è stato attribuito all'interazione dei gruppi carbonilici con i gruppi polari dell'argilla. Per alte concentrazioni di silicato la banda si sposta leggermente a frequenze più alte: la spiegazione potrebbe essere che, poiché l'intercalazione ad alta concentrazione non è delle migliori, si riducono le interazioni tra silicato e gruppi carbonilici.

Dagli spettri UV dei campioni non irradiati si osserva un picco di assorbimento intorno a 230 nm, che nell'analisi infrarossa può essere correlato alla banda osservata a 1670 cm^{-1} , assegnata a specie carboniliche o specie ossidate, che esistono prima dell'irradiazione.

Quando i campioni vengono fotoossidati, vi è un incremento e spostamento della banda verso lunghezze d'onda più alte, attribuito alla formazione di prodotti di degradazione che contengono gruppi carbonilici e gruppi insaturi. L'aggiunta dell'argilla determina la presenza di un nuovo picco a 242 nm.

Nel PP vergine si osserva una nuova spalla a 282 nm, dovuta a formazione di gruppi carbonilici coniugati. L'aggiunta di argilla la sposta a 276 nm; ciò potrebbe essere dovuto alla formazione di legami idrogeno dei gruppi cromofori creati durante l'irradiazione, che interagiscono con i gruppi polari dell'argilla. Questo risultato è in accordo coi dati IR, che mostrano, infatti, l'interazione dei gruppi carbonilici derivanti dalla fotodegradazione con i gruppi polari della montmorillonite.

Dalla diffrazione ai raggi X, si ricava che una bassa concentrazione di α -MMT nel sPP produce una struttura intercalata, mentre con alte concentrazioni se ne ottiene una parzialmente intercalata. Confrontando i campioni vergini con quelli irradiati, non si è osservato alcun particolare cambiamento in intensità e posizione dei picchi caratteristici della matrice polimerica. Il picco relativo alla parte amorfa diminuisce durante l'invecchiamento e ciò potrebbe indicare un incremento in cristallinità a causa della radiazione UV. Inoltre, il picco caratteristico dell'argilla scompare durante l'esposizione UV, tranne per il campione col 10% di filler. Questo potrebbe indicare esfoliazione degli strati di silicato nella matrice polimerica favorita dalla radiazione luminosa. Ma potrebbe essere dovuto alla degradazione degli ioni di tetraalchilammonio, che causa il collasso della struttura stratificata del silicato.

Zhang e coll. [86] hanno sottoposto a fotoossidazione nanocompositi di LDPE/ α -MMT e studiato l'influenza di diversi surfattanti, dei siti acidi o dei metalli di transizione. Precisamente i campioni preparati sono: nanocompositi con morfologia esfoliata di PE/ α -MMT (sale d'ammonio con due catene C18); microcompositi PE/ Na^+ MMT, PE/ Fe^{3+} MMT, PE/PMMT (p-amminofenolo) e PE/C16 blend (sale d'ammonio con catena C16).

Lo spettro IR dei campioni, dopo 200 ore d'esposizione, mostra nuove bande: a 1716 cm^{-1} attribuita a specie carboniliche, a 1637 cm^{-1} dovuta a specie olefiniche, a 3374 cm^{-1} assegnata a gruppi ossidrilici, provenienti da idroperossidi. La forma della banda a 1716 cm^{-1} suggerisce la formazione di più specie carboniliche: lattone (1780 cm^{-1}), estere (1735 cm^{-1}), chetone (1715 cm^{-1}) e acido carbossilico (1700 cm^{-1}).

La banda carbonilica del PE vergine è meno intensa rispetto a quella dei nanocompositi.

Analizzando l'evoluzione nel tempo della regione dei gruppi carbonilici degli spettri IR, i nanocompositi e i microcompositi mostrano una velocità di fotoossidazione più alta del PE. Il microcomposito PE/Na⁺MMT, rispetto agli altri, presenta una cinetica più lenta. Gli autori affermano quindi che sia la montmorillonite che il catione ammonio accelerano il processo, con un effetto più marcato del modificante organico.

Sebbene lo stato di dispersione di MMT nella matrice polimerica sia differente nei vari campioni, la tendenza ad ossidarsi del microcomposito PE/PMMT è simile a quella del nano composito. Anzi dopo 140 ore nel microcomposito è presente una maggiore quantità di fotoprodotto. Questo suggerisce che la dispersione degli strati di silicato non è un fattore decisivo nell'accelerare la fotodegradazione (Figura 2.11).

I dati ottenuti per il campione con l'argilla modificata con il metallo di transizione confermano l'effetto catalitico dello ione Fe³⁺, comunque contenuto in MMTNa⁺ puro.

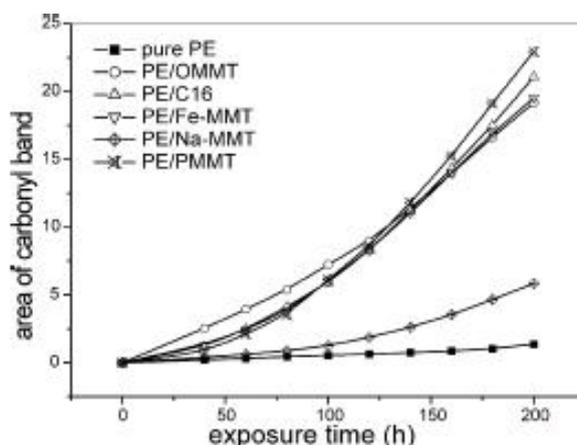


Figura 2.11 Evoluzione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione dei films

La ricerca di Zhang et al.[87] ha interessato anche campioni con matrice polipropilenica. Essi hanno preparato per miscelazione del fuso con il 5% di argilla i seguenti campioni: PP/o-MMT (sale d'ammonio con due catene C18), PP/PP-g-MA/o-MMT, microcompositi PP/Na⁺MMT e PP/H⁺MMT e PP/C18 blend. Dall'analisi XRD e TEM è stato osservato che il PP/PP-g-MA/o-MMT presenta una struttura esfoliata.

La degradazione ossidativa dei campioni è stata seguita studiando l'evoluzione negli spettri IR di due domini, che corrispondono alle vibrazioni di stretching del gruppo carbonilico e ossidrile.

E' stato osservato che, all'aumentare del tempo di esposizione, l'intensità di queste bande cresce in misura maggiore nei campioni contenenti argilla rispetto a quelle del polimero vergine. La forma delle bande di ossidazione è simile a quella del PP puro e ciò suggerisce che l'aggiunta

dell'argilla e del compatibilizzante non modifica il meccanismo di fotoossidazione della matrice polimerica.

Riportando in grafico l'area della banda carbonilica in funzione del tempo di esposizione si osserva che la curva relativa alla somma delle aree delle bande carboniliche del PP/PP-g-MA con il microcomposito PP/o-MMT è simile, nonostante lo stato di dispersione di MMT sia diverso (nano e micro), a quella del campione esfoliato. Questo risultato ha fatto concludere agli autori che lo stato di dispersione delle particelle di silicato nella matrice polimerica influenza poco il processo di degradazione (Figura 2.12).

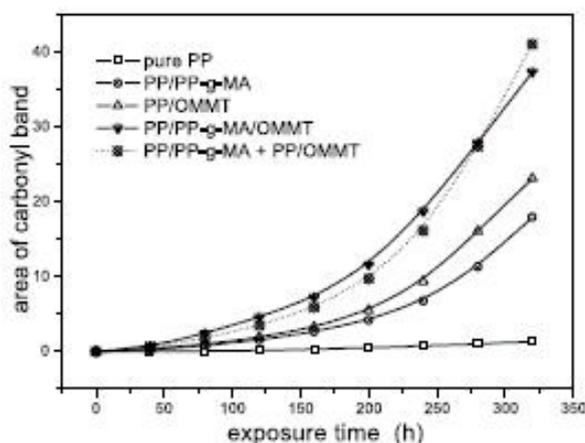


Figura 2.12 Evoluzione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione dei films di PP, del composto PP/PP-g-MA, del microcomposito PP/OMMT e del nanocompositi PP/PP-g-MA/OMMT

Nella Figura 2.13 il micro composito PP/ Na⁺MMT la miscela PP/C18 si degradano più velocemente del PP, ciò significa che l'accelerazione del processo nel campione PP/o-MMT è determinata sia dall'argilla che dall'alchilammonio, con un effetto predominante del silicato.

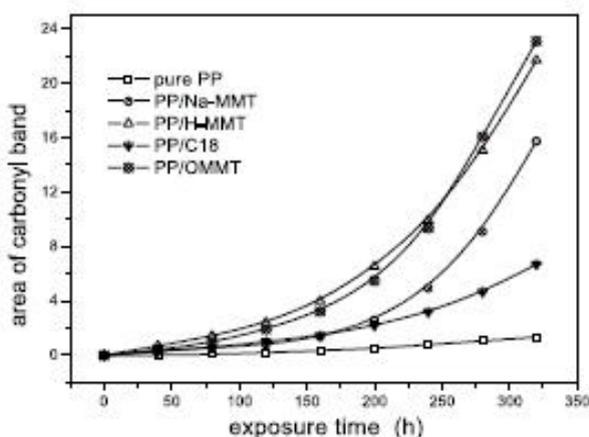


Figura 2.13 Evoluzione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione dei films di PP, del composto PP/C18 e dei microcompositi PP/Na⁺-MMT, PP/H-MMT, PP/OMMT

Infatti, la complessa struttura cristallografica della montmorillonite contiene dei siti acidi: deboli gruppi acidi SiOH, gruppi ossidrilici sulla superficie del silicato, ioni metallici di transizione nelle gallerie e difetti cristallografici; di conseguenza tutti questi siti possono accettare elettroni da molecole donatrici e formare così radicali liberi che provocano l'ossidazione del polimero.

Sebbene lo stato di dispersione dell'argilla in PP/H⁺MMT sia simile a quello di PP/Na⁺MMT, il primo si fotoossida più velocemente del secondo. Questo conferma che la presenza dei siti acidi nel filler può accelerare la fotodegradazione.

Inoltre, a causa delle elevate temperature di processo e durante l'esposizione UV, si verifica la decomposizione dei cationi di alchilammonio (degradazione di Hoffman) che produce dei siti acidi, i quali favoriscono la formazione di specie radicaliche, responsabili dell'accelerazione del processo fotoossidativo.

Le conclusioni dello studio hanno portato ad affermare che:

- la decomposizione termica dei sali di ammonio porta alla formazione di radicali che accelerano il processo;
- la dispersione dell'argilla ha una bassa influenza sulla fotodegradazione;
- la presenza di siti acidi presenti nel silicato, a causa della sua complessa struttura cristallografica, accelera il processo;
- la fotoriduzione dei metalli di transizione porta alla formazione di radicali che accelerano la degradazione del polimero.

Negli articoli di La Mantia [88] e di Gardette [89], sono stati preparati nanocompositi a matrice polietilenica con o-MMT con morfologia intercalata nei quali erano presenti 3 tipi di assorbitori UV (Cyasorb UV-531 (benzofenone), Cyasorb UV-1164 (triazina), Cyasorb UV-2337 (benzotriazolo) prodotti dalla Cytec, un disattivatore di metalli (1,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazine -Irganox MD 1024- prodotto dalla Ciba Specialties e uno stabilizzante UV (Cyasorb THT-6460) prodotto dalla Cytec.

La foto ossidazione del PE comporta la formazione di specie con gruppi carbonilici e ossidrilici.

L'intensità delle bande IR di assorbimento relative ai domini carbonilici (1600-1800 cm⁻¹) e ossidrilici (3200-3600 cm⁻¹) cresce con il tempo d'esposizione alla radiazione UV.

L'evoluzione degli spettri IR dei nanocompositi e del polimero è simile: la presenza dell'argilla non influisce sulla cinetica del processo fotoossidativo, ma porta ad una sensibile riduzione dei tempi di induzione.

Nell'articolo [88] vengono esaminati anche le variazioni delle proprietà meccaniche (allungamento a rottura e resistenza alla trazione) dei campioni in funzione del tempo

d'esposizione. La curva dell'allungamento a rottura denota chiaramente che la presenza di nanoparticelle modifica il tempo d'induzione (corrisponde al tempo in cui l'allungamento a rottura incomincia a diminuire), ma la velocità di degradazione, misurata dalla pendenza delle curve dopo il tempo d'induzione, per tutti i campioni è la stessa, cioè il meccanismo non cambia. E' comunque evidente che l'aggiunta degli stabilizzanti determina una maggiore resistenza alla fotodegradazione e precisamente il benzotriazolo mostra la migliore prestazione, mentre il benzofenone risulta poco efficiente (Figura 2.14).

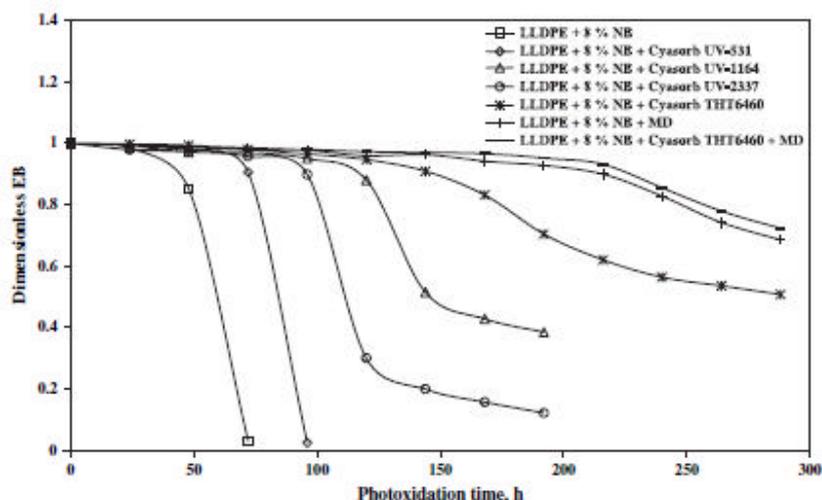


Figura 2.14 Allungamento a rottura in funzione del tempo d'esposizione dei nanoblend films di LLDPE + 8% che contengono stabilizzanti UV e/o disattivatori metallici (MD)

Invece il miglioramento del modulo elastico col tempo d'esposizione è stato già osservato in altri studi [89-91] ed è stato attribuito al fatto che il decremento del peso molecolare comporta un aumento in cristallinità e quindi del modulo (Figura 2.15).

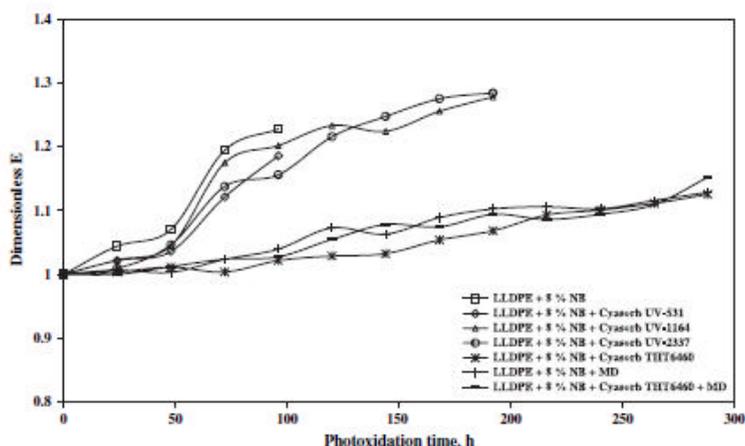


Figura 2.15 Modulo elastico in funzione del tempo d'esposizione dei nanoblend films di LLDPE + 8% che contengono stabilizzanti UV e/o disattivatori metallici (MD)

Nell'articolo [92] i nanocompositi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR e UV-visibile.

Lo spettro UV-visibile del PE prima dell'irradiazione mostra una banda a 280 nm, attribuita alla struttura aromatica del gruppo fenolico dell'antiossidante. Dopo irradiazione si osserva un decremento della banda che indica il consumo dell'antiossidante e lo spostamento verso basse lunghezze d'onda. Nei nanocompositi, prima dell'irradiazione, vi è presente una larga banda intorno a 300 nm, attribuita alla presenza del nanoblend e nasconde l'assorbimento dello stabilizzante. Dopo esposizione si sposta verso lunghezze d'onda più lunghe e i campioni risultano ingialliti.

Dagli spettri FT-IR dei films esposti, si ricava la curva cinetica d'ossidazione del PE che non evidenzia foto degradazione prima di 80 ore perché è ancora attivo l'antiossidante.

Anche per i nanoblends, l'aggiunta degli stabilizzanti UV, fa incrementare il tempo d'induzione, ma la fotodegradazione è sempre più rapida rispetto al polimero vergine. Infatti, per i campioni con triazina e benzotriazolo l'ossidazione inizia dopo le 24 ore, mentre quello con il benzofenone ha un effetto meno pronunciato. Nel caso dello stabilizzante UV, il THT 6460, il periodo d'induzione raggiunge le 45 ore (Figura 2.16a).

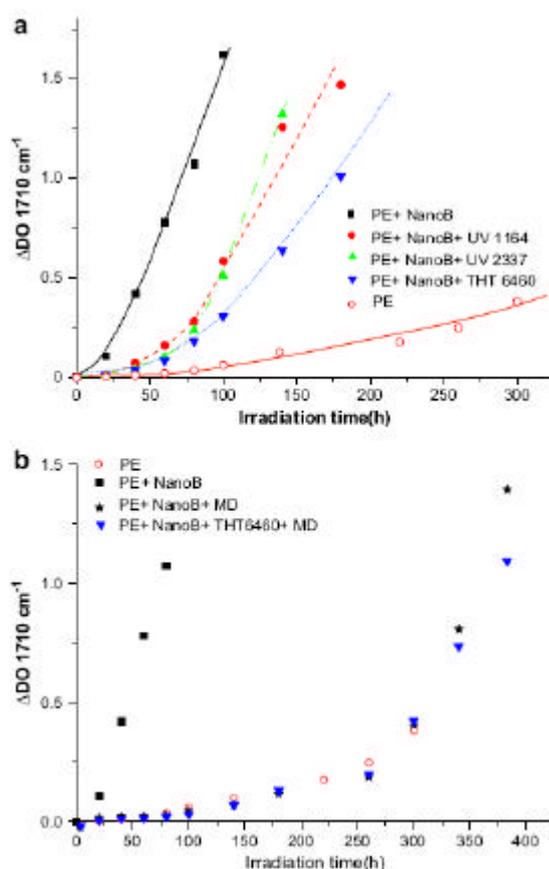
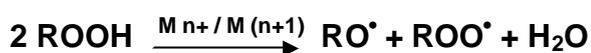


Figura 2.16 Variazione dell'assorbimento a 1710 cm⁻¹ in funzione del tempo d'esposizione (in ore) per la fotoossidazione di films a λ > 300 nm (SEPA 12.24, 60°C) per LLDPE vergine e il nanocomposito LLDPE/argilla con diversi tipi di stabilizzanti (corretti per uno spessore di 100 μm): (a) effetto stabilizzante UV, (b) effetto disattivatore metallico

Il comportamento dei nanoblends senza additivi è totalmente diverso: iniziano a degradarsi già dopo 10 ore (Figura 2.16a e Figura 2.16b). Quindi è abbastanza evidente che l'argilla gioca un ruolo fondamentale nel ridurre la fotostabilità dei nanocompositi. Già in altri studi [71] è stato messo in evidenza che la presenza di piccole quantità di ioni ferro (contenuti nel silicato) può catalizzare la decomposizione degli idroperossidi in radicali liberi, come riportato nello Schema 2.2:



Schema 2.2

Quindi sono stati preparati due campioni: uno con un disattivatore di metalli (Irganox MD) (Schema 2.3).



Schema 2.3

E l'altro con Irganox MD insieme allo stabilizzante UV (THT 6460).

Le curve cinetiche di ossidazione di questi nanocompositi risultano simili a quella del film di PE (Figura 2.16b). Questo è un importante risultato, che mostra che in presenza di un disattivatore metallico l'effetto predominante dell'argilla è totalmente cancellato e conferma l'ipotesi che il principale responsabile del rapido deterioramento dei campioni è lo ione ferro presente nella montmorillonite.

I ricercatori Dintcheva e coll.[93] hanno preparato, mediante intercalazione diretta del polimero fuso, campioni di LDPE/EVA con Cloisite CL20A e CL15A (o-MMT).

Sono state studiate le proprietà meccaniche, quali il modulo elastico, resistenza a trazione e l'allungamento a rottura in funzione del tempo d'esposizione.

Da premettere che tutti i nanocompositi mostrano morfologia intercalata (XRD).

Per quanto riguarda il modulo elastico, si osserva per i nanocompositi un aumento del modulo rispetto alle matrici LDPE e LDPE/EVA (Figura 2.17).

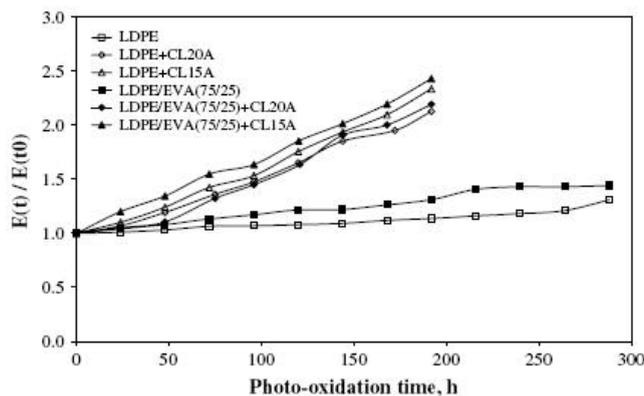


Figura 2.17 Modulo elastico in funzione del tempo d'esposizione dei films di LDPE e di LDPE/EVA (75/25) con due diversi tipi di argilla

La spiegazione, come riportato in letteratura [89-91], è attribuita alla riduzione del peso molecolare che comporta un aumento di cristallinità.

I campioni con il filler presentano una diminuzione della resistenza a tensione, rispetto alle matrici polimeriche (Figura 2.18).

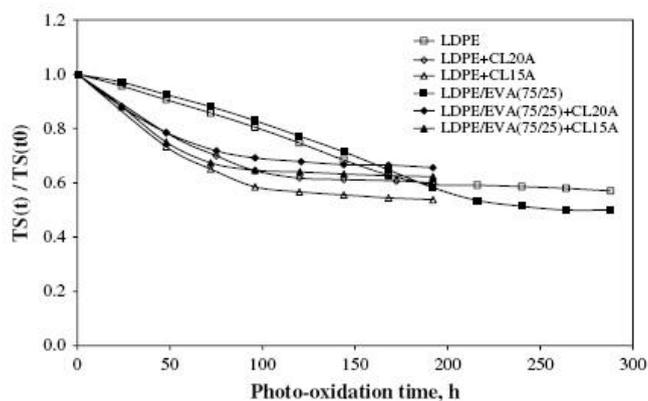


Figura 2.18 Resistenza a tensione in funzione del tempo d'esposizione dei films di LDPE e di LDPE/EVA (75/25) con due diversi tipi di argilla

Ma l'allungamento a rottura è il parametro meccanico più sensibile ai cambiamenti strutturali determinati dalla foto esposizione. In accordo con quello che gli autori hanno riportato nei loro precedenti lavori, la presenza di *o*-MMT riduce il tempo d'induzione e accelera la velocità di fotossidazione. In particolare, i sistemi che contengono CL15A si degradano prima rispetto a quelli con CL20A (Figura 2.19). Come già è noto, il processo fotodegradativo è iniziato dagli ioni ferro contenuti nel silicato e anche dalla decomposizione degli ioni ammonio del modificante organico, da cui si generano specie radicaliche.

La spiegazione di questo comportamento sta nel fatto che nell'argilla CL15A vi è una concentrazione maggiore di modificante organico rispetto a CL20A, quindi si genera un numero più alto di radicali.

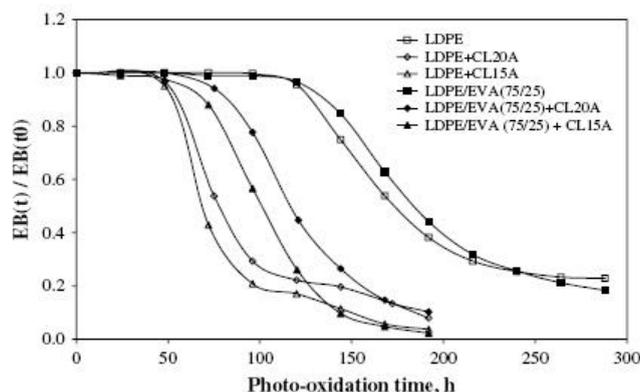


Figura 2.19 Allungamento a rottura in funzione del tempo d'esposizione dei films di LDPE e di LDPE/EVA (75/25) con due diversi tipi di argilla

Inoltre dalla SEM l'argilla CL15A è meglio dispersa nella matrice polimerica, quindi la superficie interfacciale aumenta e probabilmente questo incrementa l'attività fotodegradativa.

Sempre in Figura 2.19 si evince che i campioni di LDPE/EVA/o-MMT hanno un tempo d'induzione più lungo rispetto a quello dei campioni di LDPE/o-MMT. L'aggiunta di EVA nel PE cambia la polarità della matrice, determinando una migliore dispersione ed intercalazione di o-MMT. Questo aumento di polarità può ridurre la solubilità dei radicali alchilici, provenienti dalla degradazione del modificante organico. Tutti questi risultati riportati per le prove meccaniche sono confermati dall'analisi FT-IR.

Per comprendere meglio il ruolo della matrice polimerica nel comportamento fotoossidativo dei nanocompositi, sono stati preparati blend di LDPE/EVA con diversi rapporti di concentrazione dei due polimeri con o senza CL15A. Questi nanocompositi presentano morfologia intercalata e la distanza tra gli strati di argilla aumenta con l'incremento della concentrazione di EVA.

Nelle Figure 2.20 e 2.21 sono riportati gli andamenti dell'allungamento a rottura e del tempo d'induzione in funzione della durata dell'esposizione.

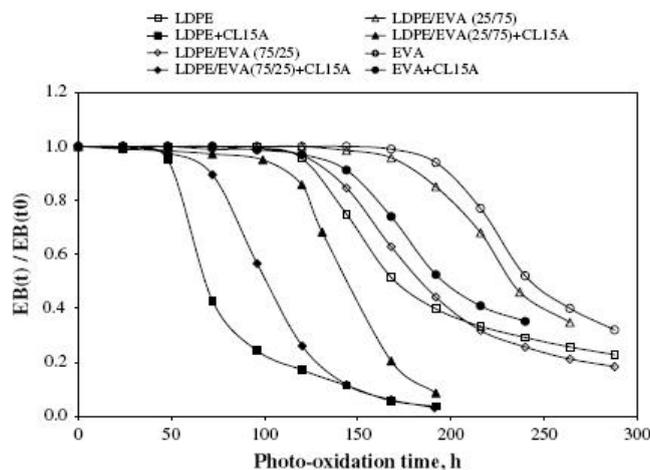


Figura 2.20 Allungamento a rottura in funzione del tempo d'esposizione dei films di LDPE/EVA con e senza CL15A

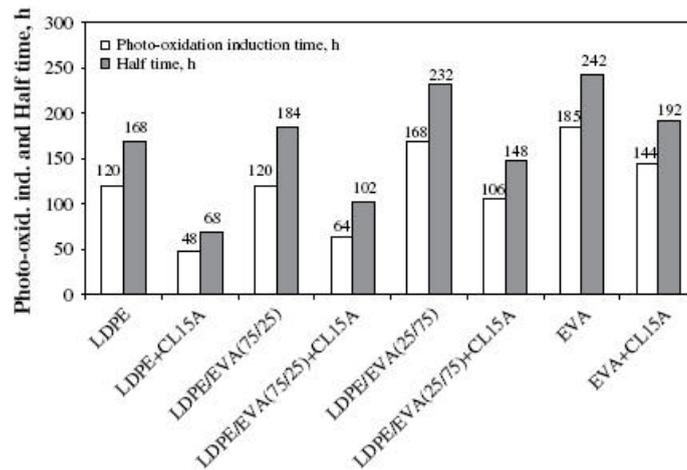


Figura 2.21 Tempo d'induzione della fotoossidazione e del tempo di dimezzamento dell'allungamento a rottura dei films LDPE/EVA con e senza CL15A

Si osserva che il film di LDPE si fotoossida più velocemente del copolimero EVA e dei blends LDPE/EVA. La fotostabilità di quest'ultimi aumenta con il contenuto di EVA. La presenza di CL15A riduce il tempo d'induzione e anche il valore dell'allungamento a rottura. Ma i nanocompositi con un contenuto maggiore di EVA risultano più stabili. Questo conferma quello detto precedentemente: la polarità della matrice determina una diversa abilità a solubilizzare i radicali alchilici che derivano dalla degradazione e/o decomposizione del sostituito organico.

In ultimo, in questo studio viene usato un antiossidante fenolico, Irganox 1010, che riduce l'ossidazione termica del polimero e del modificante organico durante il processo di lavorazione.

Riportando in un grafico (Figura 2.22) i valori dell'allungamento a rottura, si evince che LDPE/EVA con Irganox presenta dei valori più alti, mentre per i nanocompositi l'effetto è meno pronunciato.

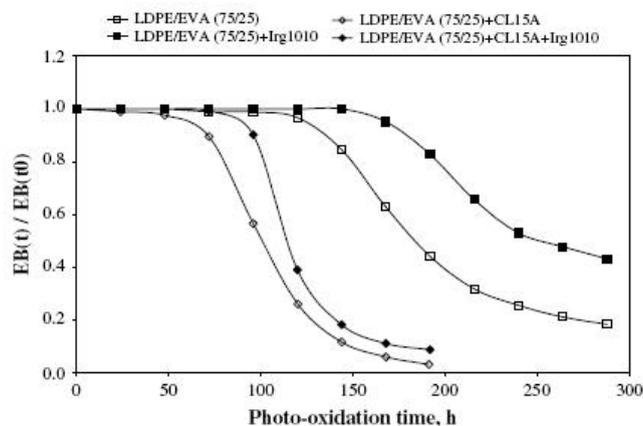


Figura 2.22 Allungamento a rottura in funzione del tempo d'esposizione dei films di LDPE/EVA con e senza Irg1010

Leroux e coll. [94] hanno sintetizzato mediante polimerizzazione in situ nanocompositi di polistirene con un nanofiller ibrido: idrotalcite LDH (layered double hydroxide). E' un'argilla di tipo anionico costituita da strati ossidrilici carichi positivamente ed hanno come anione intercalante CO_3^{2-} .

Per meglio comprendere la struttura dell'idrotalcite, rappresentata schematicamente in Figura 2.23,

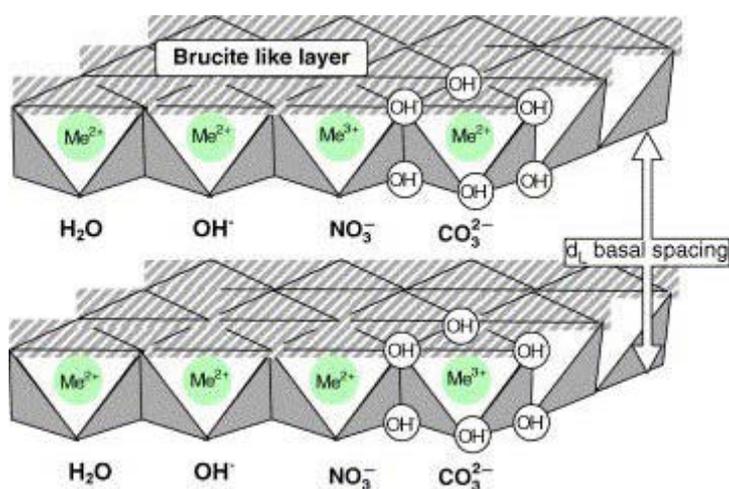


Figura.2.23 Rappresentazione schematica della struttura di un'idrotalcite

può essere utile partire dalla brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, in cui gli ioni Mg^{2+} sono legati a sei ioni OH^- con coordinazione ottaedrica. I diversi ottaedri condividono uno spigolo, formando strati che sono impilati uno sull'altro e legati tra loro da legami a idrogeno. Se una parte degli ioni Mg^{2+} viene sostituita da ioni trivalenti di dimensione adatta, come l' Al^{3+} per l'idrotalcite, gli strati diventano carichi positivamente e tale eccesso di carica deve essere bilanciato da anioni, il più comune è il carbonato, che vengono intercalati tra gli strati ossidrilici; in questi interstrati sono anche presenti molecole d'acqua, che si legano agli strati ossidrilici ed agli anioni tramite legami ad idrogeno.

Gli autori hanno sostituito l'anione intercalato con un anione di acido organico e precisamente con SPMA (3-sulfopropionilmetacrilato di potassio). Questo modificante organico ad alte temperature polimerizza ($T=160^\circ\text{C}$) anche in assenza di iniziatore.

Infatti, le tecniche spettroscopiche ^{13}C -NMR e IR confermano l'avvenuta polimerizzazione di SPMA in presenza di piccole quantità di iniziatore e a temperature molto più basse.

Dalle immagini TEM si osserva per i nanocompositi una struttura mista: intercalata-esfoliata.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, i nanocompositi con un contenuto di filler fino al 10% mostrano un andamento simile a quello del PS. Infatti, la temperatura di transizione vetrosa rimane quasi costante, poi decresce lentamente per percentuali più alte di filler. La spiegazione di ciò è dovuta probabilmente all'incremento della mobilità delle catene polimeriche, poiché è noto che il filler usato in grande quantità agisce da plasticizzante.

I films del polimero vergine e dei nanocompositi vengono poi sottoposti a radiazione UV e si seguono i cambiamenti nel tempo della regione carbonilica e ossidrilica nello spettro IR.

I dati ricavati dall'evoluzione dello spettro IR mostrano che il filler LDH non modifica il meccanismo di foto ossidazione del polistirene, ma influenza la sua degradazione. Infatti, i nanocompositi si degradano più velocemente del PS vergine e l'incremento del grado d'ossidazione sembra non dipendere dalla quantità di LDH. Esattamente, il campione col 5% di argilla si degrada più velocemente di quello con il 10% (Figura 2.24).

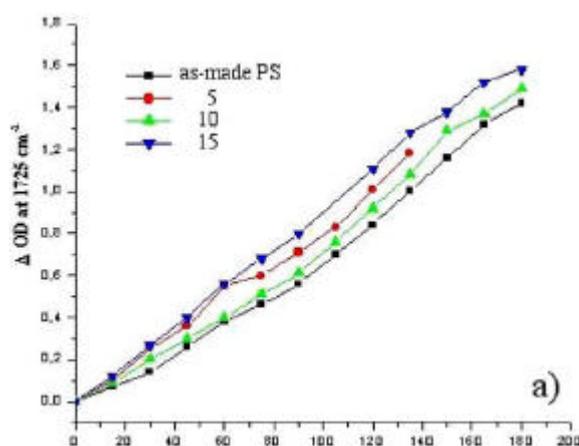


Figura 2.24 Variazioni dell'assorbimento IR a 1725 cm^{-1} , per films di PS sintetizzato e il nanocomposito SPMA/LDH:PS in funzione del tempo d'esposizione. E' indicata la concentrazione percentuale dell'ibrido LDH

Nell'articolo di Fecine e coll. [95] sono stati preparati per miscelazione da fuso nanocompositi di PS/o-MMT. I dati XRD (Figura 2.25) riportano un incremento dello spazio tra i piani di argilla dopo l'aggiunta del polistirene, ciò significa la formazione di un nanocomposito intercalato, confermato anche dall'analisi TEM. L'incremento è più alto per i campioni con un più basso contenuto di argilla, probabilmente perché gli strati possono meglio separarsi, avendo più spazio a disposizione.

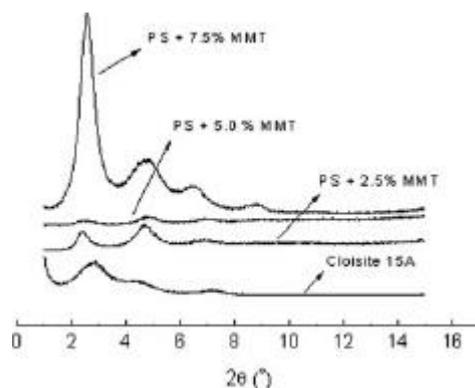


Figura 2.25 Spettri XRD di Cloisite 15A e dei nanocompositi PS/MMT

Mediante analisi SEC viene analizzato l'effetto dell'aggiunta di argilla organofila sul peso molecolare del polistirene. Si osserva che, aumentando la percentuale di montmorillonite, vi è un decremento del peso molecolare. Probabilmente i cationi di alchilammonio si decompongono, a causa dell'alta temperatura di processo ($T=200^{\circ}\text{C}$), fornendo specie radicaliche che determinano la scissione della catena. La quantità di queste specie cresce con l'aumento della percentuale di argilla organofila.

Sotto ponendo per 12 settimane alla fotoesposizione i campioni, si osserva una riduzione del peso molecolare del PS di circa 85%. Anche i nanocompositi mostrano una rapida riduzione del peso molecolare ma quello con più alto contenuto di argilla (7.5%) mostra un decremento più basso (72,6%). Dopo l'esposizione si osserva per tutti i campioni un aumento dell'indice di polidispersità, anche se con l'aumento della quantità di argilla, tale incremento è lieve e ciò significa che il processo fotodegradativo comporta l'ottenimento di un polimero poco eterogeneo (Figura 2.26).

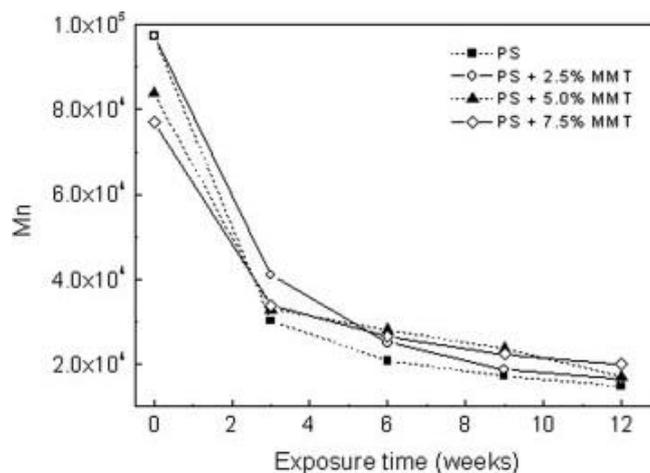


Figura 2.26 Effetto del tempo d'esposizione su Mn e Mw/Mn di PS e dei compositi PS/MMT

Inoltre, analizzando gli spettri IR, si osserva solo un lieve incremento della banda carbonilica e ossidrilica. L'effetto dannoso attribuito agli alchilammonio non si osserva durante l'esposizione UV, presumibilmente perché tutti i radicali, generati dalla decomposizione dei cationi

organici, vengono consumati nel corso della miscelazione. Tenendo conto di questi risultati, gli autori sostengono che nel processo d'invecchiamento, le nanoparticelle di silicato potrebbero diventare degli agenti stabilizzanti, cioè esercitare un "effetto screen" contro le radiazioni ultraviolette. Gli strati di argilla potrebbero ridurre la diffusione dell'ossigeno nel bulk del campione e di conseguenza ridurre il grado di foto ossidazione.

Infine, analizzando le proprietà meccaniche, si evidenzia che la resistenza all'impatto diminuisce col tempo d'esposizione per tutti i campioni rispetto al polimero vergine (Figura 2.27).

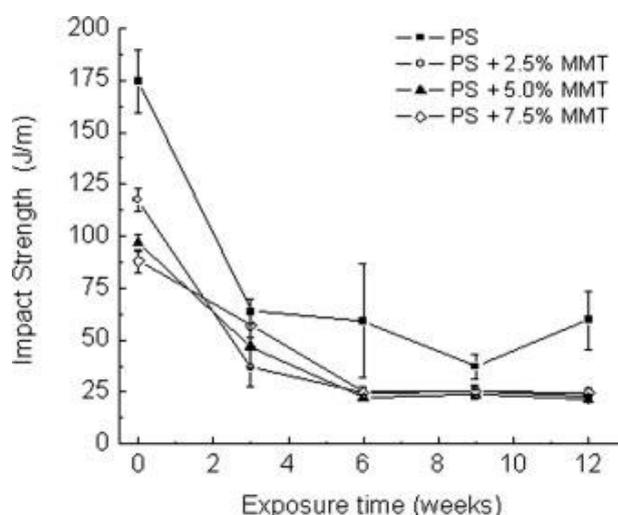


Figura 2.27 Effetto del tempo d'esposizione sulla resistenza all'impatto di PS e dei compositi PS/ MMT

Le nano particelle di argilla possono agire come difetti all'interno della matrice polimerica, promuovendo la formazione di cricche che portano il materiale a frattura. Il peggioramento delle proprietà meccaniche dipende dal contenuto di argilla perché il numero di questi siti cresce aumentando la percentuale di silicato, ma anche dalla diminuzione del peso molecolare del polistirene dopo l'aggiunta del silicato.

Da quanto detto emerge la necessità di sintetizzare e caratterizzare dei nanocompositi, usando montmorillonite libera di additivi, di ioni metallici e modificata organicamente con cationi termicamente più stabili degli alchilammonio.

In tal senso è stata orientata la ricerca del nostro gruppo impiegando oltre ai cationi imidazolici che contengono un gruppo vinilico e una lunga catena alchilica (C₁₂, C₁₆, C₁₈) già noti in letteratura, altri due nuovi surfactanti con catene alchiliche a 20 e 22 atomi di carbonio. Altri cationi, non ancora noti, sono stati sintetizzati a partire da 1-metilimidazolo e da 1-decil-2-metilimidazolo introducendo in posizione 3 catene alchiliche rispettivamente a 12, 16, 18, 20 e 22 atomi di carbonio.

Capitolo 3

Tecniche di Caratterizzazione

3.1 CROMATOGRAFIA PER PERMEAZIONE DI GEL (GPC)

La cromatografia, nata come tecnica separativa e sviluppatasi in seguito anche come tecnica analitica, si basa sul fatto che i vari componenti di una miscela tendono a ripartirsi in modo diverso tra due fasi, in funzione della loro diversa affinità con ciascuna di esse. Mentre una fase rimane fissa (la *fase stazionaria*), ed è generalmente un solido o un gel, un'altra fase, liquida o gassosa, la *fase mobile* fluisce su di essa trascinando con sé in quantità maggiore i componenti della miscela che più risultano affini ad essa. La cromatografia a permeazione di gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica utilizzata principalmente per l'analisi di materiali polimerici ad alto peso molecolare. I materiali usati come fase stazionaria sono polimeri glucidici naturali (es. agarosio) o polimeri sintetici (es. poliacrilammide). I polimeri si presentano come particelle porose di forma pressoché sferica e di diametro costante. Il diametro dei pori, determinato nella fase di preparazione del polimero, consente la diffusione al loro interno di molecole la cui dimensione sia minore di quella dei pori stessi. Le macromolecole di dimensioni maggiori, non potendo permeare all'interno dei pori, percorrono la colonna interagendo soltanto con la superficie esterna delle sferule del polimero. Le molecole più piccole sono quindi ritardate mentre le molecole di più grandi dimensioni sono eluite più velocemente (Figura 3.1).

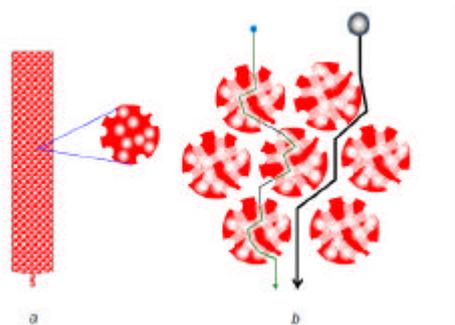


Figura 3.1 Cromatografia di gel-permeazione. a) una colonna di vetro è impaccata con sferule di un polimero poroso (fase stazionaria). b) Nel processo cromatografico una fase mobile percorre la colonna. Le molecole di dimensione minore del diametro dei pori possono permeare, trasportate dalla fase mobile, all'interno dei pori. Le molecole di maggiori dimensioni, interagendo soltanto con la superficie delle sferule, fluiscono attraverso la colonna più velocemente delle molecole più piccole

3.2 DETERMINAZIONE DEI PESI MOLECOLARI

Benché anche per le macromolecole sia valida la definizione classica di molecola (particella minima in cui gli atomi sono collegati da legami di valenza), non è possibile assegnare a ciascun polimero una massa molecolare esatta e caratteristica. Infatti, mentre nel caso delle molecole semplici a basso peso molecolare, quest'ultimo è una caratteristica specifica di un composto tale da permetterne l'identificazione, ciò non si verifica nel caso delle macromolecole, con la sola eccezione di alcuni biopolimeri. Invero, sia nelle polimerizzazioni a stadi sia in quelle a catena si formano catene a diversa lunghezza a causa di eventi in parte casuali e in parte voluti; quindi, il prodotto polimerico risulta formato da macromolecole contenenti un diverso numero di unità strutturali e con grado di polimerizzazione e peso molecolare differenti. La massa molecolare dei polimeri viene pertanto indicata mediante valori medi per tenere conto di queste diversità.

Il peso (o massa) molecolare medio numerale è dato dal rapporto tra peso di polimero e numero di macromolecole presenti:

$M_n = \text{peso polimero} / \text{numero di macromolecole}$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i N_i}$$

dove n_i indica il numero di moli di macromolecole di peso molecolare M_i e N_i indica la frazione molare di tali molecole e la sommatoria è estesa a tutte le specie molecolari presenti. Quindi il grado di polimerizzazione medio numerale è dato da:

$$\bar{X}_n = \frac{M_n}{M_0}$$

dove M_0 è il peso molecolare dell'unità strutturale.

Un secondo valore medio molto usato è quello indicato come peso (o massa) molecolare medio ponderale che è dato dalla sommatoria, estesa a tutte le specie molecolari presenti, dei prodotti delle frazioni ponderali $W_i = w_i / \sum_i w_i$ per i rispettivi pesi molecolari:

$$M_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

dove w_i indica la massa totale delle macromolecole di peso molecolare M_i . Se, come nella maggior parte dei casi, il polimero contiene macromolecole di lunghezza diversa, i due valori medi numerale e ponderale sono numericamente diversi e il secondo è maggiore. Tale diversità aumenta con

l'aumentare della polidispersità delle masse molecolari, cioè con l'aumentare della distribuzione statistica delle diverse lunghezze dei polimeri, per cui il rapporto del peso molecolare ponderale e di

$$M_w/M_n = 1$$

quello numerale, detto indice di polidispersità, viene usato come indicatore dell'eterogeneità rispetto allo stesso peso molecolare.

In un polimero formato da macromolecole contenenti tutte lo stesso numero di unità strutturali tale rapporto vale 1. Per molti processi di polimerizzazione, sia a stadi sia a catena, tale rapporto tende al valore 2, teoricamente prevedibile su basi statistiche; sono comunque noti numerosi casi in cui sono stati osservati anche valori maggiori.

3.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

Le prove termogravimetriche possono essere realizzate in due modi: termogravimetria isoterma e termogravimetria in scansione. Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso come funzione del tempo mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione, l'effetto di differenti gas sulla decomposizione stessa e le possibili reazioni di assorbimento o deassorbimento. Per il secondo metodo si registra, invece, la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura che varia linearmente una volta fissata la velocità di riscaldamento. Si ottiene, in questo modo, un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura.

Dai risultati di una termogravimetria in scansione è facile ottenere l'informazione differenziale riferita alla funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo. Uno dei principali vantaggi rispetto alle prove isoterme, è la possibilità di caratterizzare il comportamento del campione su un ampio campo di temperature e velocità di riscaldamento. In generale, le temperature impiegate possono variare dai 25 ai 1000°C e le velocità da 1 a 500°C/min.

Lo strumento impiegato nell'analisi è una termobilancia. Esso è costituito da una bilancia di precisione il cui piatto di pesata è posto all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (ad esempio azoto) o ossidante (ad esempio aria). Il campione viene posto sul piatto della bilancia. Il programma termico viene caricato da un computer che registra in tempo reale i dati provenienti dalla bilancia, con possibilità di visualizzarli in divenire. Il portacampione si trova all'interno della fornace, che viene raffreddata in continuo sul lato esterno

ed è percorsa internamente da un flusso di gas che permette di condizionare l'atmosfera intorno al campione e di allontanare i prodotti della degradazione.

Il cambiamento di peso misurato dalla bilancia viene compensato dall'unità modulare elettrica in cui è situata una bobina magnetica, percorsa da corrente, che genera una forza repulsiva in modo da riportare la scala della bilancia sullo zero. Il cambiamento di corrente necessario a questo scopo risulta essere proporzionale al cambiamento di peso del campione: il registratore fornisce quindi direttamente l'andamento del peso in funzione della temperatura o del tempo. La leggibilità dello strumento è pari ad 1µg, mentre la portata del gas di flussaggio può variare da 0 a 400 ml/min.

Dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame, quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi, il contenuto di residuo inorganico, una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, ecc.

3.4 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperatura associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico, e la qualità endo o eso termica delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R}$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. All'interno della cella di misura (Figura 3.2) vengono poste due capsule porta campioni termicamente isolate tra loro e contenenti una il materiale da caratterizzare e l'altra il riferimento (in genere una capsula vuota).

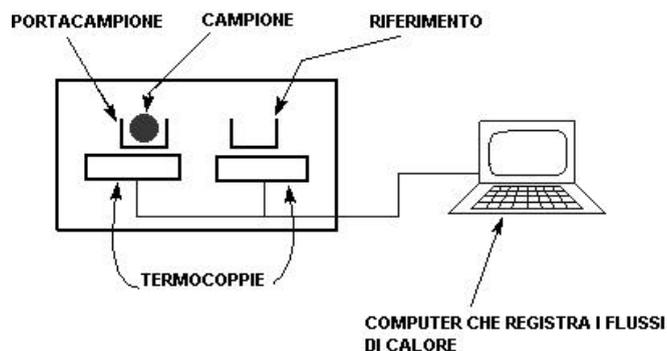


Figura 3.2 Schema di funzionamento della DSC

Un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli (su cui vengono posizionate le due capsule portacampioni) si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento.

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte (in flusso di azoto) al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori; i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

3.5 SPETTROSCOPIA A RAGGI INFRAROSSI IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)

L'assorbimento di una radiazione infrarossa provoca un aumento nell'ampiezza delle vibrazioni degli atomi legati. Precisamente possono aumentare le vibrazioni di stiramento o di stretching delle molecole, che modificano la lunghezza dei legami; oppure aumentare l'intensità delle vibrazioni di deformazione dell'angolo di legame. Questi diversi tipi di vibrazione sono chiamati modi fondamentali di vibrazione. Come è noto, l'energia associata ad una radiazione è infatti espressa dalla seguente relazione:

$$E = h \times \nu$$

E = energia associata alla radiazione [J]; h = costante di Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s); ν = frequenza della radiazione [s^{-1}]. Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia uguale a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione viene assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Dal momento che ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche, è

possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

L'analisi viene effettuata con uno spettrofotometro che invia sul campione in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra 4000 e 400 cm^{-1} . Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semitrasparente (splitter): i due raggi ottenuti vengono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi vengono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene sottoposto all'anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto apodizzazione. Si ottiene in questo modo lo spettro infrarosso del campione.

Gli spettri sono registrati riportando la trasmittanza percentuale contro il numero d'onda.

Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene detta riflettanza totale attenuata (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente (1-5 μm) sulla superficie del campione. Durante la prova, il campione viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma in Zn e Se) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è rappresentata in Figura 3.3.

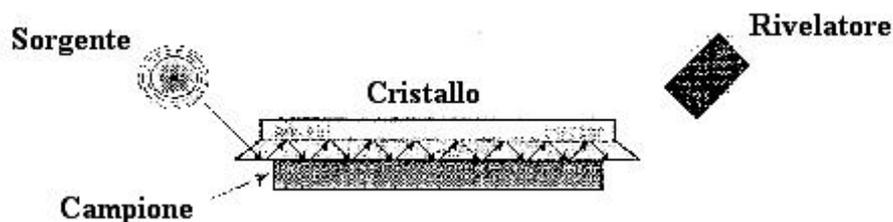


Figura 3.3 Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR

L'esame di uno spettro infrarosso permette di stabilire la struttura di un composto sconosciuto, evidenziando quali gruppi funzionali sono presenti nella molecola. Ogni singolo gruppo di atomi ha una sua caratteristica banda di assorbimento, cioè assorbe sempre la luce di una determinata frequenza, qualsiasi sia il composto in cui esso è presente. La banda di assorbimento, però, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di gruppi funzionali presenti nel campione analizzato. Vale, infatti, la legge di Lambert-Beer:

$$\log I_0/I = A = \epsilon c \cdot l$$

A = assorbanza [adim];

I_0 = intensità della radiazione che incide il campione;

I = intensità della radiazione emessa dal campione;

e = coefficiente di estinzione molare [l/(mol·m)];

c = concentrazione [mol/l];

l = lunghezza del cammino ottico [m].

Il valore di e per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza la legge sopra scritta può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse.

3.6 ANALISI DINAMICO-MECCANICHE (DMA)

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione: modulando la temperatura si riesce, infatti, a vedere come varia il modulo elastico e a risalire a importanti temperature di transizione come la temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Il campione viene sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è soggetto ad una deformazione sinusoidale del tipo:

$$e = e_0 \sin \omega t \quad (1)$$

lo sforzo s ad essa associato è sfasato di un angolo d rispetto alla deformazione imposta:

$$s = s_0 \sin(\omega t + d) \quad (2)$$

A seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione si possono avere diversi valori dell'angolo di sfasamento d:

- $d = 0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato. Il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico e converte tutto il lavoro meccanico in energia potenziale, che viene immagazzinata e restituita istantaneamente quando cessa la sollecitazione;
- $d = 90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato. Il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso. Il fluido non immagazzina il lavoro meccanico ma lo dissipa sotto forma di calore;
- d variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri. Essi presentano una componente elastica recuperabile e una dissipativa, non recuperabile. In questo caso la deformazione segue lo sforzo con ritardo con un angolo di sfasamento δ .

In Figura 3.4 viene rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

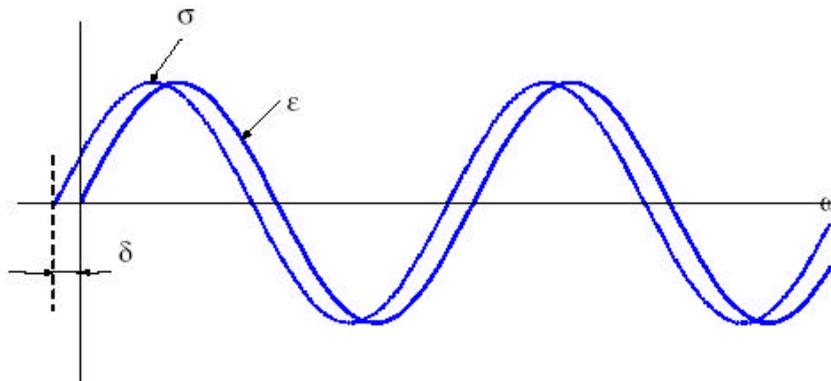


Figura 3.4 Differenza di fase d fra curva sinusoidale di sforzo s e deformazione e

Sviluppando, con le comuni relazioni trigonometriche la (2), si ottiene un'espressione del tipo:

$$s = s_0 \sin(\omega t) \cos(d) + s_0 \cos(\omega t) \sin(d)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione agente sul provino è la somma di due contributi, uno in fase con la deformazione ($s_0 \cos d$) e uno sfasato di 90° ($s_0 \sin d$): si evidenziano, quindi, i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso.

Dividendo per s_0 , si ottiene il modulo elastico di immagazzinamento (*storage modulus* E') e il modulo di perdita (*loss modulus* E'') con:

$$E' = (s_0/e_0)\cos\delta \quad \text{e} \quad E'' = (s_0/e_0)\sin\delta$$

Si può definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan d$, pari al rapporto fra il loss modulus e lo storage modulus:

$$\tan d = E''/E'$$

Essa è nota come fattore di dissipazione ed è una misura della frizione interna: $\tan d$ è proporzionale al rapporto tra l'energia dissipata sotto forma di calore e l'energia potenziale immagazzinata nel corso di un ciclo completo di sollecitazione.

Rappresentando in notazione complessa la deformazione e lo sforzo con le espressioni:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_0 e^{i(\omega t)}$$

$$\hat{s} = s_0 e^{i(\omega t + d)}$$

si può definire il modulo elastico complesso come somma dei due termini legati alle caratteristiche elastiche e viscosi del polimero. Infatti, vale la relazione:

$$\hat{E} = \hat{\sigma}/\hat{\epsilon} = (\sigma_0/\epsilon_0) e^{i\delta} = (\sigma_0/\epsilon_0)(\cos\delta + i\sin\delta) = E' + iE''.$$

La rappresentazione sul piano complesso delle grandezze E' , E'' e $\tan d$ è fornita come esempio in Figura 3.5.

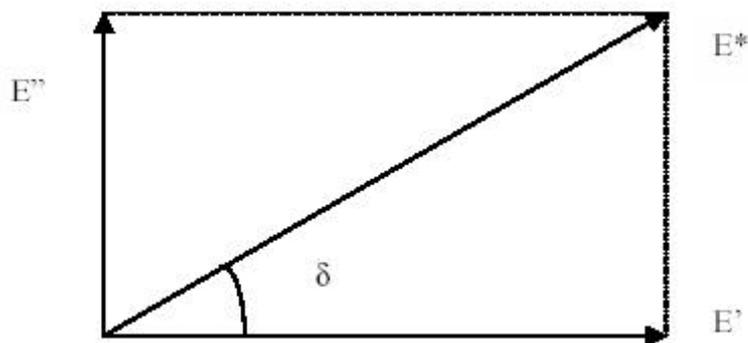


Figura 3.5 Storage modulus, loss modulus e angolo di sfasamento d rappresentati su un piano complesso.

L'analisi DMA permette di ricavare i valori di E' , di E'' e di $\tan d$ i cui andamenti, al variare della temperatura, sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. Da un punto di vista strutturale, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. Quando un polimero è sottoposto ad analisi dinamico meccanica, in corrispondenza di ogni fenomeno di rilassamento, E'' e $\tan d$ mostrano un massimo, mentre E' subisce una variazione. Infatti, lo spettro dinamico-meccanico, in funzione della temperatura e a frequenza costante, di un polimero amorfo mostra a basse temperature valori elevati di modulo elastico. All'aumentare della temperatura E' decresce

leggermente a causa dell'espansione termica del materiale e subisce decrementi discreti in corrispondenza dei rilassamenti secondari (β e δ). In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa (T_g), il modulo elastico crolla bruscamente a valori dell'ordine di 10^6 Pa, caratteristici dello stato gommoso e $\tan \delta$ passa per un massimo molto pronunciato (Figura 3.6).

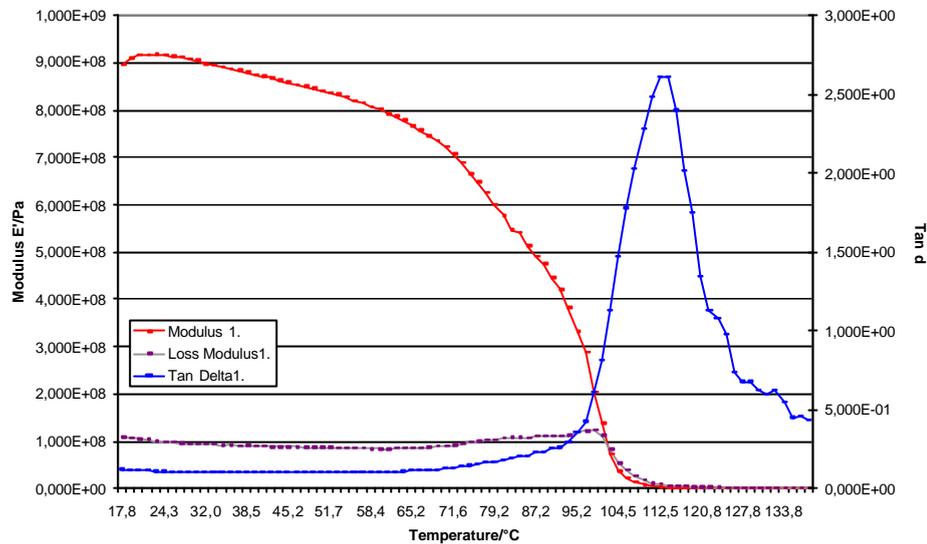


Figura 3.6 Spettro dinamico-meccanico del polistirene a 1Hz

La transizione vetro- gomma si manifesta quando si attivano moti cooperativi di lunghi tratti della catena macromolecolare (rilassamento α); macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero, che passa da uno stato rigido e fragile ad uno gommoso e facilmente deformabile. Tale transizione viene rilevata ad una temperatura che dipende dalla frequenza di oscillazione dello sforzo. Incrementando la frequenza di prova, non si dà più il tempo sufficiente alla catena di muoversi e il materiale resta allo stato vetroso. Si deduce quindi che la T_g dipende dalla frequenza e si sposta verso temperature più alte con l'aumento della frequenza.

L'analisi dinamico-meccanica permette anche di determinare transizioni, dette transizioni secondarie, che richiedono basse energie, che non sono rilevabili per esempio mediante l'analisi calorimetrica. Queste transizioni avvengono nello stato vetroso e riguardano moti di gruppi locali di piccola entità, mentre le catene rimangono "congelate" in quanto non sono possibili moti cooperativi di lunghi tratti di catene. Un tipo di moto coinvolge 3-4 atomi della catena principale ed è un riarrangiamento conformazionale e si indica come rilassamento β .

Un altro moto riguarda la rotazione della catena laterale attorno al legame che la collega alla catena principale (rilassamento γ). Un altro moto è un moto interno alla catena laterale, totalmente indipendente dalla catena principale (rilassamento δ).

3.7 REOLOGIA DEI FUSI POLIMERICI

Comportamento non-newtoniano

La reologia è la scienza che studia il moto e la deformazione di fluidi complessi sotto l'azione di forze esterne.

A causa delle peculiari caratteristiche reologiche esibite, i fusi polimerici sono considerati fluidi complessi, non ascrivibili a quella ampia classe di fluidi semplici detti newtoniani.

In un tipico esperimento reologico, il materiale viene posto tra due piatti paralleli separati da una distanza h . Il piatto inferiore è fermo, quello superiore è in movimento, applicando uno spostamento s . Quindi, la deformazione γ del materiale posto tra i piatti è rappresentata dallo spostamento del piatto rispetto alla distanza di separazione:

$$\gamma = s/h$$

Questa deformazione avviene con una certa velocità. La velocità di deformazione, detta anche shear rate, è data da:

$$\dot{\gamma} = 1/h \times ds/dt = v/h$$

dove v è la velocità a cui si muove il piatto superiore.

In condizioni di flusso continuo, a shear rate costante, si ottiene la misura della viscosità del fluido. Infatti, lo spostamento del piatto superiore richiede l'applicazione di una forza costante F , diretta tangenzialmente al piatto e sempre proporzionale alla sua area A . La corrispondente forza per unità di superficie rappresenta lo sforzo tangenziale, o shear stress, τ :

$$\tau = F/A$$

è caratterizzato dal fatto che per un *fluido newtoniano* la relazione tra sforzo e gradiente di velocità è lineare secondo l'equazione :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

la costante η è la *viscosità* che dipende molto dalla temperatura e poco dalla pressione. Gli sforzi interni (pressione a parte), che si generano quando questo è posto in movimento, sono determinati solo dal gradiente di velocità che esiste in quell'istante; sono cioè esclusi effetti tempo o memoria. L'equazione (1) è detta *legge di Newton*. La viscosità, è quindi una misura della difficoltà di far scorrere un fluido: questa grandezza ha le dimensioni di uno sforzo moltiplicato per un tempo. L'unità di misura nel SI è $Pa \cdot s$, mentre nel sistema cgs è il *poise* ($dine \cdot s \cdot cm^{-2}$). Molti fluidi costituiti

da molecole semplici e spesso anche soluzioni diluite di macromolecole, obbediscono a questa legge.

Il comportamento da *fluido non-newtoniano*, tipico dei fusi polimerici, manifesta invece nell'insorgenza di sforzi normali, effetti tempo o memoria. La relazione tra sforzo e velocità di deformazione non è lineare: per un fluido non-newtoniano quindi si ha $\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$; un fluido si dice *puramente viscoso* se $\tau = \tau(\dot{\gamma})$. Non è pertanto possibile descrivere il comportamento in flusso osservato nei polimeri con l'equazione costitutiva per fluidi newtoniani.

Per trattare quantitativamente il flusso non newtoniano è necessario disporre di relazioni tra lo sforzo e la velocità di deformazione che sostituiscono l'equazione di Newton, dette *relazioni costitutive*. La notevole complessità e varietà di comportamento reologico esibito dai fusi polimerici è tale che allo stato attuale non esiste alcuna equazione costitutiva che descrive tutti i fenomeni di flusso in cui sono coinvolti i polimeri. Tuttavia, esistono equazioni costitutive parziali che predicono alcuni aspetti del comportamento reologico non-newtoniano dei polimeri; esempi sono rappresentati dalle equazioni per la viscoelasticità lineare deducibili da semplici modelli meccanici a parametri concentrati.

Viscoelasticità lineare

Il comportamento tempo-dipendente dei polimeri prende il nome di *viscoelasticità*. Il comportamento da *fluido viscoso* o *solido elastico* rappresentano solo gli estremi di un ampio spettro di risposte dei materiali nel cui mezzo si collocano i polimeri.

Imponendo una deformazione di taglio γ , un solido elastico risponde pressoché istantaneamente con una tensione t , secondo la *legge di Hooke*

$$t = G \cdot \gamma$$

dove la costante G è detto *modulo di taglio*. Un fluido viscoso, invece, risponde con una tensione t ad una velocità di deformazione imposta $\dot{\gamma}$, secondo l'equazione (1). Nei polimeri, invece, come anticipato nel paragrafo precedente, le proprietà tensione-deformazione sono fortemente dipendenti dalla velocità di deformazione e dal tempo. Un materiale viscoelastico può comportarsi come un fluido viscoso o un solido elastico a seconda della relazione che esiste tra la scala temporale del processo di deformazione ed il tempo di risposta richiesto per il meccanismo tempo-dipendente del materiale. Si definisce *numero di Deborah* il rapporto:

$$De = \frac{t}{t_s}$$

dove τ è il tempo caratteristico di risposta del materiale (ritorno allo stato originale) e t_s è il tempo caratteristico del processo di deformazione. Per un fluido viscoelastico, se $De \ll 1$ il comportamento è da fluido viscoso, mentre se $De \gg 1$ il comportamento è di tipo elastico.

Il carattere viscoelastico di un polimero è riconoscibile attraverso particolari esperimenti reologici effettuati in regime transitorio: uno dei più utilizzati è l'esperimento dinamico-meccanico che consente di ottenere la risposta in frequenza di un materiale. Si consideri un sistema formato da due piatti paralleli posti ad una distanza h , nel cui mezzo si trovi il fuso polimerico e si imponga ad uno dei due piatti una legge di spostamento del tipo:

$$s(t) = s_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Il fuso polimerico viene pertanto ad essere soggetto ad una deformazione data da:

$$g(t) = \frac{s(t)}{h} = \frac{s_0}{h} \cdot \sin(\omega t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Un solido elastico, sottoposto a questa forza, risponde con una tensione del tipo

$$t(t) = G \cdot \gamma(t) = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) = t_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

ovvero, la tensione è sempre in fase con la deformazione. Un fluido viscoso, invece, sottoposto alla stessa forza risponde con

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \eta \cdot \dot{\gamma}_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \tau_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)$$

ovvero, la tensione è in ritardo di $\pi/2$ rispetto alla deformazione ed in fase rispetto alla velocità di deformazione. Un materiale viscoelastico presenta un comportamento intermedio rispetto ai precedenti: infatti, sottoposto alla stessa forza risponde con una tensione del tipo

$$t(t) = t_0 \sin(\omega t + f) \quad (2)$$

con f compreso tra 0 e $\pi/2$. In generale, in un'analisi dinamico-meccanica si ha $t_0 = t_0(\omega, \eta)$ e $f = f(\omega, \eta)$. Nell'ambito dei piccoli spostamenti, si può affermare che la relazione t contro γ è lineare e quindi che t_0 è proporzionale a γ_0 e che $f = f(\omega)$; in queste ipotesi, esplicitando la (2) è possibile scrivere

$$\frac{t}{\gamma_0} = G'(\omega) \cdot \sin(\omega t + f) = G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega t)$$

dove G' è detto *modulo conservativo* e G'' *modulo dissipativo* o *viscoso*. Gli andamenti tipici di tali moduli per un polimero omodisperso allo stato fuso sono riportati in Figura 3.7. La frequenza di

intersezione dei due moduli, detta frequenza di *cross-over*, è indicata come $1/\tau$, ovvero come l'inverso di un tempo detto *tempo caratteristico di rilassamento* del materiale.

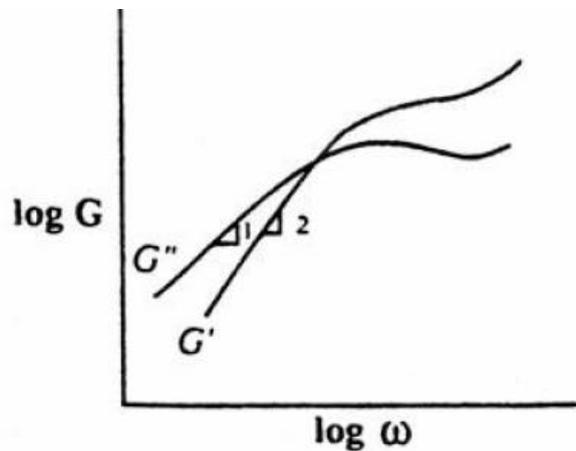


Figura 3.7 Andamento tipico G' e G''

Come anticipato, presentando il numero di Deborah, il parametro τ delimita il comportamento principalmente viscoso a basse frequenze e quello elastico ad alte frequenze. Il concetto di tempo caratteristico di rilassamento è direttamente connesso alla particolare struttura “entangled” esibita dai fusi polimerici su scala molecolare, ovvero di una struttura costituita da lunghe catene aggrovigliate le une alle altre in legami fisici che possono essere “sgrovigliati” in caso di deformazione lenta (dando luogo ad un comportamento principalmente viscoso) e che di contro agiscono come nodi rigidi di un network tridimensionale in caso di deformazione veloce (dando origine alla risposta dominata dalla componente elastica).

I moduli G' e G'' sono legati dalla relazione

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

che definisce la *viscosità complessa* η^* . Per i fusi polimerici esiste una relazione empirica, nota come *regola di Cox-Mertz*, che lega la viscosità complessa con quella in stazionario η , secondo l'uguaglianza dove τ è espressa in rad/s e $\dot{\gamma}$ in 1/s.

$$\mathbf{h}^*(\mathbf{v}) = \mathbf{h}(\dot{\gamma}) \quad \text{quando} \quad \tau = \dot{\gamma}$$

Un'altra manifestazione del comportamento viscoelastico dei polimeri è rappresentata dal *creep*, ovvero la capacità o meno di recuperare la deformazione all'applicazione di un carico costante.

La viscoelasticità è una proprietà fondamentale dei materiali polimerici che regola il loro comportamento meccanico, in parte simile a quello dei fluidi viscosi e in parte simile a quello dei solidi elastici. Consideriamo un esperimento di creep (scorrimento). Una forza costante (un peso) applicato a un materiale polimerico di sezione A e lunghezza l , produce una sollecitazione $t = F/A$ costante e una deformazione che non è costante ma cresce nel tempo. Togliendo la forza la deformazione si annulla o si stabilizza ad un valore maggiore di zero. Le molecole tornano spontaneamente alla conformazione originale. Si osserva però che il recupero avviene impiegando un certo tempo. La dipendenza della deformazione dal tempo e dalla velocità di deformazione nei materiali polimerici è tipica dei fluidi viscosi. In generale, per qualunque tipo di sollecitazione e deformazioni sperimentate, per valutare le deformazioni raggiunte a causa di una sollecitazione, bisogna sempre valutare non solo lo sforzo applicato ma anche il tempo durante il quale agisce la sollecitazione. Una stessa deformazione può essere ottenuta sotto sollecitazioni maggiori a tempi minori. La correlazione deformazione-sforzo dipende quindi dal tempo di applicazione del carico, al contrario di quanto capita nei sistemi elastici.

Il comportamento viscoelastico dipende molto dalla temperatura. Ad alte temperature i moti microbrowniani degli elementi discreti delle catene macromolecolari sono più favoriti e ciò implica maggiori deformabilità macroscopiche.

Nei solidi elastici il comportamento meccanico è diverso. Sforzo e deformazioni sono legati da un relazione lineare (legge di Hooke: $s=Ee$) che non dipende dal tempo dell'esperimento. Il coefficiente di proporzionalità E rappresenta il modulo elastico ed è indipendente dal tempo e dalla velocità di applicazione del carico o della deformazione.

Il comportamento meccanico dei liquidi puramente viscosi è espresso da leggi che descrivono processi irreversibili di deformazione, non recuperabili quando la sollecitazione viene tolta. A basse velocità di deformazione molti fluidi seguono la legge di Newton ($t=??$). I polimeri hanno un comportamento intermedio tra quello dei solidi elastici e quello dei fluidi viscosi. Quando la temperatura è al di sotto della T_g (viscosità molto elevata) e ad alte velocità di deformazione il comportamento dei polimeri tende a quello dei solidi elastici, mentre a temperature al di sopra della T_g o T_m (viscosità bassa) o a tempi lunghi esso tende a quello dei fluidi viscosi.

3.8 REOLOGIA DI FUSI POLIMERICI CARICATI CON RINFORZI PARTICELLARI

Per comprendere come la reologia di un fuso polimerico sia influenzata da una fase dispersa discreta, bisogna partire dall'equazione di Einstein per la determinazione della viscosità di una sospensione molto diluita di sfere rigide in un fluido newtoniano. Einstein ha mostrato che la presenza delle sfere perturba il campo di flusso del fluido circostante facendo sì che venga dissipata una maggiore quantità di energia. Questo effetto si esplicita in un incremento di viscosità proporzionale alla frazione volumetrica delle particelle di filler ed indipendente dalle dimensioni di tali particelle, secondo la formula

$$\eta = \eta_f (1 + 2.5 \cdot F) \quad (3)$$

in cui η è la viscosità della sospensione, η_f quella del fluido e F è la frazione volumetrica delle particelle di filler.

Tipicamente, un polimero caricato con filler inorganici contenente il 30% in peso di filler, corrisponde ad una frazione volumetrica di circa il 20%. Questa concentrazione eccede di gran lunga il range di applicabilità dell'equazione di Einstein: in una sospensione di questo tipo, al disturbo al flusso generato dalle singole particelle, si aggiunge quello legato alle interazioni tra le particelle, il che genera un aumento di viscosità molto maggiore di quello predetto dall'equazione (3).

Sono state pertanto proposte un gran numero di equazioni alternative per la descrizione dell'effetto della concentrazione di filler sulla viscosità di una sospensione [97]. Tutte le equazioni predicono il comportamento generale riportato in Figura 3.8: a basse concentrazioni la viscosità aumenta gradualmente con la concentrazione di filler, per poi divergere quando la concentrazione supera un certo valore critico.

La concentrazione limite a cui la viscosità diverge può essere definita in termini di massima frazione di impacchettamento F_m del filler e viene quindi a dipendere dalla distribuzione granulometrica e di forma delle particelle impiegate.

Nei campioni caricati con elevato contenuto di filler, la viscosità subisce incrementi di circa il 200%, a basse velocità; ad alte velocità, invece, le differenze tra il polimero puro e quello caricato si riducono notevolmente. Inoltre, in un fuso polimerico ad elevata concentrazione di filler la viscosità a bassi shear rate tende a divergere [97]: questo effetto indica l'insorgere nel materiale di uno "sforzo di soglia", ossia di uno sforzo al di sotto del quale il materiale si comporta come un solido e non fluisce. Una possibile spiegazione di questo fenomeno è che le particelle in

sospensione formino un network tridimensionale nel fuso polimerico, caratterizzato da interazioni forti tra particella e particella, che va incontro a rottura sotto applicazione di shear elevati. La formazione o meno di questo network è legata, oltre che alla concentrazione, anche alla natura delle forze di interazione delle particelle in sospensione: più sono elevate queste forze, maggiore sarà la probabilità che si formi un tale network.

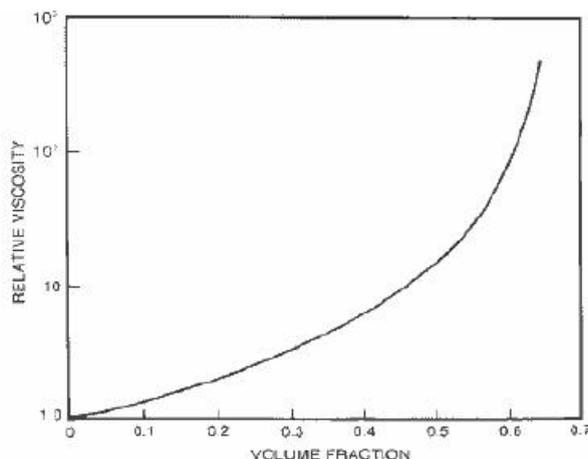


Figura 3.8 Tipico andamento della viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler.

3.9 REOLOGIA DEI NANOCOMPOSITI POLIMERO-SILICATI STRATIFICATI

Gli effetti descritti per i fusi caricati con elevate percentuali di filler micrometrici sono riscontrabili anche nei nanocompositi polimero-silicati stratificati, ma in maniera molto più marcata e già per concentrazioni di filler molto basse (3% in peso).

La reologia di ibridi polimero-silicati stratificati è un argomento di studio piuttosto recente, che ha visto i primi lavori nascere verso la fine degli anni 90. Nei paragrafi seguenti vengono riassunti i principali risultati presenti in letteratura.

Proprietà viscoelastiche lineari

Da misure effettuate su ibridi delaminati a matrice di PCL [98, 99, 100], si rileva un andamento monotono crescente dei moduli elastico G' e dissipativo G'' a tutte le frequenze. All'aumentare del contenuto di silicati è possibile inoltre notare una diminuzione della pendenza di G' e G'' contro la frequenza: in altri termini, la dipendenza dalla frequenza dei due moduli diviene meno marcata all'aumentare del contenuto di silicato.

Prove di stress relaxation effettuate su ibridi a matrice di PSPI hanno evidenziato che il contenuto di silicati stratificati influenza fortemente il rilassamento degli ibridi per tempi lunghi: all'aumentare del contenuto di silicati. Il rilassamento *liquid-like* esibito dal PSPI puro viene sostituito da un comportamento *solid-like*.

Questa transizione nel comportamento viscoelastico da liquid-like, per il polimero non caricato ($G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$), a solid-like per i nanocompositi ($G', G'' \propto \omega^0$), è stata attribuita alla formazione di una struttura mesoscopica granulare ad orientamento casuale, costituita da tattoidi di strati aggregati localmente e da strati isolati. La presenza di una simile struttura mesoscopica è confermata dall'osservazione di uno sforzo di soglia non nullo in misure di shear in stazionario. Il significativo abbassamento dello sforzo di soglia rispetto al caso di filler micrometrici isotropi è stato attribuito alla percolazione dei volumi idrodinamici generata dalla forte anisotropia di tattoidi e dei singoli strati di silicato che non consentono la libera rotazione di questi elementi e il rilassamento degli stress [101] (Figura 3.9). Accanto a questa interpretazione, altri autori sostengono che il peculiare comportamento viscoelastico dei nanocompositi sia il risultato delle interazioni fisico-chimiche che si instaurano tra la matrice polimerica e i silicati organo-modificati [102, 103].

Il dialogo sull'argomento risulta dunque ancora aperto ed in fase di sviluppo.

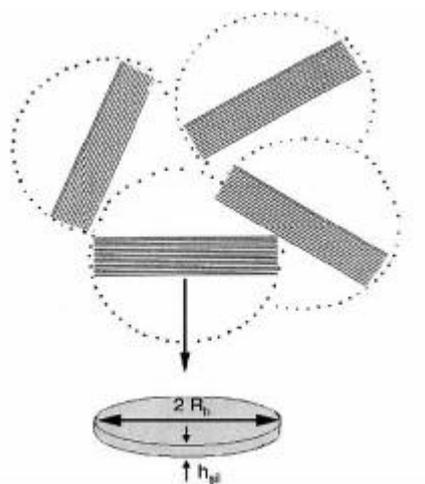


Figura 3.9 Percolazione risultante dall'interazione delle "sfere idrodinamiche di tattoidi di silicato

Infine, per i nanocompositi è stato dimostrato valere il principio di sovrapposizione tempo/temperatura, risultando lo shift factor inalterato dalla presenza degli strati di silicato non influenzando la dipendenza del rilassamento della matrice polimerica dalla temperatura [104, 105, 106].

Risposta dinamica non lineare

L'applicazione prolungata di shear oscillatorio ad ampiezza di deformazione elevata ha mostrato un drastico cambiamento delle proprietà viscoelastiche dei nanocompositi polimero/argilla rispetto a quelle esibite in regime lineare: i moduli elastico e dissipativo diminuiscono nel tempo gradualmente, prima di giungere ad un plateau. Questo comportamento viene attribuito all'allineamento degli strati di silicato in direzione parallela al flusso di shear applicato; successive prove di viscoelasticità lineare su ibridi allineati evidenziano che sia G' che G'' sono considerevolmente più bassi di quelli relativi agli stessi campioni inizialmente non allineati [101]. Inoltre, la dipendenza dalla frequenza di entrambi i moduli è molto più forte che nel caso dei campioni non allineati, recuperando un comportamento liquid-like simile a quello esibito da omopolimeri privi di filler. Tali osservazioni suggeriscono che il network costituito da tattoidi e da strati isolati, responsabile del comportamento da pseudo-solido, possa andare incontro a disgregazione sotto l'applicazione di shear ad elevata ampiezza di deformazione. Inoltre, mediante prove di sweep in ampiezza di deformazione, è stato osservato che il passaggio da comportamento lineare a quello non lineare avviene per ampiezze di deformazione inferiori all'aumentare del contenuto di silicati [98]. Questo fenomeno è in accordo con l'ipotesi fatta di una struttura mesoscopica dei nanocompositi nello stato quiescente che può andare in contro a rottura: all'aumentare dell'ampiezza di deformazione gli strati di silicato si allineano nella direzione del flusso dando luogo ad una viscosità complessa inferiore.

Risposta in shear stazionario

A basse velocità di shear, l'aggiunta di quantità anche piccole di silicato conduce ad un considerevole aumento di viscosità. Ad alte velocità di shear, la viscosità e lo shear thinning per il nanocomposito sono paragonabili a quelli del polimero puro, privo di nanorinforzi, a causa dell'orientamento preferenziale parallelo alla direzione di flusso degli strati di silicato o anche dei tattoidi anisotropi.

Infine, la regola empirica di Cox-Mertz non risulta valida per i nanocompositi, per i quali la morfologia e il comportamento in flusso sono influenzati dal campo di deformazione imposto.

3.10 DIFFRAZIONE DEI RAGGI X (XRD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene creata in un *tubo a raggi X* che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto, dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda λ minima. La relazione che lega λ con la differenza di potenziale (d.d.p) applicata è del tipo:

$$\lambda_{\min} = hc/eV \quad (4)$$

con c velocità della luce, V la differenza di potenziale, h la costante di Planck ed e carica dell'elettrone.

Grazie alla (4) si può risalire alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata per fare l'analisi. Una delle possibili tecniche di indagine con i raggi X è quello che si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

dove n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda, θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare. La (5) mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti, è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ .

Una rappresentazione di ciò che può succedere quando i raggi X incontrano un cristallo viene riportata in Figura 3.10.

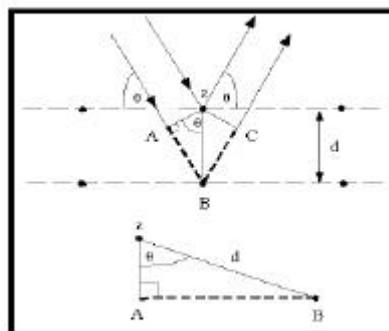


Figura 3.10 Nascita di differenze di percorso in un cristallo

L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari della carica inorganica: analizzando prima gli spettri diffrattometrici della polvere pura e del polimero neutro, è possibile confrontarli con quelli del materiale nanocomposito. Se i picchi diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli della polvere pura, vuol dire che è cambiata o scomparsa la spaziatura fra i piani lamellari e ciò è indice di un'intima interazione avvenuta tra carica e matrice polimerica e, quindi, di una buona dispersione della polvere inorganica. [107] [108]

3.11 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ossia la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Dato che il valore dell'apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95 – 1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi. Da tale osservazione nasce il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di De Broglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale V secondo la relazione:

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2$$

è possibile valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{V}}$$

Infatti, con una d.d.p. di 100kV si ottengono valori di lunghezza d'onda pari a 0.04 \AA , un potere risolutivo di 5 \AA e una profondità di campo di $5 \mu\text{m}$. Valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico sono invece mai superiori a 2000 \AA .

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM, infatti, sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera, oltre a elettroni trasmessi, anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in Figura 3.11:

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger),
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile),
- Emissione di raggi X.

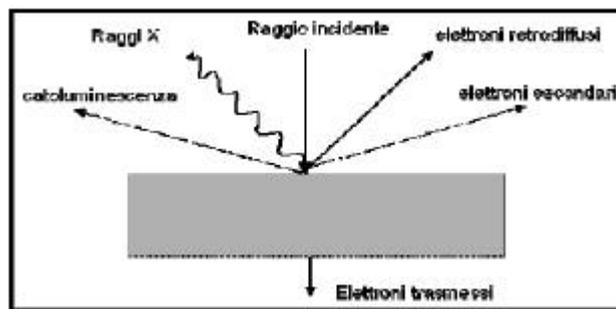


Figura 3.11 Interazione fra raggio incidente e campione.

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e sulla morfologia del materiale, ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari.

Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100 \AA colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che risultano emessi, vengono raccolti da un rilevatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità.

3.12 MICROSCOPIO ELETTRONICO IN TRASMISSIONE (TEM)

Mentre il SEM è finalizzato principalmente allo studio delle superfici, il TEM fornisce, invece, informazioni sulla struttura massiva del campione.

L'apparecchio è costituito da un tubo verticale in cui viene fatto un vuoto dell'ordine di 10^{-4} - 10^{-5} torr per permettere il moto degli elettroni. Nella parte superiore è posto un filamento di tungsteno che riscaldato emette elettroni; questi vengono accelerati dall'anodo forato, al potenziale voluto. L'emissione deve essere molto intensa, poiché l'apertura del sistema è piccola e quindi è necessario un flusso elevato per poter avere immagini luminose sullo schermo. L'angolo di emissione degli elettroni deve essere piccolo per evitare aberrazioni.

Le lenti sono costituite da elettromagneti che hanno la funzionalità di focalizzare il fascio elettronico. Come conseguenza connessa con il campo magnetico vi è il fatto che il fascio di elettroni, oltre a divergere, ruota anche intorno all'asse verticale, ma questo non disturba l'osservazione. Uno schermo fluorescente è messo nella parte inferiore e permette l'osservazione visiva dell'immagine attraverso alcune finestre poste sul tubo del microscopio.

In tale microscopio sono presenti aberrazioni analoghe a quello ottico; in particolare quella cromatica dovuta alla diversa velocità degli elettroni emessi dalla sorgente.

Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangemento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente. L'immagine che compare sullo schermo fluorescente è la rappresentazione del flusso di elettroni che colpisce lo schermo punto per punto. La luminosità è funzione del flusso ed è da correlare ovviamente alla trasparenza del campione in osservazione nel punto corrispondente. Quindi, ad esempio, l'immagine di una dislocazione o della presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione, appare come una linea più scura, nell'esame in trasparenza di un campione sottile, perché gli elettroni interferiscono con la dislocazione, o con la relativa particella e sono deviati.

In riferimento alla Figura 3.12, viene riportata la modalità con cui si forma l'immagine.



Figura 3.12 Rappresentazione schematica della formazione dell'immagine

Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino

indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli sul piano I_1 : gli elettroni *diffratti* si incrociano nel punto b sul piano I_1 , e vanno a formare l'immagine più oltre sul piano I_2 ; gli elettroni *trasmessi* si incrociano in a sul piano I_1 e formeranno l'immagine più oltre sul piano I_2 . Quindi sullo schermo, posto a I_2 , il fascio degli elettroni diffratti si sovrappone esattamente al fascio di quelli trasmessi, contribuendo, con diverso contrasto, all'immagine.

Il discorso fatto assume l'ipotesi semplificativa che esista un unico piano che diffrange gli elettroni: allora esiste un unico punto b di diffrazione; è abbastanza ovvio che in realtà i piani che diffrangono gli elettroni sono invece molti, e quindi non si otterrà un unico punto di diffrazione, ma una matrice di "spot" di diffrazione, con al centro il punto a , lo spot del fascio trasmesso. A seconda delle esigenze e a seconda dell'area del fascio che si decide (maneggiando un diaframma) di far passare, è possibile ottenere una serie di spot di diffrazione o una serie di circonferenze concentriche di diffrazione. Il TEM è realizzato in modo tale che sia possibile non solo mettere a fuoco l'immagine ingrandita su I_2 , ma anche gli spot di diffrazione su I_1 .

Capitolo 4

Parte sperimentale

4.1 MATERIALI

1-Vinilimidazolo, 1-metilimidazolo, 1-decil-2-metilimidazolo, 1-bromododecano, 1-bromoesadecano, 1-bromooctadecano, 1-bromoeicosano, 1-bromodocosano, silice, bromuro di octadeciltrimetilammonio, stirene, tetraidrofurano, etere di petrolio, acetato di etile, etanolo, metanolo e acido cloridrico sono stati forniti da Aldrich Chemical Co.

Le argille MMT10A (2MBHT: dimethyl benzyl hydrogenated-tallow ammonium) e MMT/Na⁺ sono della Southern Clay. L'argilla MMT/Na⁺ è una polvere sottile con una capacità di scambio cationico (CEC) di 100meq per 100g. Lo stirene monomero è stato purificato su colonna per rimuovere l'inibitore.

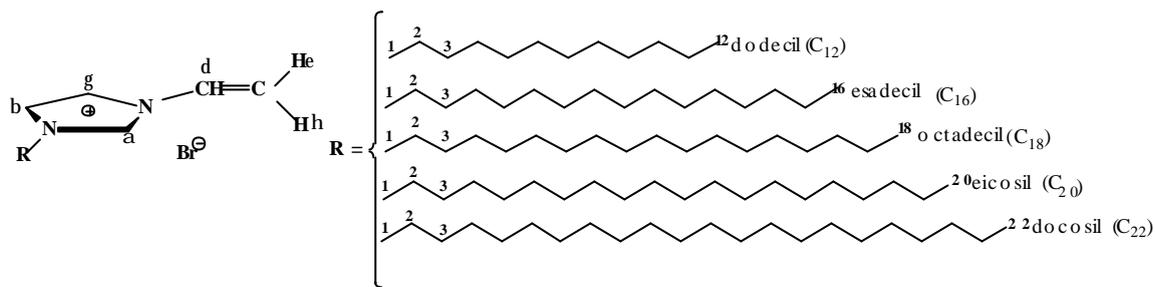
2,2'-Azobisbutirronitrile (AIBN) è stato cristallizzato tre volte da metanolo anidro alla T=40°C e al buio.

4.2 SINTESI DEI SALI DELL'IMIDAZOLO C_x

Lo scopo di questo studio, già ampiamente descritto, è di poter disporre di nanocompositi polimerici di PS/o-MMT con una morfologia esfoliata. Per questo motivo, occorre che la montmorillonite diventi organofila per migliorare l'interazione con il polimero e favorire l'incremento dello spazio tra gli strati di argilla.

I cationi organici scelti per questo lavoro sono stati i cationi dell'imidazolo poiché è noto che hanno una migliore stabilità termica rispetto ai cationi di alchilammonio. In questo modo viene superato il problema della decomposizione durante le temperature di processo, che altera l'interfaccia tra il filler ed il polimero.

Quindi sono stati preparati sali dell'imidazolo (Schema 4.1) che contengono un gruppo vinilico che dovrebbe ancorare il polistirene per agevolare l'ingresso delle catene del polimero tra gli strati di argilla e una lunga catena alchilica (C₁₂, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂), che potrebbe facilitare la separazione dei piani di argilla.



Schema 4.1 Struttura dei surfactanti C₁₂, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂

I surfactanti sono stati sintetizzati come segue: 0,02237moli di alchil bromuro, 0,02125 moli di 1-vinylimidazolo e 5ml di acetato di etile sono stati introdotti in un pallone a tre colli, con agitazione magnetica, a temperatura ambiente in atmosfera inerte. Dopo, la miscela è stata riscaldata a 55°C e lasciata a reagire per 24 ore. Per raffreddamento si è ottenuto un precipitato bianco. E' stato filtrato, lavato più volte con acetato di etile per rimuovere le sostanze che non hanno reagito e asciugato sotto vuoto a 45°C. I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di massa, spettroscopia ¹H-NMR e ¹³C-NMR, analisi termogravimetrica e analisi elementare.

C₁₂:¹H NMR([D6]DMSO): d=0.84 (t, H¹²), 1.22 (m, H³-H¹¹), 1.80 (m, H²), 4.18 (t, H¹), 5.41 (dd, H^e), 5.96 (dd, H^g), 7.30 (dd, H^d), 7.95 (s, H^g), 8.22 (s, H^b), 9.56 (s, H^a).

C₁₆:¹H NMR([D6]DMSO): d=0.84 (t, H¹⁶), 1.22 (m, H³-H¹⁵), 1.80 (m, H²), 4.18 (t, H¹), 5.41 (dd, H^e), 5.96 (dd, H^g), 7.30 (dd, H^d), 7.94 (s, H^g), 8.21 (s, H^b), 9.55 (s, H^a).

C₁₈:¹H NMR([D6]DMSO): d=0.84 (t, H¹⁸), 1.22 (m, H³-H¹⁷), 1.80 (m, H²), 4.18 (t, H¹), 5.41 (dd, H^e), 5.95 (dd, H^g), 7.29 (dd, H^d), 7.94 (s, H^g), 8.21 (s, H^b), 9.52 (s, H^a).

C₂₀:¹H NMR([D6]DMSO): d=0.84 (t, H²⁰), 1.22 (m, H³-H¹⁹), 1.80 (m, H²), 4.18 (t, H¹), 5.41 (dd, H^e), 5.95 (dd, H^g), 7.29 (dd, H^d), 7.94 (s, H^g), 8.21 (s, H^b), 9.52 (s, H^a).

C₂₂:¹H NMR([D6]DMSO): d=0.84 (t, H²²), 1.22 (m, H³-H²¹), 1.80 (m, H²), 4.18 (t, H¹), 5.41 (dd, H^e), 5.95 (dd, H^g), 7.29 (dd, H^d), 7.94 (s, H^g), 8.21 (s, H^b), 9.52 (s, H^a).

4.3 PREPARAZIONE DI MMT ORGANICAMENTE MODIFICATA CON I CATIONI C_X E DI MMT/ODTA

Ad una sospensione acquosa di 2,088g di MMT/Na⁺ in 200ml di acqua deionizzata è stata aggiunta una soluzione ottenuta solubilizzando 2,506mmoli di sale imidazolico C_x in 10 ml di una miscela di etanolo ed acqua deionizzata (50:50). La sospensione è stata lasciata con agitazione

magnetica in atmosfera inerte per 6 ore a 50°C. L'argilla modificata è stata filtrata e lavata un paio di volte con la miscela etanolo/acqua deionizzata per allontanare NaBr (la soluzione acquosa si saggia con AgNO₃). Poi è stato asciugato sotto vuoto a temperatura ambiente per un giorno.

La modifica dell'argilla con ODTA (octadecyl trimethyl ammonium bromide) è stata fatta allo stesso modo ma utilizzando come solvente solo acqua deionizzata.

4.4 PREPARAZIONE DEI NANOCOMPOSITI DI PS/o-MMT

Campioni serie I

In una beuta sono stati introdotti 12g di stirene monomero al 99% e il 3% di o-MMT (0,360g). La sospensione è stata lasciata ad agitare sotto flusso di azoto e a temperatura ambiente, affinché diventasse omogenea (6ore); dopo sono stati aggiunti 0,12g di iniziatore AIBN (1% wt/wt).

Il sistema è stato congelato e degasato (il sistema congela con azoto liquido, si degasa con la pompa rotativa, poi si riporta a temperatura ambiente, chiudendo ermeticamente). Questa procedura è stata ripetuta più volte. Poi è stato lasciato a reagire a 60°C per 7 ore. E infine è stato recuperato, triturato ed asciugato sotto vuoto a 80°C.

In tabella 4.1 sono riportati i campioni sintetizzati.

Tabella 4.1 Campioni sintetizzati al 3% di o-MMT con 1% di AIBN

Campione
PS
I-PS/MMTNa ⁺
I-PS/MMT/ODTA
I-PS/MMT/C ₁₂
I-PS/MMT/C ₁₆
I-PS/MMT/C ₁₈

Campioni serie II

Sono stati sintetizzati 9,8g di stirene monomero al 99% con il 2% in sola argilla di o-MMT, calcolata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera reattiva (all'aria) quantificando il residuo a 700°C. La tabella 4.2 riporta le quantità relative alle cariche inserite nella matrice polimerica.

Tabella 4.2 Contenuto di argilla modificata organicamente utilizzata nella preparazione dei nanocompositi della serie II

Quantità di o-MMT con il 2% di argilla con 0,5% di AIBN	
o-MMT	Quantità (g)
MMTNa ⁺	0,196
MMT/C ₁₂	0,224
MMT/C ₁₆	0,236
MMT/C ₁₈	0,248
MMT/C ₂₀	0,253
MMT/C ₂₂	0,253
MMT10A	0,152

La sospensione è stata lasciata ad agitare sotto flusso di azoto e a temperatura ambiente, affinché diventasse omogenea per 24 ore. Successivamente è stata lasciata negli ultrasuoni per 1 ora. Dopo l'aggiunta di 0,049g di iniziatore AIBN (0,5% wt/wt), il sistema è stato congelato e degasato più volte e poi lasciato ad agitare per altre 24 ore a temperatura ambiente. Infine è stato messo a reagire a 60°C per 24 ore e dopo è stato recuperato, triturato ed asciugato sotto vuoto a 80°C.

Viene sintetizzato anche il polistirene con lo 0,5% di AIBN.

Campioni serie VII

In una beuta sono stati sospesi stirene monomero (4,9g al 99%) e l'argilla o-MMT (2% wt/wt in sola argilla) per 2 ore, a temperatura ambiente, affinché diventasse omogenea.

Successivamente è stata lasciata negli ultrasuoni per 1 ora, e poi sotto agitazione per altre 24 ore a temperatura ambiente. Dopo aver aggiunto 0,0245g di iniziatore AIBN (0,5% wt/wt), il sistema è stato congelato e degasato più volte e quindi è stato riscaldato a 60°C in un bagno d'olio per 24 ore. E infine è stato ridotto in polvere, lavato con etere di petrolio per eliminare lo stirene in eccesso ed asciugato sottovuoto a 40°C.

In tabella 4.3 sono riportate le quantità relative alle cariche inserite nella matrice polimerica.

Tabella 4.3 Contenuto di argilla modificata organicamente utilizzata nella preparazione dei nanocompositi della serie VII

Quantità di o-MMT con il 2% di argilla con 0,5% di AIBN	
o-MMT	Quantità (g)
MMTNa ⁺	0,1021
MMT/C ₁₂	0,125
MMT/C ₁₆	0,1295
MMT/C ₁₈	0,137
MMT/C ₂₀	0,1405
MMT10A	0,1445

4.5 PREPARAZIONE DEI COPOLIMERI PS/C_x e DELLE MISCELE PS/ODTA e PS/SiO₂

In una beuta sono stati introdotti 5g di stirene monomero al 99% e una quantità di catione che corrisponde all'1% mol/mol. La sospensione con agitazione magnetica, a temperatura ambiente, sotto flusso di azoto, ha richiesto circa 2 ore per diventare omogenea. Poi è stato aggiunto l'iniziatore AIBN (0,0495g, 1% wt/wt) e il sistema è stato congelato e degasato più volte.

In seguito è stato posto in un bagno d'olio a 60°C per 24 ore.

Il prodotto è stato ridotto in polvere, lavato con etere di petrolio per eliminare lo stirene in eccesso ed asciugato sotto vuoto a 40°C.

Gli stessi copolimeri, sono stati ripreparati con una percentuale di AIBN pari allo 0,5% wt/wt.

In tabella 4.4 sono riportate le quantità dei cationi utilizzate nelle reazioni:

In questa serie di sintesi è stata realizzata anche quella della matrice polistirenica sia con l'1% (III-PS) che con lo 0,5% (IV-PS) di AIBN.

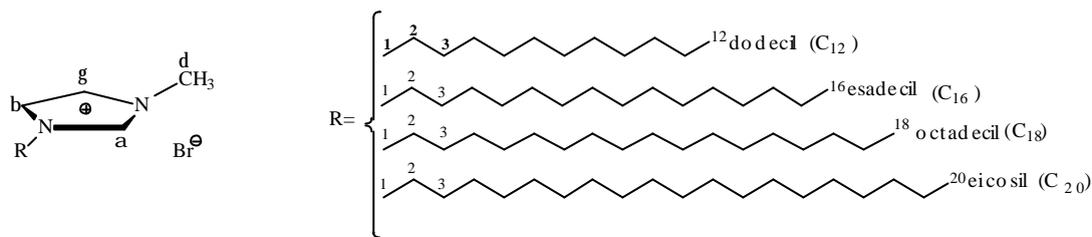
Tabella 4.4 Contenuto dei cationi C_x, ODTA e SiO₂ e percentuale di AIBN utilizzati nella preparazione dei copolimeri della serie III (1% di AIBN) e della serie IV (0,5% di AIBN)

Quantità di catione 1% moli/moli		
Catione	Quantità (g)	AIBN (%)
C ₁₂	0,1647	0,5
C ₁₆	0,1951	1 e 0,5
C ₁₈	0,205	1 e 0,5
C ₂₀	0,218	1 e 0,5
C ₂₂	0,229	1
ODTA	0,19	1 e 0,5
SiO ₂	0,099 (2% wt/wt)	1
SiO ₂	0,0288 (1% mol/mol)	0,5

4.6 SINTESI SALI DELL'IMIDAZOLO N_x

Per la sintesi di questi composti (Schema 4.2) 0,03177 moli di alchil bromuro e 20ml di acetato di etile, sono stati introdotti in un pallone a tre colli, con agitazione magnetica, in atmosfera inerte e riscaldato a 60°C per favorire la solubilizzazione. Dopo aver portato a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 0,03018 moli di 1-metilimidazolo, agitando per 10 minuti.

Quindi, la miscela è stata portata a 55°C e lasciata a reagire per 24 ore o per più tempo (giorni) fino a quando è stato osservato del precipitato di cobalto. Il prodotto è stato filtrato, lavato più volte con acetato di etile e asciugato sotto vuoto a 40°C. I campioni sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H-NMR.



Schema 4.2 Struttura dei surfactanti N_{12} , N_{16} , N_{18} , N_{20}

N_{12} : $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO})$: $\delta=0.84$ (t, H^{12}), 1.22 (m, H^3-H^{11}), 1.77 (m, H^2), 4.14 (t, H^1), 3.83 (s, H^d), 7.7 (s, H^c), 7.76 (s, H^b), 9.14 (s, H^a).

N_{16} : $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO})$: $\delta=0.84$ (t, H^{16}), 1.23 (m, H^3-H^{15}), 1.76 (m, H^2), 4.14 (t, H^1), 3.84 (s, H^d), 7.7 (s, H^c), 7.77 (s, H^b), 9.14 (s, H^a).

N_{18} : $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO})$: $\delta=0.83$ (t, H^{18}), 1.21 (m, H^3-H^{17}), 1.75 (m, H^2), 4.13 (t, H^1), 3.83 (s, H^d), 7.7 (s, H^c), 7.77 (s, H^b), 9.14 (s, H^a).

N_{20} : $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO})$: $\delta=0.80$ (t, H^{20}), 1.22 (m, H^3-H^{19}), 1.75 (m, H^2), 4.13 (t, H^1), 3.83 (s, H^d), 7.7 (s, H^c), 7.76 (s, H^b), 9.12 (s, H^a).

4.7 PREPARAZIONE DELLE MISCELE PS/ N_x

In una beuta sono stati introdotti 5g di stirene monomero (99%) e una quantità di catione che corrisponde all'1% mol/mol. La sospensione con agitazione magnetica, a temperatura ambiente, sotto flusso di azoto, ha richiesto circa 2 ore per diventare omogenea. Poi sono stati aggiunti 0,02475g di iniziatore AIBN (0,5% wt/wt) e il sistema è stato congelato e degasato più volte. In seguito è stato posto in un bagno d'olio a 60°C per 24 ore.

Il composto è stato ridotto in polvere, lavato con etere di petrolio per eliminare lo stirene in eccesso ed asciugato con la pompa a 40°C.

In tabella 4.5 sono riportate le quantità dei cationi impiegate nelle reazioni:

Tabella 4.5 Contenuto del catione imidazolico N_x utilizzato nella preparazione delle miscele della serie V con 0,5% di AIBN

Quantità di catione 1% moli/moli – 0,5% AIBN	
Catione	Quantità (g)
N_{12}	0,16
N_{16}	0,1858
N_{18}	0,1992
N_{20}	0,2127

4.8 PREPARAZIONE DEI NANOCOMPOSITI di PS/MMT/N_x

Campioni serie VII

Sono stati sintetizzati con 4,9g di stirene monomero (99%) una quantità di o-MMT che contiene il 2% in peso in sola argilla calcolata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera reattiva (all'aria) quantificando il residuo a 700°C. La tabella 4.6 riporta le quantità relative di o-MMT inserite nella matrice polimerica.

Tabella 4.6 Contenuto di argilla modificata organicamente utilizzata nella preparazione dei nanocompositi della serie VII con 0,5% di AIBN

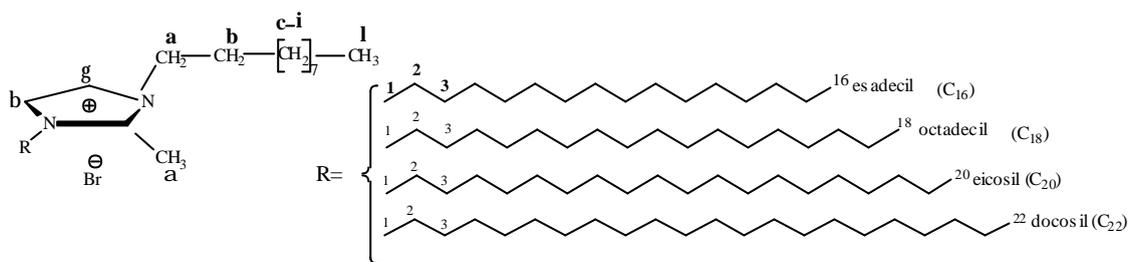
Quantità di o-MMT con il 2% in sola argilla	
o-MMT	Quantità (g)
MMT/N ₁₂	0,1205
MMT/N ₁₆	0,1255
MMT/N ₁₈	0,133
MMT/N ₂₀	0,1365

La sospensione è stata lasciata ad agitare sotto flusso di azoto e a temperatura ambiente, affinché diventasse omogenea per circa 2 ore. E' stata esposta agli ultrasuoni per un'ora e dopo lasciato ad agitare per 24 ore a temperatura ambiente. Poi sono stati aggiunti 0,02475g di iniziatore AIBN (0,5% wt/wt). Il sistema è stato congelato e degasato più volte e poi lasciato a reagire a 60°C per 24 ore. Tutti i campioni ridotti in polvere sono stati lavati con etere di petrolio per eliminare l'eccesso di stirene ed asciugati in pistola sotto vuoto a 40°C.

4.9 SINTESI SALI DELL'IMIDAZOLO DA 1-DECIL-2-METIL-IMIDAZOLO (N₁₀N_x)

Per la sintesi dei cationi (Schema 4.3) sono stati introdotti in un pallone a tre colli 0,02367 moli di alchil bromuro e 30ml di acetato di etile, con agitazione magnetica, in atmosfera inerte e riscaldando a 60°C per favorire la solubilizzazione. Dopo aver portato a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 0,0225 moli di 1-decil-2-metil-imidazolo, agitando per 10 minuti.

Quindi, la miscela è stata riscaldata a 55°C e lasciata a reagire per 24 ore o per più tempo (giorni) fino a quando è stato osservato del precipitato di colore avana. Il prodotto è stato filtrato, lavato più volte con acetato di etile e asciugato sotto vuoto a 30°C. I campioni sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H-NMR.



Schema 4.3 Struttura dei surfactanti $N_{10}N_{16}$, $N_{10}N_{18}$, $N_{10}N_{20}$, $N_{10}N_{22}$

$N_{10}N_{16}$: 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.87$ (t, H^{16} e H^1), 1.25 (m, H^3-H^{15} e H^c-H^i), 1.82 (m, H^2 e H^b), 4.24 (t, H^1 e H^a), 7.48 (s, H^2), 7.48 (s, H^b), 2.8 (s, H^a).

$N_{10}N_{18}$: 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.87$ (t, H^{16} e H^1), 1.25 (m, H^3-H^{15} e H^c-H^i), 1.83 (m, H^2 e H^b), 4.24 (t, H^1 e H^a), 7.47 (s, H^2), 7.47 (s, H^b), 2.8 (s, H^a).

$N_{10}N_{20}$: 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.88$ (t, H^{16} e H^1), 1.25 (m, H^3-H^{15} e H^c-H^i), 1.83 (m, H^2 e H^b), 4.24 (t, H^1 e H^a), 7.49 (s, H^2), 7.49 (s, H^b), 2.87 (s, H^a).

$N_{10}N_{22}$: 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.88$ (t, H^{16} e H^1), 1.25 (m, H^3-H^{15} e H^c-H^i), 1.83 (m, H^2 e H^b), 4.24 (t, H^1 e H^a), 7.48 (s, H^2), 7.48 (s, H^b), 2.8 (s, H^a).

4.10 PREPARAZIONE DI MMT ORGANICAMENTE MODIFICATA CON I CATIONI $N_{10}N_X$

Una quantità di MMT/ Na^+ è stata sospesa in 300ml della miscela acqua bidistillata/THF nel rapporto 8.5:1.5, a $60^\circ C$ con agitazione magnetica per 30 minuti e con flusso di azoto. In un'altra beuta è stato solubilizzato il catione $N_{10}N_X$ in 200ml della miscela acqua bidistillata/THF (8.5:1.5), a $60^\circ C$., in ambiente inerte.

E' stata versata lentamente la sospensione di MMT/ Na^+ nella soluzione di $N_{10}N_X$, lasciato ad agitare, sotto azoto e a $T=60^\circ C$ per 1 ora. In seguito è stata portata la temperatura a $50^\circ C$ e continuato ad agitare per altre 24 ore. Dopo il prodotto è stato filtrato e lavato un paio di volte con la miscela acqua bidistillata/THF (8.5:1.5) riscaldata a $50^\circ C$, poi solo con acqua bidistillata a $50^\circ C$ per allontanare NaBr e infine con etanolo. La montmorillonite modificata è stata sospesa per 30 min in etere di petrolio, poi filtrata ed asciugata sotto vuoto a $35^\circ C$.

In tabella 4.7 sono riportate le quantità relative ai cationi e alla montmorillonite.

Tabella 4.7 Contenuto del catione imidazolico $N_{10}N_x$ e di $MMTNa^+$ utilizzato nella preparazione dell'argilla modificata organicamente (o-MMT)

Catione	Quantità (g)	mmoli	$MMTNa^+$ (g)	mmoli (riferito al $CEC=92,6meq/100g$)
$N_{10}N_{16}$	2	3,8	2,052	1,9
$N_{10}N_{18}$	2	3,6	1,946	1,8
$N_{10}N_{20}$	2	3,43	1,853	1,7
$N_{10}N_{22}$	1.5	2,455	1,326	1,23

4.11 PREPARAZIONE DELLE MISCELE PS/ $N_{10}N_x$

In una beuta sono stati introdotti 5g di stirene monomero (99%) e una quantità di catione che corrisponde all'1% mol/mol. La sospensione con agitazione magnetica, a temperatura ambiente, sotto flusso di azoto, ha richiesto circa 2 ore per diventare omogenea. Poi è stato aggiunto l'iniziatore AIBN (0,02475g, 0,5% wt/wt) e il sistema è stato congelato e degasato più volte e lasciato a reagire a 60°C per 24 ore.

Il campione è stato ridotto in polvere, lavato con etere di petrolio per eliminare lo stirene in eccesso ed asciugato sotto vuoto a 40°C.

In tabella 4.8 sono riportate le quantità dei cationi utilizzate nelle reazioni:

Tabella 4.8 Contenuto del catione imidazolico $N_{10}N_x$ utilizzato nella preparazione delle miscele della serie VI con 0,5% di AIBN

Quantità di catione 1% moli/moli – 0,5% AIBN	
Catione	Quantità (g)
$N_{10}N_{16}$	0,2554
$N_{10}N_{18}$	0,2691
$N_{10}N_{20}$	0,2827
$N_{10}N_{22}$	0,2963

4.12 PREPARAZIONE DEI NANOCOMPOSITI DI PS/ $MMT/N_{10}N_x$

Sono stati sintetizzati con 4,9g di stirene monomero (99%) una quantità di $MMT/N_{10}N_x$ che contiene il 2% in peso in sola argilla calcolata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera reattiva (all'aria) quantificando il residuo a 700°C. In tabella 4.9 sono riportate le quantità relative alle cariche inserite nella matrice polimerica.

Tabella 4.9 Contenuto del catione imidazolico $N_{10}N_x$ utilizzato nella preparazione dei nanocompositi della serie (0.5% di AIBN)

Quantità di o-MMT con il 2% di argilla	
MMT/ $N_{10}N_x$	Quantità (g)
MMT/ $N_{10}N_{16}$	0,1400
MMT/ $N_{10}N_{18}$	0,1435
MMT/ $N_{10}N_{20}$	0,1480
MMT/ $N_{10}N_{22}$	0,1490
MMT10A	0,1445

La sospensione è stata lasciata ad agitare sotto flusso di azoto e a temperatura ambiente, affinché diventasse omogenea per circa 2ore. E' stata esposta agli ultrasuoni per un'ora e dopo lasciata ad agitare per 24 ore a temperatura ambiente. Sono stati aggiunti 0,02475g di iniziatore AIBN (0,5% wt/wt), proceduto a congelare e degasare più volte e poi lasciato a reagire a 60°C per 24 ore. Tutti i campioni ridotti in polvere sono stati lavati con etere di petrolio per eliminare l'eccesso di stirene ed asciugati sotto vuoto a 40°C.

4.13 STRUMENTAZIONE

Gli spettri 1H e ^{13}C -NMR sono stati registrati in uno spettrometro Varian Unity Inova 500MHz. Senza uno standard interno, a temperatura ambiente, usando d_6 -DMSO (dimetilsolfossido deuterato) e $CDCl_3$ (cloroformio deuterato) come solvente.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita in un Mettler TA 3000 accoppiato con un processore Mettler TC 10A su campioni di circa $5.0 \cdot 10^{-3}$ g. Le prove sono state effettuate in un intervallo di temperature tra 50°C e 800°C, sia sotto flusso di azoto (0.02L/min) che in aria e a varie velocità di riscaldamento ($F= 5, 10$ e 20°C/min).

Le misure di diffrazione ai raggi X (XRD) sono state registrate con un diffrattometro Bruker-AXS D5005, usando la radiazione a del CuK e operando a 20kV e 30mA.

I pesi molecolari sono stati determinati mediante un HP 1100 GPC munito di un detector ad indice di rifrazione. I campioni sono stati solubilizzati in tetraidrofurano (THF) e la soluzione di concentrazione 6mg/ml, filtrata su membrane di PTFE (0.45 μ m) per rimuovere l'argilla, è stata iniettata in aliquote di 20 μ l nello strumento. La velocità di flusso del solvente (THF) era di 1ml/min, la temperatura della colonna è stata fissata a 30°C e lo standard interno era toluene. Il metodo di analisi dei campioni si basa sulla creazione di curve di taratura attraverso standards di polimeri di polistirene aventi pesi molecolari medi compresi tra 2500 e 400000 Da e su una successiva analisi per confronto.

Per quanto riguarda l'analisi reologica, i dischetti di campione sono stati prodotti per compressione ed eseguita con un reometro ARES (Advanced Rheometric Expansion System), nella geometria piatto-piatto, usando piatti di 25 mm di diametro. Le misure sono state condotte in isoterma e frequenza variabile (da 0.1 a 100 rad/s). Le temperature usate per le prove andavano da 170°C a 240°C ed è stata applicata un'ampiezza di deformazione del 5% per ottenere una risposta viscoelastica lineare.

I films dei campioni con spessore di 25, 50 e 100 μm , sono stati ottenuti mediante una pressa Gradeby Specac P/N15800, riscaldando il materiale, ridotto in polvere, a 170°C per 2 minuti e poi applicando una forza di 2 tonnellate per altri 2 minuti.

L'analisi dinamico-meccanica è stata condotta, usando un TRITEC 2000 DMA, applicando una sollecitazione con configurazione a tensione sui provini (films con spessore di circa 100 μm). Le prove sono state eseguite applicando due frequenze 0.1Hz e 10 Hz, in un range di temperatura da 25°C a 150°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min e con un'ampiezza della sollecitazione di 0.01%.

Per l'analisi TEM i provini sono stati preparati, ponendo strisce di films del campione in un supporto di PS, tagliati con un ultramicrotomo e posti in una griglia di rame di 100 mesh. Lo strumento per l'analisi era un Jeol JEM 2010 con un potenziale di accelerazione di 200kV.

Per l'analisi SEM, i films di spessore 100 μm sono stati spezzati ed immersi in azoto liquido. Quindi, sono stati rivestiti con uno strato d'oro e le morfologie superficiali esaminate con uno strumento SEM –LEO Iridium 1450.

I films dei campioni con spessore di 25, 50 μm sono stati usati per la fotodegradazione, eseguita in uno Xenotest Alpha (Atlas), equipaggiato con una lampada Xenon per simulare la luce solare ($\lambda=300\text{nm}$) con sei filtri infrarossi ed un filtro scuro UV. L'irradiazione era di 80W/m².

La temperatura all'interno della camera era di 60°C e l'umidità relativa il 60%, senza effetto pioggia. I portacampioni ruotavano attorno al proprio asse simulando così il ciclo giorno/notte (Figura 4.1).

Gli spettri FT-IR prima e durante l'esposizione sono stati realizzati con uno spettrometro della Perkin-Elmer Spectrum 100. Sono stati registrati tra 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} con una risoluzione di 2.0 cm^{-1} .

Per normalizzare l'intensità delle bande di assorbimento dei vari campioni, è stato preso come riferimento l'assorbanza a 539 cm^{-1} della banda del polistirene.

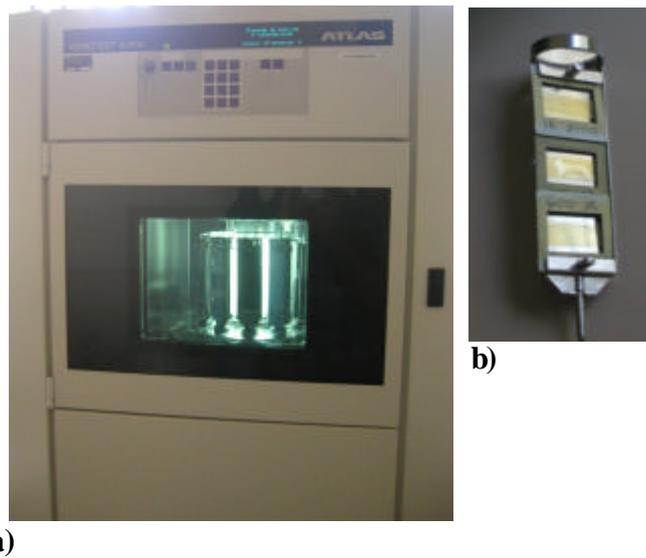


Figura 4.1 a) Strumento per l'esposizione UV accelerata: Xenotest Alpha; b) portacampioni

I punti di fusione sono stati determinati in un apparecchio Buchi 530. L'analisi elementare sono state fatte con un Carlo Erba Elemental Analyser, modello 1106.

Capitolo 5

Risultati e discussione

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è stato quello di contribuire a far luce sull'influenza che il sistema montmorillonite – surfactante – polimero ha sulla ridotta stabilità alla fotoossidazione dei nanocompositi polimero/argilla.

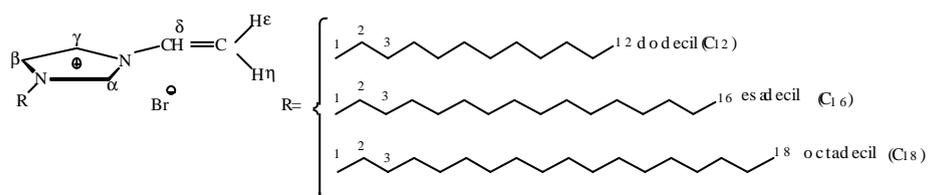
La matrice polimerica che abbiamo scelto per effettuare i nostri studi è stata quella polistirenica. Tale scelta è motivata dalla possibilità di avere a disposizione un materiale solubile, facilmente sintetizzabile con processi differenti e del quale è facile rilevare, attraverso l'analisi FTIR, l'avanzamento dei processi di fotodegradazione.

La scelta di tali surfactanti imidazolici è stata determinata dalla loro maggiore stabilità termica, riportata in letteratura [109-111], rispetto a surfactanti a base di sali di ammonio quaternario. In tal maniera abbiamo pensato di minimizzare l'eventuale influenza di processi di degradazione termica sulla fotodegradazione.

Le montmorilloniti modificate organicamente con questi surfactanti sono state utilizzate per ottenere dei nanocompositi mediante polimerizzazione radicalica in situ.

Campioni della serie I

In una prima serie di esperimenti erano stati sintetizzati, mediante la procedura descritta nella parte sperimentale, i sali dell'imidazolo (C_{12} , C_{16} e C_{18}) (Schema 5.1), che sono stati caratterizzati mediante 1H e ^{13}C -NMR [112].



Schema 5.1 Strutture dei surfactanti C_{12} , C_{16} , C_{18}

La montmorillonite commerciale (MMT/ Na^+) è stata trattata con questi cationi organici allo scopo di rendere il silicato più organofilo ed incrementare la spaziatura tra i piani di argilla. Dopo

tale trattamento le distanze d tra le lamelle della montmorillonite sono stati determinate con misure di diffrazione ai raggi X (XRD). Nelle argille modificate organicamente, come ci aspettavamo, la distanza d aumenta all'aumentare della lunghezza della catena alchilica del surfactante (Figura 5.1).

Infatti mentre per la montmorillonite non trattata d è pari a 1.48nm, nel caso delle montmorilloniti MMT/C₁₂, MMT/C₁₆ e MMT/C₁₈ la distanza tra le lamelle è risultata essere pari rispettivamente a 1.61, 1.80 e 1.88nm.

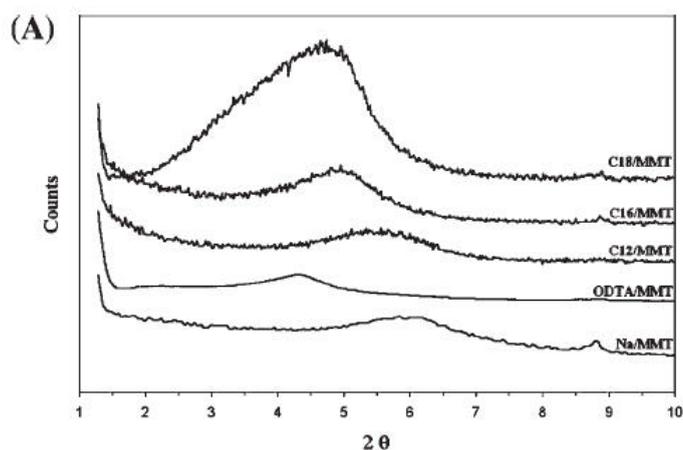


Figura 5.1 Spettri XRD della montmorillonite tal quale (MMTNa⁺) e delle montmorilloniti modificate organicamente.

Per verificare la maggiore stabilità termica delle argille modificate con surfactanti imidazolici si è proceduto quindi ad eseguire delle analisi termogravimetriche (TGA) in ambiente inerte e in ambiente ossidante. I risultati sperimentali confermano un aumento della stabilità termica delle MMT modificate organicamente con i cationi imidazolici (o-MMT) rispetto a quella che contiene il catione di alchilammonio (ODTA) (Figure 5.2 e 5.3).

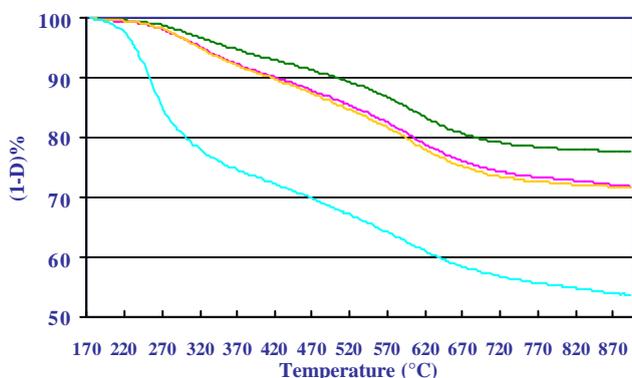


Figura 5.2 Curva TG (in aria) di argille modificate organicamente rispettivamente con MMT/ODTA, MMT/C12, MMT/C16, MMT/C18.

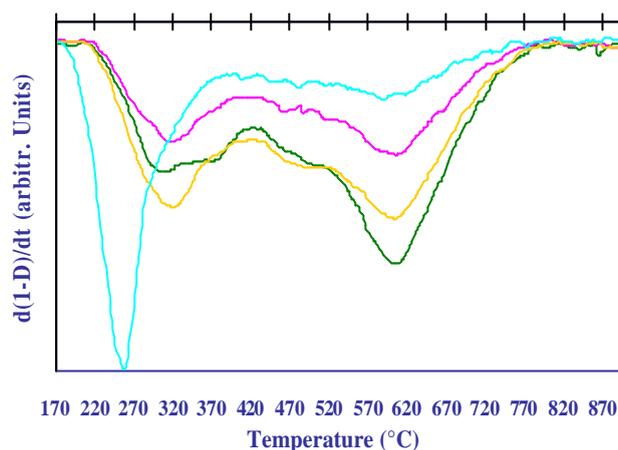


Figura 5.3 Curva DTG (in aria) di argille modificate organicamente rispettivamente con MMT/ODTA, MMT/C12, MMT/C16, MMT/C18.

Difatti, se si considera come temperatura di decomposizione, la temperatura alla quale il campione ha una perdita del 5% in peso rispetto alla massa iniziale (T_{d5}), le argille o-MMT, sia in atmosfera inerte che in aria, mostrano valori di T_{d5} più elevati rispetto a quelli del campione MMT/ODTA (Tabella 5.2). Tra le o-MMT si è osservato inoltre che la lunghezza della catena alchilica influenza la stabilità termica e precisamente la stabilità diminuisce con la lunghezza della catena, per cui l'ordine di stabilità è MMT/C₁₂/ > MMT/C₁₆ > MMT/C₁₈ > MMT/ODTA.

Tabella 5.2 Temperature di decomposizione al 5% (T_{d5}) di perdita in peso determinate in azoto e in aria delle argille modificate organicamente.

Campione	Azoto	Aria
	T_{d5} (°C)	T_{d5} (°C)
MMT	353	418
MMT/ODTA	251	235
MMT/C ₁₂	423	364
MMT/C ₁₆	370	324
MMT/C ₁₈	354	323

Utilizzando queste argille sono stati quindi sintetizzati i corrispondenti nanocompositi a matrice polistirenica (I-PS/o-MMT), attraverso un processo di polimerizzazione in situ in presenza di una percentuale di montmorillonite modificata pari al 3% in peso (Tabella 5.1). Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X, analisi termogravimetrica (TGA), microscopia a scansione elettronica (SEM) e microscopia a trasmissione elettronica (TEM).

Tabella 5.1 Campioni sintetizzati in presenza del 3% in peso di o-MMT.

Campione
PS
I-PS/MMTNa ⁺
I-PS/MMT/ODTA
I-PS/MMT/C ₁₂
I-PS/MMT/C ₁₆
I-PS/MMT/C ₁₈

I dati XRD dei campioni ottenuti da argille modificate con surfactanti imidazolici mostrano una possibile esfoliazione, poiché non vi è alcun picco di diffrazione (Figura 5.4). Nel caso invece del campione ottenuto a partire da ODTA/MMT, lo spostamento del picco di diffrazione per l'argilla dal valore di 2.05nm al valore di 4.72nm per il nanocomposito corrispondente, indica che il polistirene è intercalato tra i piani dell'argilla.

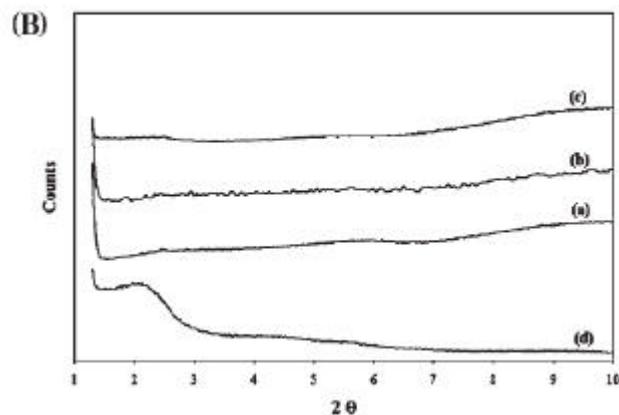


Figura 5.4 Spettri XRD dei nanocompositi PS/MMT: (a) I-PS/MMT/C₁₂, (b) I-PS/MMT/C₁₆, (c) I-PS/MMT/C₁₈, e (d) I-PS/MMT/ODTA.

La morfologia della superficie dei nanocompositi è stata esaminata mediante tecnica SEM. La superficie fratturata del film di polistirene (Figura 5.5) è abbastanza uniforme e mostra una morfologia caratteristica di un meccanismo fondamentalmente di frattura fragile.

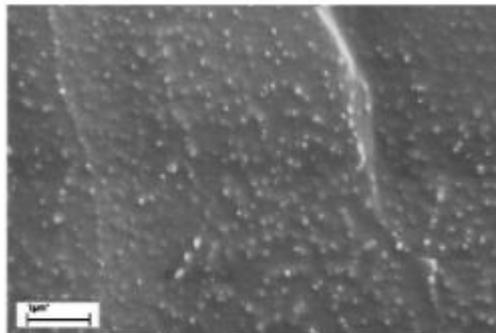


Figura 5.5 Microfotografia SEM della superficie fratturata del PS vergine.

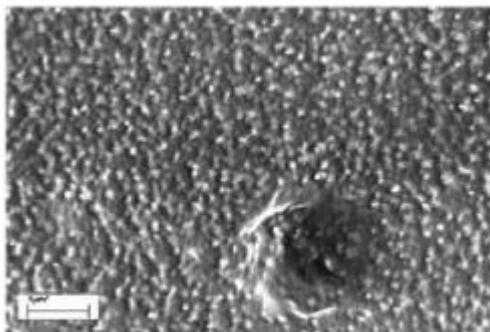


Figura 5.6 Microfotografia SEM della superficie fratturata del I-PS/MMT/C₁₂

Nel caso della microfotografia SEM della superficie di I-PS/MMT/C₁₂ (Figura 5.6) è possibile invece osservare la presenza di fibrille, caratteristiche di morfologie da “stress whitening”, che testimoniano di una più estesa deformazione plastica localizzata e quindi di una maggiore tenacità del campione rispetto al polimero vergine. Questo risultato è indice di una maggiore tenacità del nanocomposito rispetto al polimero vergine.

Le immagini TEM di tutti i sistemi mostrano la formazione di morfologia sia intercalata che esfoliata, confermando la formazione di nanostrutture. In particolare è riportata una microfotografia del I-PS/MMT/C₁₂, dove si osservano delle zone in cui gli strati di MMT sono dispersi nella matrice con un discreto grado di delaminazione (Figura 5.7 A) e zone in cui sono presenti agglomerati che indicano una distribuzione eterogenea degli strati di argilla nella matrice e un certo grado di intercalazione (Figura 5.7 B). Comunque, si deve tener conto che l’analisi TEM si limita a piccole porzioni di campione e quindi non è possibile trarre delle conclusioni definitive sulla morfologia dell’intero campione.

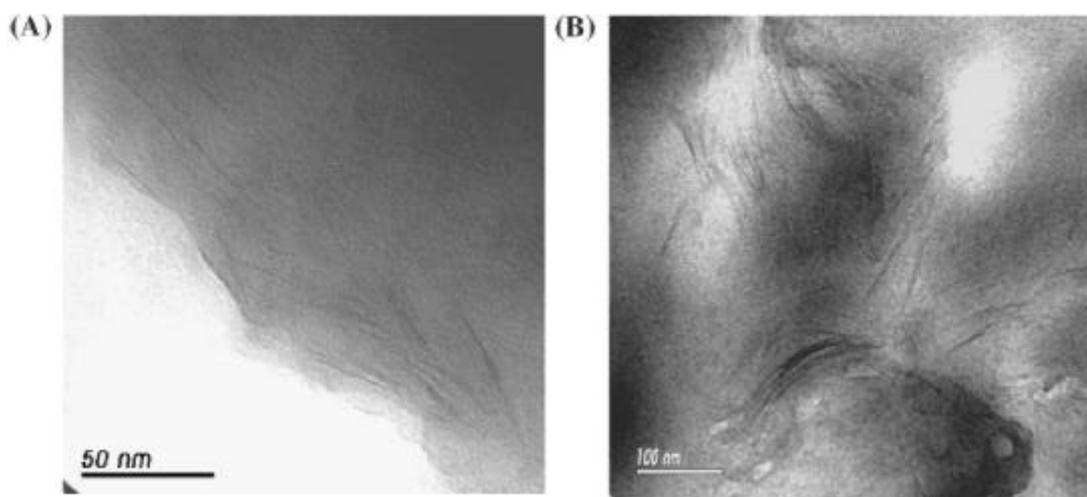


Figure 5.7 Microfotografie TEM di I-PS/MMT/C₁₂: Zone con un discreto grado di delaminazione (A) e zone con intercalazione (B)

Nel caso degli altri campioni è stato osservato un risultato simile, ma tenendo conto che all'aumentare della lunghezza della catena alchilica presente nella molecola del surfactante imidazolico aumenti l'organofilicità dell'argilla si può presumere di essere in presenza di un più elevato grado di esfoliazione nei campioni I-PS/MMT/C₁₆ e I-PS/MMT/C₁₈.

Per quanto riguarda la resistenza alla degradazione termica, dalle curve TG si evince che tutti i campioni hanno, in ambiente inerte, una stabilità termica maggiore di quella del campione ottenuto a partire da MMT/ODTA e rispetto al polistirene vergine. (Figura 5.8 A)

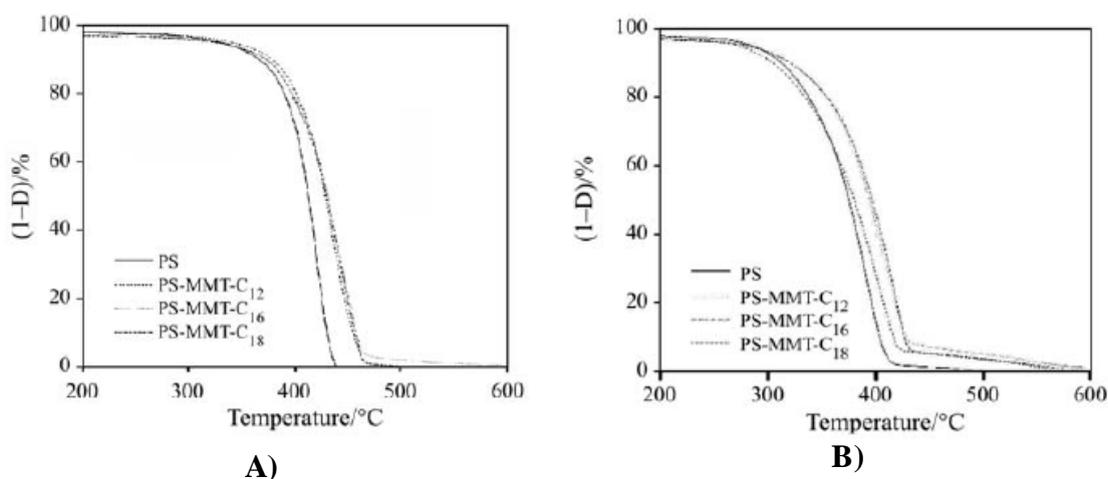


Figura 5.8 Curve TG di PS, I-PS/MMT/C₁₂, I-PS/MMT/C₁₆ e I-PS/MMT/C₁₈ alla velocità di riscaldamento di 10°C min⁻¹: A) in azoto; B) in aria

Le curve TG in ambiente ossidativo mostrano un andamento simile a quelle ottenute in azoto, anche se spostate verso temperature più basse (Figura 5.8 B).

Le temperature di decomposizione, rilevate in corrispondenza di una perdita del 5% in peso rispetto alla massa iniziale (T_{d5}), mostrano nei campioni nei quali è presente un surfactante imidazolico un incremento di circa 30°C in azoto rispetto al valore ottenuto per I-PS/MMT/ODTA, mentre mostrano un leggero decremento rispetto al microcomposito (circa 3°~8°C). Anche in aria è confermato il miglioramento della stabilità termica dei nanocompositi, anche se gli incrementi sono più lievi (Tabella 5.3).

Le cause di questo aumento in stabilità termica dei polimeri nanostrutturati con argille [113-114] non sono del tutto chiare poiché i vari polimeri hanno meccanismi di degradazione termica spesso specifici e non generalizzabili. In genere, esse possono ricondursi ad una combinazione di più fattori, tra cui la formazione di argilla carbonizzata che agisce come barriera al trasporto di massa ed isola il bulk del polimero dalla superficie dove si verifica la combustione [115-117]; la presenza di argilla che ostacola e quindi rallenta la diffusione di prodotti volatili di decomposizione

all'esterno [117] e inoltre una ridotta mobilità termica delle catene macromolecolari “confinare” negli spazi interlamellari [118].

Tabella 5.3 Temperature di decomposizione al 5% (T_{d5}) di perdita in peso determinate in azoto e in aria dei campioni.

Campione	Azoto	Aria
	T_{d5} (°C)	T_{d5} (°C)
PS	333	311
I-PS/MMTNa+	358	301
I-PS/MMT/ODTA	318	297
I-PS/MMT/C ₁₂	350	321
I-PS/MMT/C ₁₆	350	315
I-PS/MMT/C ₁₈	355	305

Continuando l'indagine, è stato determinato un altro parametro legato alla degradazione termica, esattamente la temperatura iniziale di decomposizione (T_i). I valori di T_i sono state ricavate dalle curve termogravimetriche, come intersezione tra la retta tangente al tratto di curva mostrato dal campione nell'intervallo 25 - 150°C e la tangente al tratto di curva relativo alla prima fase della degradazione. E' evidente che le condizioni sperimentali influenzano ampiamente la forma e la posizione della curva TG e i valori di T_i di ciascun campione risultano diversi alle varie velocità di scansione. Per semplicità sono stati presi in considerazione soltanto i valori a 10°C/min. E' stata scelta questa velocità di riscaldamento poiché è un valore medio tra quelli utilizzati nelle prove e sono stati riportati in Tabella 5.4, sia in atmosfera inerte che ossidativa.

I valori di T_i in azoto dei nanocompositi sono più alti di quello del PS, ma non sembrano dipendere dalla lunghezza della catena alchilica del surfactante. Una spiegazione di questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che l'argilla ostacola e quindi rallenta la diffusione di prodotti volatili di decomposizione verso l'esterno [119]. Nel caso di formazione di nanostrutture, la libera effusione è ancora più difficile.

Tabella 5.4 Temperature iniziali di decomposizione T_i del PS e dei nanocompositi determinati a 10°C min⁻¹.

Campione	Azoto	Aria
	T_i (K)	T_i (K)
PS	666	610
I-PS/MMT/C ₁₂	675	616
I-PS/MMT/C ₁₆	675	632
I-PS/MMT/C ₁₈	675	639

Anche in aria i valori di T_i dei nanocompositi sono più alti di quello del PS, ma sono più bassi di quelli corrispondenti in azoto: questo indica un differente meccanismo di degradazione, poiché la presenza di ossigeno rende più veloce il processo. A differenza dei dati in azoto, si osserva che le temperature iniziali di decomposizione aumentano con la lunghezza della catena alchilica del surfactante e quindi col crescere del grado d'essfoliazione. Si suppone che una migliore dispersione delle lamelle di argilla nella matrice polimerica possa ritardare la diffusione dell'ossigeno all'interno del sistema.

La stabilità termica dei polimeri è legata oltre che alla temperatura iniziale di degradazione, anche alla velocità di degradazione. I dati termoanalitici a diverse velocità di riscaldamento sono stati utilizzati per la determinazione di un parametro cinetico associato al processo di degradazione: l'energia apparente di attivazione di degradazione (E_a).

Il valore di E_a viene calcolato mediante il metodo di Kissinger [120], che utilizza la seguente equazione:

$$\ln (F / T_{\max}^2) = \ln(nRAW_m^{n-1} / E_a) - E_a / RT_{\max}$$

dove F è la velocità di riscaldamento, T_{\max} è la temperatura in cui si ha la massima velocità di perdita di peso, n è l'ordine di reazione apparente, R è la costante universale dei gas, A è un fattore preesponenziale e W_m è la massa del campione alla temperatura T_{\max} . Riportando graficamente $\ln (F / T_{\max}^2)$ in funzione di $1/T_{\max}$ si ottiene una retta, la cui pendenza corrisponde al valore di E_a .

Per quanto riguarda i valori di T_{\max} , utili per il calcolo dell'energia di attivazione di degradazione E_a , sono state considerate le medie delle temperature dei picchi delle curve termogravimetriche differenziali (DTG), sia in azoto che in aria (Tabelle 5.5 e 5.6).

Tabella 5.5 Temperatura alla massima velocità di perdita in peso (T_{\max}) durante la degradazione del PS e dei nanocompositi alle diverse velocità di riscaldamento (F) in atmosfera inerte.

Campione	PS	I-PS/MMT/C₁₂	I-PS/MMT/C₁₆	I-PS/MMT/C₁₈
$F/^\circ\text{C min}^{-1}$	T_{\max}/K	T_{\max}/K	T_{\max}/K	T_{\max}/K
5	681	696	700	705
10	693	709	714	712
20	706	721	723	724

Tabella 5.6 Temperatura alla massima velocità di perdita in peso (T_{max}) durante la degradazione del PS e dei nanocompositi alle diverse velocità di riscaldamento (F) in atmosfera ossidante.

Campione	PS	I-PS/MMT/C ₁₂	I-PS/MMT/C ₁₆	I-PS/MMT/C ₁₈
F/°C min ⁻¹	T_{max}/K	T_{max}/K	T_{max}/K	T_{max}/K
5	644	665	660	673
10	663	678	672	688
20	680	697	693	702

Table 5.7 Energie di attivazione apparenti di degradazione (E_a) di PS e dei nanocompositi sotto N₂ e in aria

Campione	Azoto	Aria
	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
PS	192±4	128±6
I-PS/MMT/C ₁₂	229±5	138±6
I-PS/MMT/C ₁₆	253±7	145±6
I-PS/MMT/C ₁₈	266±11	189±7

I valori di E_a , calcolati e riportati in Tabella 5.7, indicano che i nanocompositi hanno in atmosfera inerte una maggiore stabilità termica rispetto al polistirene. In più si osserva che l'energia di attivazione di degradazione aumenta in maniera lineare con il numero di atomi di carbonio della catena alchilica del surfactante (Figura 5.9).

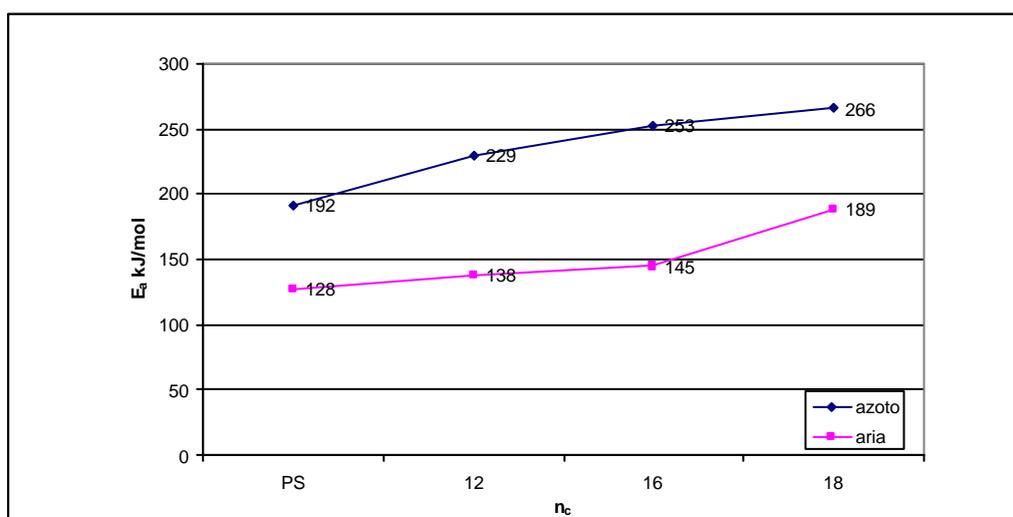


Figura 5.9 Energia apparente di attivazione di degradazione (E_a) di PS e dei nanocompositi in funzione del numero di atomi di carbonio della catena alchilica del surfactante (n_c): \blacklozenge in atmosfera inerte, \blacksquare in aria.

In ambiente ossidativo l'aumento di E_a è meno pronunciato (Tabella 5.7) ed è, anche in questo caso, funzione del numero degli atomi di carbonio della catena alchilica, ma l'andamento non è proprio lineare come osservato sotto flusso di azoto (Figura 5.9).

Una spiegazione di questo trend osservato per i valori di E_a potrebbe essere legato al grado d'esfoliazione che aumenta all'aumentare del numero di atomi di carbonio della catena alchilica del surfactante. Infatti, le strutture delaminate da una parte ostacolano la diffusione all'esterno dei prodotti volatili di decomposizione [121]; e dall'altra, in ambiente ossidativo ritardano il cammino dell'ossigeno all'interno del campione.

A questo punto sono stati preparati i films di questi nanocompositi, con uno spessore di 100 μ m, da sottoporre alla prova d'invecchiamento accelerato in uno Xenotest. L'esperimento è stato condotto per 500 ore e l'evoluzione del processo di fotodegradazione è stato seguito mediante registrazione di spettri nell'infrarosso. Prima dell'irradiazione sono stati registrati gli spettri FT-IR del polistirene e dei campioni.

Le bande di assorbimento caratteristiche del PS sono: la banda relativa alla vibrazione di bending fuori dal piano dei legami C-H dell'anello benzenico (695 cm^{-1}); bande di vibrazione dello scheletro dell'anello benzenico (1601 cm^{-1} e 1490 cm^{-1}); le bande armoniche e di combinazione a $1688\text{-}1941\text{ cm}^{-1}$ e le vibrazioni di stretching dei C-H aromatici a 3024 cm^{-1} [122]. Accanto a queste bande si osservano quelle dovute alla montmorillonite [123] e cioè la vibrazione di stretching di Si-O (zona tra 991 cm^{-1} e 1123 cm^{-1}) e la vibrazione di bending di Si-O (465 cm^{-1}) (Figura 5.10).

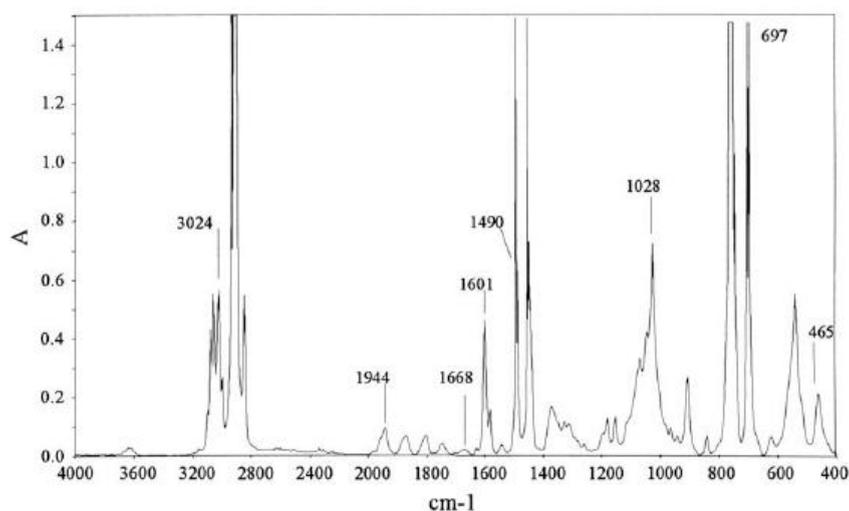


Figura 5.10 Spettro FT-IR di I-PS /MMT/C₁₈ 3% prima dell'esposizione

La Figura 5.11 rappresenta lo spettro FT-IR del polistirene al procedere dell'invecchiamento UV accelerato e mostra la formazione di bande dovute a gruppi ossidrilici ($3600\div3330\text{ cm}^{-1}$) e carbonilici ($1800\div1600\text{ cm}^{-1}$ e 1250 cm^{-1})[124].

Tra i prodotti di fotoossidazione si ottengono: chetoni del tipo CH_2COCH_2 (1724 cm^{-1}); chetoni aromatici CH_2COPh (1689 cm^{-1}); aldeide benzoica a 1703 cm^{-1} ; acidi benzoici, sia monomero che dimero (1731 cm^{-1} e 1698 cm^{-1} , rispettivamente); acidi carbossilici, monomero (1740 cm^{-1}) e dimero (1708 cm^{-1}); anidride benzoica (1724 cm^{-1} e una banda più debole a 1780 cm^{-1}). Gli assorbimenti a 1281 e 1266 cm^{-1} sono stati assegnati allo stretching del C-O degli acidi carbossilici [125] (Figura 5.12).

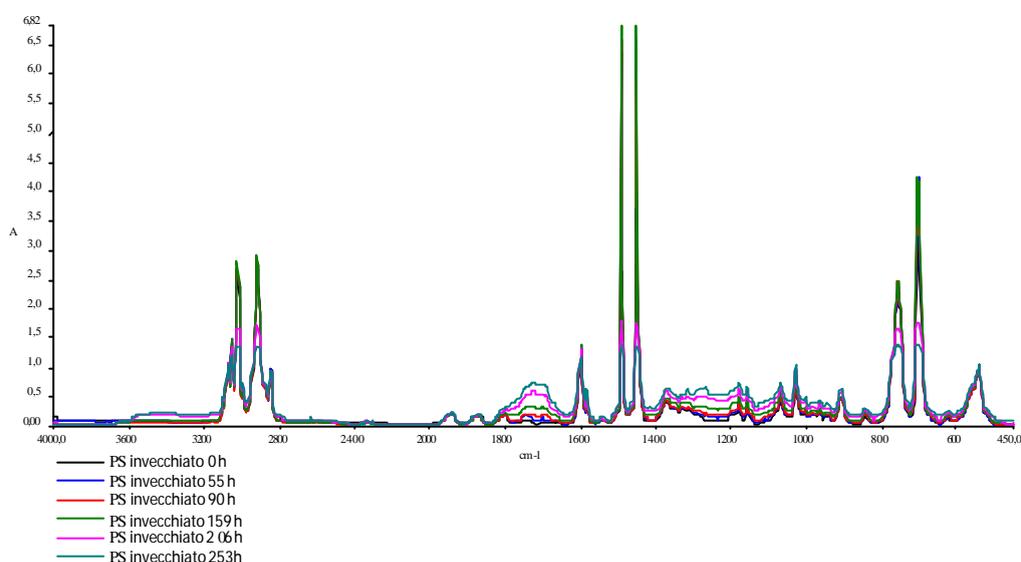


Figura 5.11 Spettro FT-IR del PS a diverse ore d'esposizione

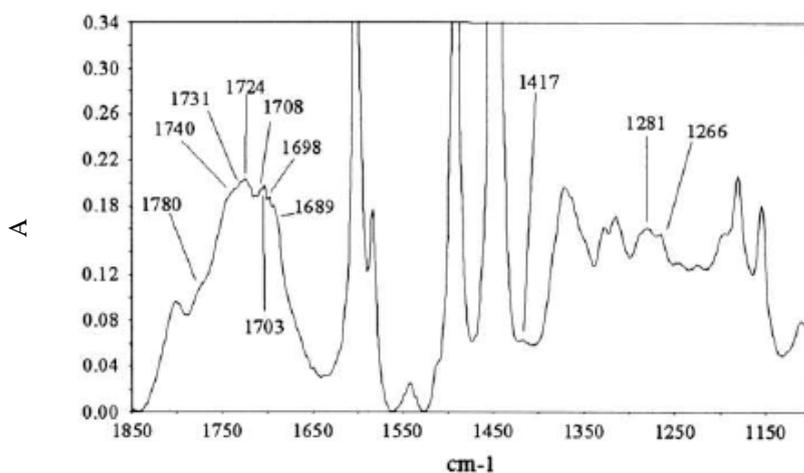


Figura 5.12 Regione allargata da 1850 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} dello spettro FT-IR del film di PS fotoossidato

Nella regione dei gruppi ossidrilici, i gruppi idroperossidi ? CH_2 ? $\text{C}(\text{OOH})$? Ph? CH_2 ? e legami O? H intermolecolari producono una larga banda centrata a 3440 cm^{-1} , mentre a 3540 cm^{-1} cade la vibrazione di O? H libero.

Confrontando gli spettri FT-IR del I-PS/MMT/ C_{18} e del PS, dopo 334 ore d'esposizione, è possibile notare che le bande della regione carbonilica e ossidrilica dei nanocompositi sono più intense, mentre la forma è pressoché simile a quella del polimero vergine (Figura 5.13).

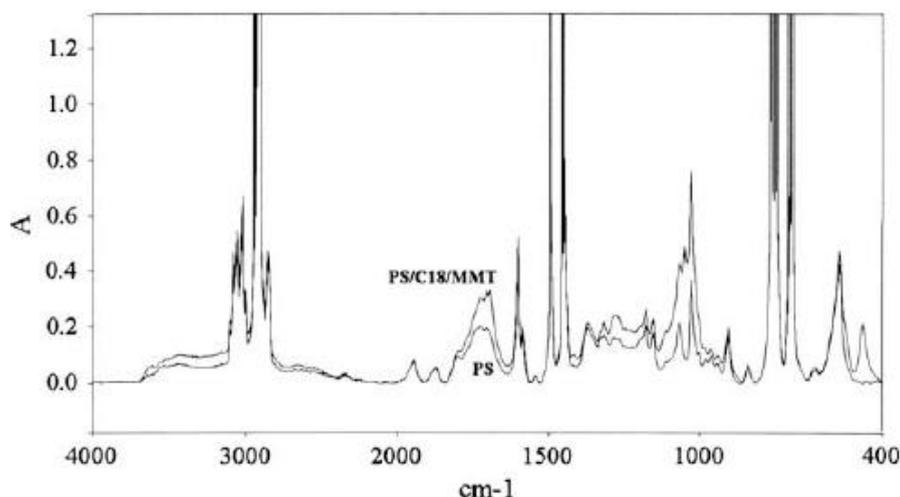


Figura 6.13 Spettro FT-IR di PS/MMT/ C_{18} 3% e di PS dopo 334 ore d'esposizione

Infatti, le bande associate all'acido benzoico monomero e dimero (1731 cm^{-1} e 1698 cm^{-1} , rispettivamente) e quelle relative all'aldeide benzoica a 1703 cm^{-1} e chetoni aromatici ? CH_2 ? CO ? Ph (1689 cm^{-1}) mostrano intensità maggiori se confrontate con quelle del polistirene. Anche le bande, i cui assorbimenti cadono a 1280 e 1266 cm^{-1} , assegnati allo stretching del C? O della forma monomeric e dimera degli acidi carbossilici sono più intense, lo stesso vale per la vibrazione di bending del gruppo OH degli acidi carbossilici (1417 cm^{-1}) (Figura 5.14)

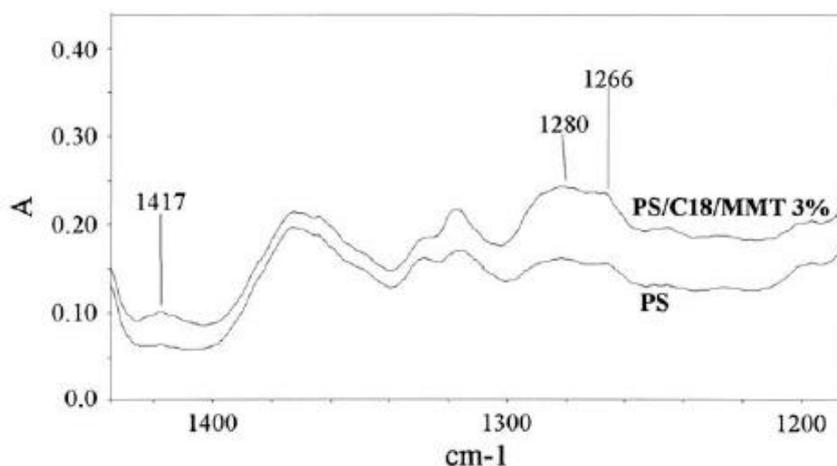


Figura 5.14 Spettro FT-IR di I-PS/MMT/ C_{18} 3% dopo 334 ore d'esposizione (C-O stretching e OH bending nella regione degli acidi carbossilici)

La velocità di fotoossidazione dei nanocompositi e del polistirene vergine è stata seguita misurando l'incremento dell'area della banda carbonilica in funzione del tempo di irradiazione (Figura 5.15).

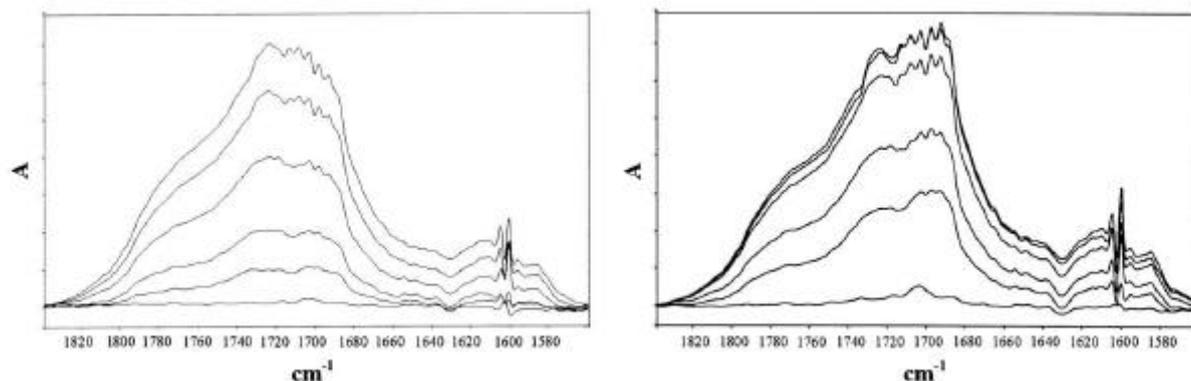


Figura 5.15 Evoluzione dello spettro FT-IR di PS (a sinistra) e di I-PS/MMT/C₁₈ 3% (a destra) a 21, 112, 201, 313, 403 e 500 ore d'esposizione

Osservando le curve cinetiche, ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica col tempo di esposizione, si evince che i campioni che presentano un più alto grado d'esfoliazione mostrano un periodo d'induzione più breve rispetto al polistirene il cui periodo d'induzione di 20 ore (Figura 5.16).

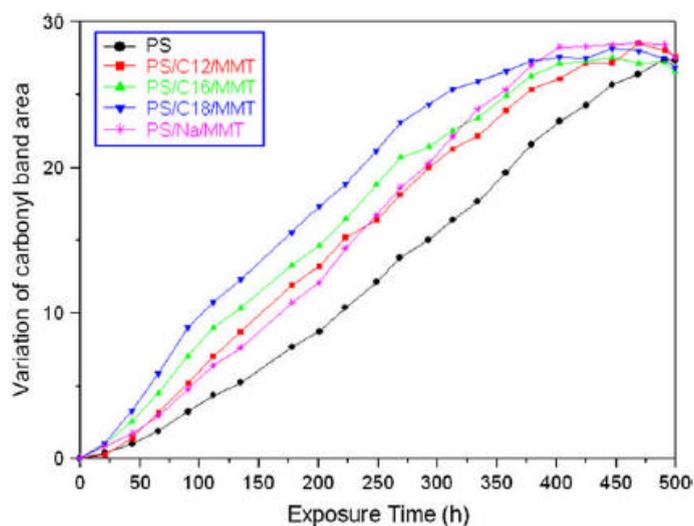


Figura 5.16 Curve cinetiche ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di PS, I-PS/MMT/C₁₂ 3%, I-PS/MMT/C₁₆ 3%, I-PS/MMT/C₁₈ 3%, I-PS/MMT/Na⁺ 3%

Tutti questi fenomeni indicano che la presenza del nanofiller influenza la degradazione del PS. Bisogna a questo punto sottolineare nuovamente che, a differenza di altri lavori riportati in letteratura, la preparazione di questa serie di campioni è stata effettuata in condizioni tali da eliminare alcuni fattori che potrebbero influenzare la degradazione della matrice polimerica. Infatti

L'aver preparato i campioni attraverso un processo polimerizzazione in situ, e non ad esempio per melt mixing a partire da matrici commerciali, ci ha consentito di avere a disposizione delle formulazioni nelle quali non sono presenti antiossidanti o additivi in genere che potrebbero modificare le cinetiche di degradazione. Inoltre i cationi imidazolici impiegati hanno una maggiore stabilità termica rispetto ai cationi alchilammonici.

Sebbene in letteratura sia riportato che la fotostabilità del catione imidazolico cresce con la lunghezza della catena alchilica, confrontando le curve cinetiche d'ossidazione si osserva invece che la velocità di fotoossidazione è proporzionale alla lunghezza della catena. Inoltre, paragonando I-PS/MMT/C₁₈ con I-PS/MMT/ODTA, entrambi con surfactanti con una catena C₁₈, si osserva che l'intercalato I-PS/MMT/ODTA si degrada più lentamente ed ha un periodo d'induzione più lungo. Quindi il surfactante influenza la fotoossidazione dei nostri nanocompositi, anche se non in maniera predominante, poiché anche il microcomposito si degrada più velocemente del polistirene (Figura 5.17).

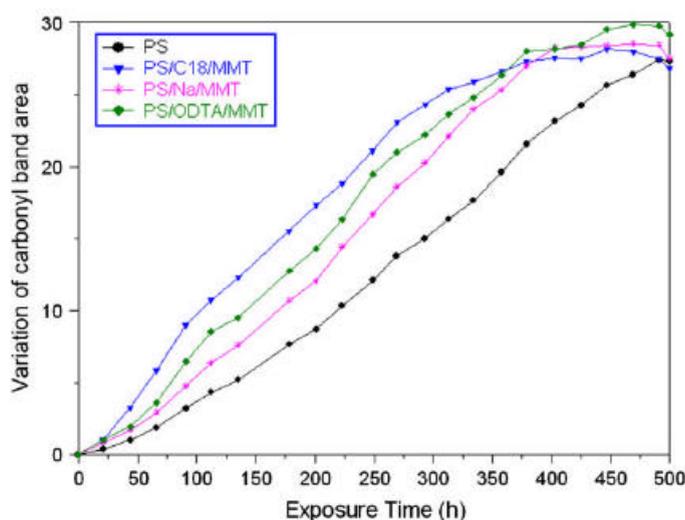


Figura 5.17 Curve cinetiche ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di PS, I-PS/MMT/C₁₈ 3%, I-PS/MMT/Na⁺ 3% e I-PS/MMT/ODTA 3%

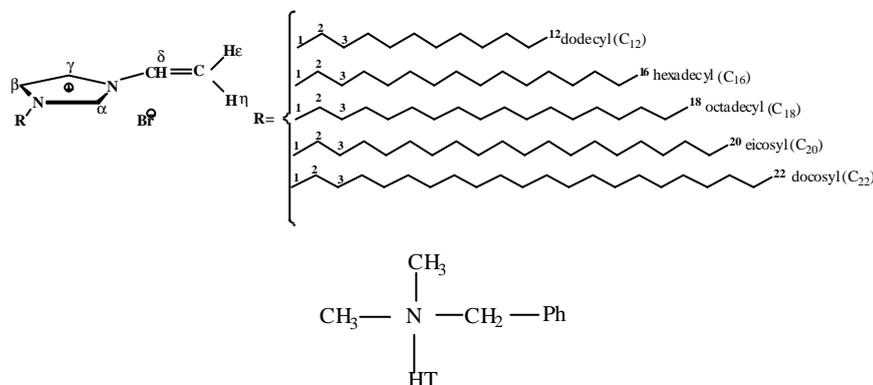
Quindi i risultati ottenuti mostrano che ci sono alcune correlazioni tra grado di esfoliazione e velocità di fotoossidazione dei nanocompositi. Infatti, il campione con il più alto grado di dispersione degli strati di silicato nella matrice polimerica I-PS/MMT/C₁₈ mostra il periodo d'induzione più corto e si degrada più velocemente rispetto agli altri meno esfoliati. Una spiegazione di questi risultati potrebbe essere che i siti catalitici presenti nel silicato possono, accettando un singolo elettrone dalla matrice polistirenica, originare radicali liberi nel polimero, che potrebbero accelerare il processo di fotodegradazione. Questo effetto è più evidente in una morfologia esfoliata in cui il

numero di siti attivi catalitici è più elevato e quindi maggiori sono le interazioni tra superficie dell'argilla e polimero.

Campioni della serie II

Al fine di meglio comprendere l'influenza dei vari contributi che determinano la ridotta stabilità alla fotoossidazione dei nanocompositi, sono stati quindi preparati dei campioni a matrice polistirenica contenenti il 2% in peso di montmorillonite modificata organicamente con cationi imidazolici o montmorillonite prodotta dalla Southern Clay (Cloisite 10A), modificata organicamente con un sale di ammonio quaternario (2MBHT: dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium) e 0,5% di AIBN (Schema 5.2).

A tal proposito abbiamo proceduto alla sintesi di due nuovi surfactanti imidazolici con lo scopo eventualmente di amplificare l'aumento della distanza basale tra le lamelle di montmorillonite modificata. Questi due nuovi surfactanti, recanti rispettivamente catene alifatiche a 20 e 22 atomi di carbonio legate ad uno degli atomi di azoto dell'anello imidazolico, sono stati ottenuti e caratterizzati secondo le procedure descritte nella parte sperimentale (Capitolo 5).



Schema 5.2 Strutture dei surfactanti C₁₂, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ e 2MBHT dove HT è Tallow idrogenato (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄)

Ulteriori informazioni sul grado di esfoliazione degli strati di argilla, sono state dedotte studiando questi campioni attraverso l'utilizzo di GPC, analisi reologica, analisi dinamico meccanica, invecchiamento accelerato in Xenotest ed FT-IR.

Analisi GPC

L'analisi GPC ha messo in evidenza che, con la polimerizzazione in situ, la presenza dell'argilla non modificata o modificata organicamente non determina una variazione apprezzabile dei pesi molecolari medi (Tabella 5.8).

A seguito del processo di fotodegradazione si osserva una diminuzione dei pesi molecolari medi. L'entità di tale diminuzione non sembra essere influenzata dalla presenza dell'argilla.

E' interessante comunque osservare che l'indice di polidispersità nei campioni vergini non differisce in maniera significativa tra i vari campioni, mentre dopo la fotodegradazione aumenta in misura molto minore nel caso del microcomposito e del nanocomposito ottenuto a partire dall'argilla modificata fornita dalla Southern Clay (II-PSMMTNa⁺ox e II-PSMMT10Aox) ed in maniera molto più pronunciata, e proporzionalmente alla lunghezza della catena alchilica presente nella struttura del surfactante, nei nanocompositi ottenuti con surfactanti imidazolici (Tabella 5.9).

Tabella 5.8 Pesi molecolari medi del PS, di II-PS/MMT/Na⁺ 2% e dei nanocompositi 2% e 0,5% di AIBN

Pesi molecolari medi							
Campione	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	Mw/Mn
PS	150981	135714	231190	350843	474707	215609	1.704
II-PS/MMT/Na ⁺	210117	161438	261311	384612	503123	244782	1.619
II-PS/MMT/C12	146145	135352	220954	338119	464592	206189	1.632
II-PS/MMT/C16	158345	153380	237060	350098	470130	222570	1.546
II-PS/MMT/C18	162539	157339	234904	341242	458146	221368	1.493
II-PS/MMT/C20	152693	147924	227340	331684	444056	213870	1.537
II-PS/MMT/C22	147667	127113	213022	321393	437716	198995	1.676
II-PS/MMT/10A	155425	156226	241968	351882	463557	227482	1.549

Tabella 5.9 Pesi molecolari medi del PS_{ox}, di II-PS/MMT/Na⁺ ox 2% e dei nanocompositi ossidati 2% e 0,5% di AIBN

Pesi molecolari medi							
Campione	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	Mw/Mn
PS-ox	87252	18165	65528	122137	171605	57854	3.607
II-PSMMTNa ⁺ ox	94422	34071	78388	124058	164398	71842	2.301
II-PSMMT/C12-ox	88282	22897	66249	117958	162971	59173	2.893
II-PSMMT/C16-ox	87945	15387	59328	113987	160167	51953	3.856
II-PSMMT/C18-ox	87420	23308	67254	121756	172776	59993	2.885
II-PSMMT/C20-ox	85548	16313	58892	111614	156981	51784	3.610
II-PSMMT/C22-ox	86914	15556	57864	109460	153815	50898	3.720
II-PSMMT10A-ox	109179	42435	105714	171640	232292	96424	2.491

Analisi dinamico-meccaniche (DMA)

Le analisi dinamico-meccaniche sono state condotte misurando la risposta dei nostri campioni all'applicazione di uno sforzo, che varia sinusoidalmente con frequenze di 1Hz o 10Hz, al variare della temperatura in un intervallo compreso tra 30° e 140°C.

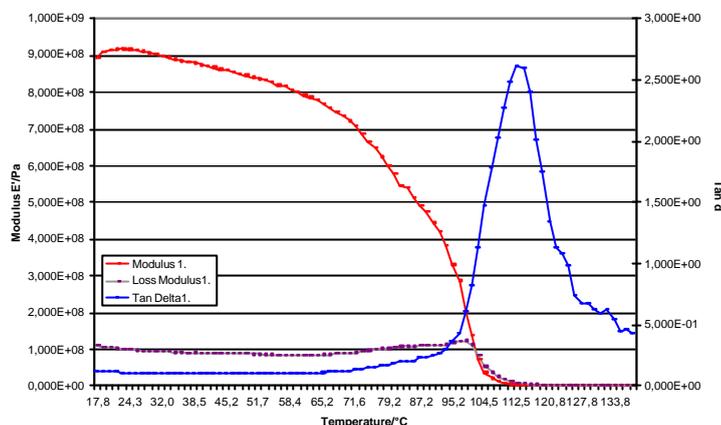


Figura 5.18 Spettro dinamico-meccanico del polistirene a 1Hz

I risultati vengono espressi mediante tre parametri: il modulo elastico di immagazzinamento (E'), che corrisponde alla risposta elastica alla deformazione, il modulo di perdita meccanica (E'') che corrisponde alla componente dissipativa della deformazione e il tand, pari al rapporto tra il modulo E''/E' , che permette di determinare le transizioni molecolari come la temperatura di transizione vetrosa. Il massimo del picco relativo alla curva tand/temperatura corrisponde alla T_g (Figura 5.18).

Nel caso dei campioni II-PSMMT/C₁₂, C₁₈, C₂₂ e del microcomposito abbiamo rilevato dei valori di E' più elevati rispetto a quello della matrice polistirenica (Tabella 5.10).

Tabella 5.10 Modulo elastico di immagazzinamento (E') registrati a frequenze di 1 Hz e a 10Hz per il PS ed i nanocompositi preparati con il 2% di argilla e 0.5 % di AIBN

Campione	Modulus 1Hz (50°C)	Modulus 10 Hz (50°C)
	(Pa)	(Pa)
PS	8,414E+08	8,607E+08
II-PSMMT Na ⁺	2,272E+09	2,373E+09
II-PSMMT/C ₁₂	5,018E+09	5,175E+09
II-PSMMT/C ₁₆	3,173E+08	3,288E+08
II-PSMMT/C ₁₈	5,806E+09	5,984E+09
II-PSMMT/C ₂₀	6,732E+08	6,953E+08
II-PSMMT/C ₂₂	1,040E+09	1,086E+09
II-PSMMT10A	6,515E+08	6,765E+08

Tale aumento di E potrebbe essere dovuto al grado d'intercalazione dell'argilla.

Per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa rilevata per questa via, i valori misurati ad 1 Hz cadono in un range che va da 107,7°C a 115,8°C. Si osserva che, i valori delle temperature di transizione vetrosa dei nano compositi, tranne che nel caso del II-PS/MMT/C₁₈ e del micro composito, sono leggermente più bassi rispetto a quello del puro PS ($T_g=112,6^\circ\text{C}$).

Il fatto di osservare valori più bassi di T_g rispetto alla matrice è probabilmente dovuto alle interazioni tra le catene alifatiche, presenti nel surfactante, ed il polistirene. Se tali interazioni sono molto numerose, a causa di un maggior contatto argilla/surfactante/matrice, potrebbero dar luogo ad una sorta di effetto plasticizzante.

Come prevedibile, nelle misure realizzate con la frequenza di 10Hz, la T_g si alza di circa 5 gradi centigradi per tutti i campioni. Aumentando la frequenza di prova, non si dà più il tempo sufficiente alle catene di muoversi e il materiale resta allo stato vetroso anche a temperature leggermente maggiori (Tabella 5.6).

Tabella 5.6 Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei campioni ricavata dalla curva di $\tan\delta$ a 1Hz e a 10Hz

Campione	T_g [$^\circ\text{C}$] 1Hz $\tan\delta$	T_g [$^\circ\text{C}$] 10Hz $\tan\delta$
PS	112,6	118,4
II-PSMMTNa ⁺	114,8	119,4
II-PSMMTC ₁₂	109,8	115,2
II-PSMMTC ₁₆	111,3	117
II-PSMMTC ₁₈	115,8	119,8
II-PSMMTC ₂₀	110,4	115,4
II-PSMMTC ₂₂	107,7	114,3
II-PSMMT10A	110	115,7

Analisi reologiche

Sono stati sottoposti ad analisi reologica i seguenti campioni PS, II-PS/MMT/C₁₂, II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂.

Analizzando lo spettro dinamico-meccanico dei campioni, si osserva sia per il polistirene che per i nanocompositi che le componenti elastiche e viscosse del modulo complesso hanno valori che testimoniano di un comportamento principalmente viscoso a basse frequenze ($G'' > G'$) ed

elastico ad alte frequenze ($G' > G''$), con delle frequenze caratteristiche alle quali si realizza un'inversione dell'andamento (frequenza di *cross-over*) (Figure 5.22, 5.23).

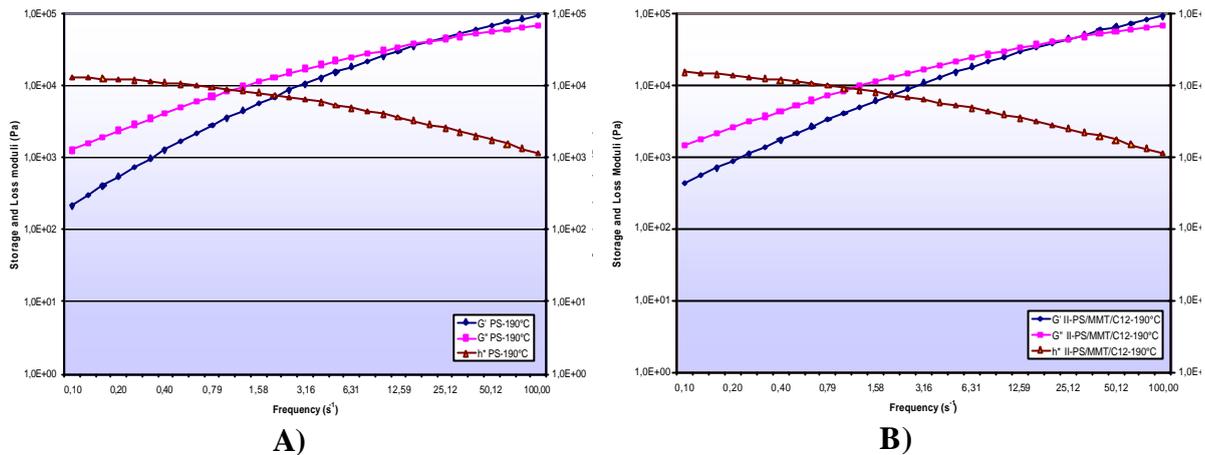


Figura 5.22 Componente elastica (G'), componente viscosa (G'') e viscosità complessa (η^*) a 190°C : A) polistirene; B) II-PS/MMT/ C_{12}

La spiegazione di tale andamento delle curve è legata a diversi fenomeni.

In primo luogo bisogna considerare che i polimeri allo stato fuso hanno una struttura costituita da lunghe catene aggrovigliate le une alle altre, tenute assieme da legami fisici, che in caso di deformazione lenta hanno il tempo di separarsi e di muoversi, dando luogo ad un comportamento principalmente viscoso; all'aumentare della frequenza le catene non hanno il tempo di riarrangiarsi e rimangono immobilizzate, originando un network tridimensionale con conseguente comportamento elastico. Naturalmente il peso molecolare medio ha un'influenza su questo comportamento. Infatti all'aumentare della lunghezza media delle catene polimeriche è prevedibile un aumento del numero degli aggrovigliamenti e quindi una conseguente diminuzione delle frequenze alle quali le catene rimangono immobilizzate.

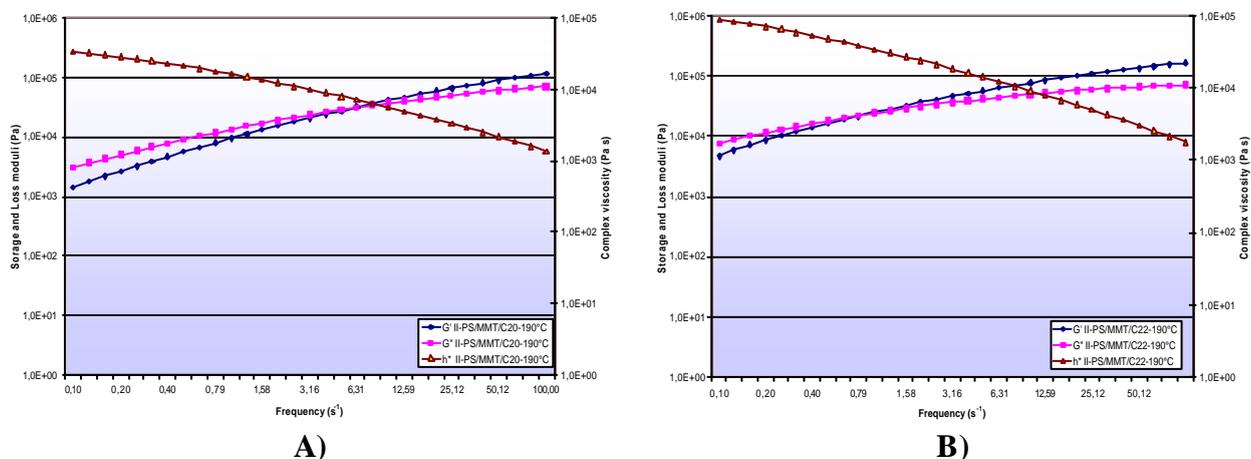


Figura 5.23 Componente elastica (G'), componente viscosa (G'') e viscosità complessa (η^*) a 190°C : A) II-PS/MMT/ C_{20} ; B) II-PS/MMT/ C_{22}

Inoltre il comportamento reologico di un polimero allo stato fuso dipende anche dalla temperatura alla quale viene eseguita la misura. Infatti, esaminando i dati sperimentali si evince che all'aumentare della temperatura i valori assoluti di G' e G'' diminuiscono, sebbene con velocità diverse. Naturalmente all'aumentare della temperatura il contributo viscoso (G'') prevale in misura mano a mano crescente su quello elastico (G') (Figure 5.24 e 5.25).

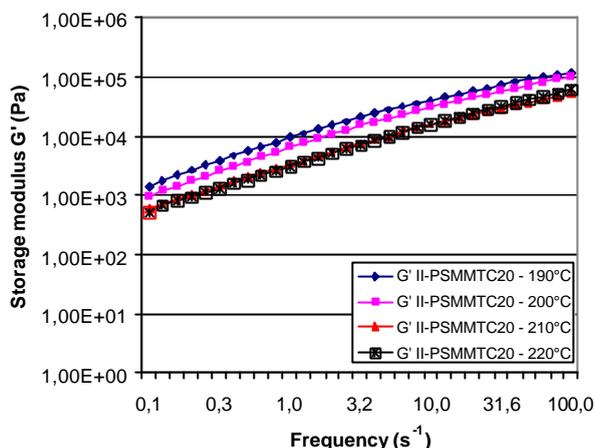


Figura 5.24 Dipendenza di G' dalla frequenza per il nanocomposito II-PS/MMT/C₂₀ a diverse temperature

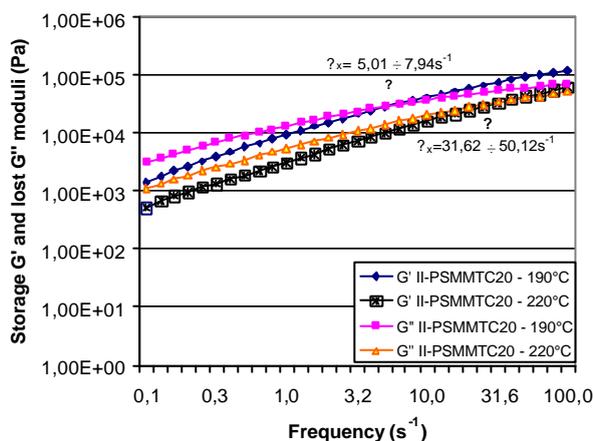


Figura 5.25 Curve G' e G'' del nanocomposito II-PS/MMT/C₂₀ a diverse temperature e le frequenze di *cross-over* (ω_x)

Tutto ciò porta ad uno spostamento della frequenza di *cross-over* a valori di frequenza più alti (Tabella 5.7).

Tabella 5.7 Frequenze di *cross-over* (ω_x) del PS e dei nanocompositi a diverse temperature (°C)

T (°C)	PS ω_x (s ⁻¹)	II-PS/MMT/C ₁₂ ω_x (s ⁻¹)	II-PS/MMT/C ₂₀ ω_x (s ⁻¹)	II-PS/MMT/C ₂₂ ω_x (s ⁻¹)
170	0,63	2,51		0,2
180	2,51	7,94		0,4
190	20	25	6,3	1
200	39,8	50	12,59	2
210	100	79,4	15,85	7,94
220	100	79,4	39,8	15,85
230		63	50,11	31,6
240			63,09	79,4

Questo comportamento è dovuto al fatto che ad alte temperature i moti microbrowniani degli elementi discreti delle catene macromolecolari sono più favoriti, ciò implica maggiori deformabilità macroscopiche e la componente elastica prevale a frequenze sempre più alte.

Nel caso dei nostri nanocompositi i risultati dell'analisi reologica vanno interpretati tenendo conto che nel sistema sono adesso presenti delle cariche, disperse in maniera più o meno efficiente nella matrice, che determinano una variazione delle caratteristiche. In particolare i polimeri nanocaricati mostrano valori della componente elastica più elevati rispetto al polistirene, anche se ad alte frequenze tendono a valori simili, indipendentemente dall'aggiunta di argilla. Questo suggerisce che ad alte frequenze i modi di rilassamento delle catene non sono modificati dalla presenza degli strati di argilla.

A 170°C e a 180°C il PS ha valori più alti del II-PS/MMT/C₁₂ (Figure 5.24); mentre a 190°C e a 200°C le due curve tendono a sovrapporsi (Figure 6.25). A 210°C e a 220°C si osserva un andamento opposto a quello evidenziato nelle prove a temperature più basse e cioè i valori a basse frequenze di G' di II-PS/MMT/C₁₂ sono più alti di quelli del PS, per poi coincidere a frequenze maggiori (circa 16 rad/s) (Figure 5.26).

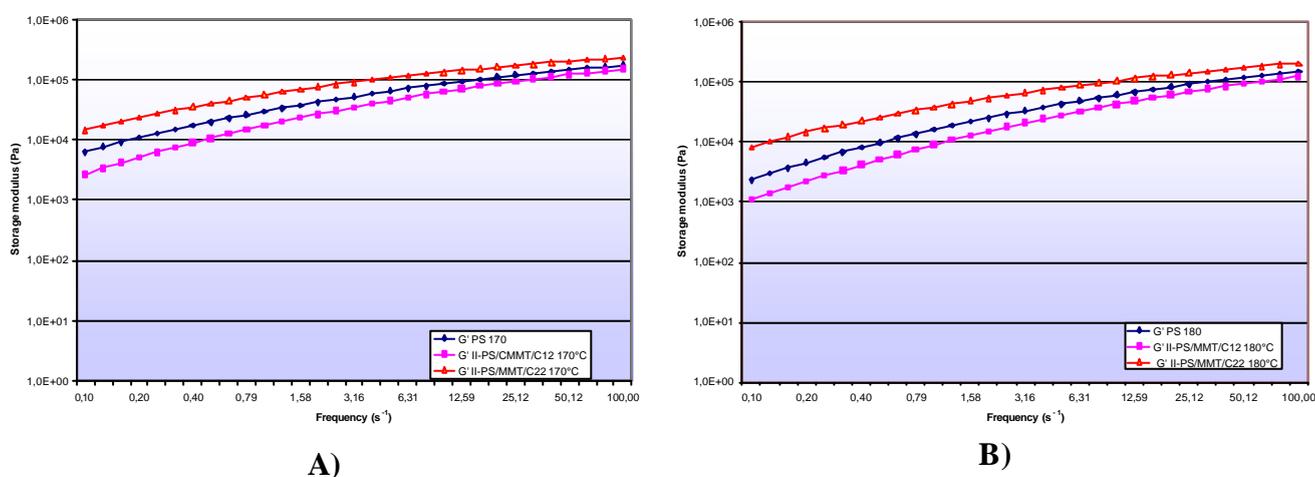


Figura 5.24 Componente elastica (G') vs frequenza di PS, II-PS/MMT/C₁₂ e II-PS/MMT/C₂₂: A) a 170°C; B) a 180°C

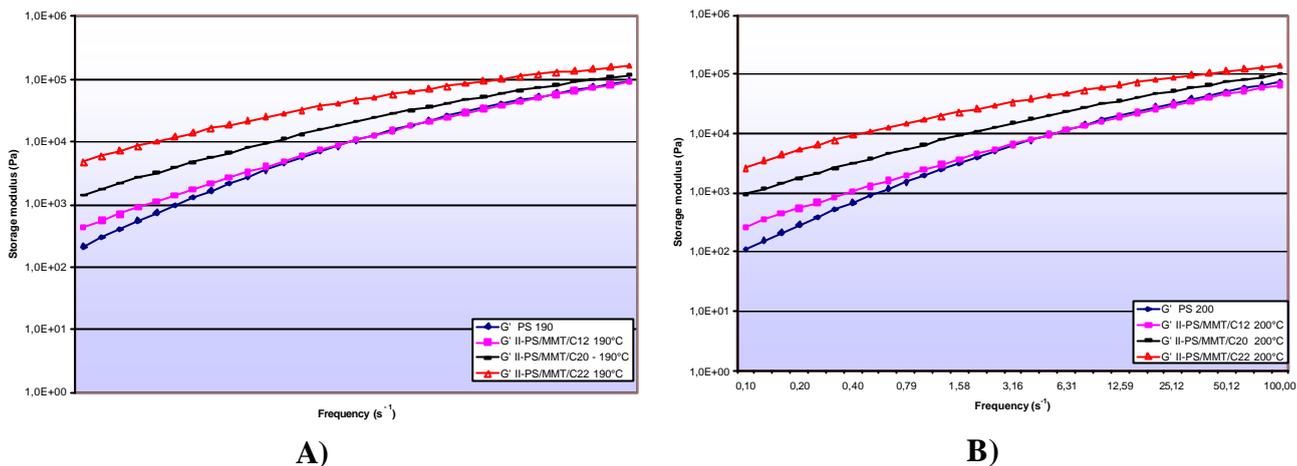


Figura 5.25 Componente elastica (G') vs frequenza di PS, II-PS/MMT/C₁₂, II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂: A) a 190°C; B) a 200°C

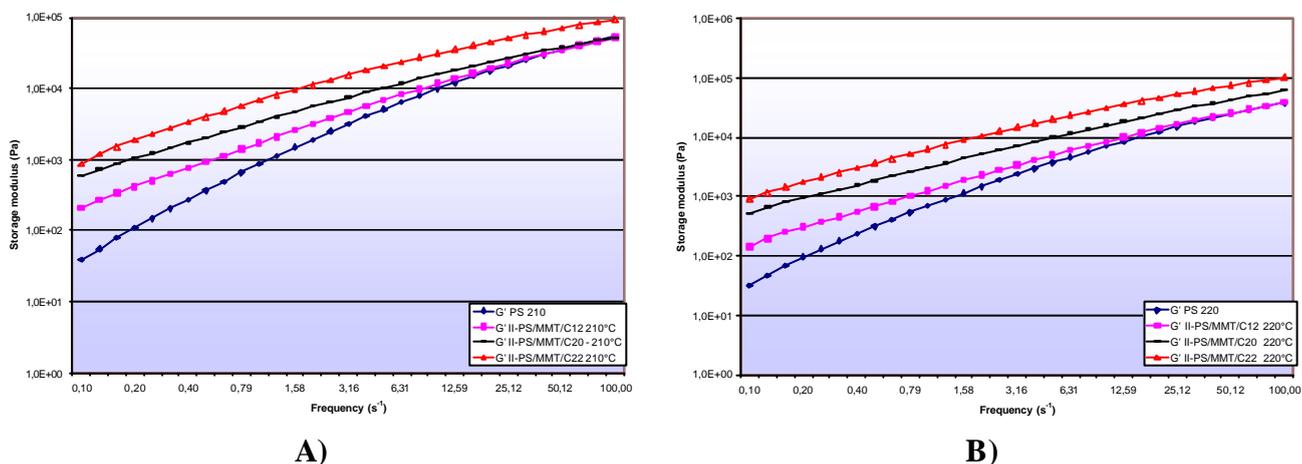


Figura 5.26 Componente elastica (G') vs frequenza di PS, II-PS/MMT/C₁₂, II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂: A) a 210°C; B) 220°C

Nel caso dei campioni II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂ in tutto l'arco delle temperature utilizzate si osserva invece un valore della componente elastica sempre più alto rispetto a quello del PS vergine.

Poiché le analisi GPC hanno rilevato una scarsa variazione del peso molecolare tra un campione e l'altro, l'influenza del peso molecolare sui valori assunti da G' e G'' e sulle frequenze di *cross-over* non può essere presa in considerazione per spiegare la loro posizione relativa.

E' noto che la risposta reologica di un nanocomposito dipende dal numero di particelle di silicato per unità di volume all'interno della matrice e dal numero di strati di argilla per particella di argilla.

La differenza tra i vari campioni risiede nella diversa lunghezza della catena del surfactante utilizzato per modificare l'argilla. Quindi si può ipotizzare che l'aumento della lunghezza della catena nel surfactante favorisca la separazione degli strati di argilla, ciò comporta una migliore dispersione delle lamelle del silicato nella matrice e di conseguenza un incremento dell'aspect ratio.

Se guardiamo ai valori di G' per i vari campioni, possiamo dedurre che il campione II-PS/MMT/C₁₂, per il quale abbiamo registrato a basse frequenze valori più bassi rispetto a quelli del polistirene, in partenza ha una struttura prevalentemente intercalata. All'aumentare della temperatura, alla quale è stata registrata l'analisi, la mobilità delle catene di PS cresce e porta all'aumento del grado di esfoliazione dell'argilla. Infatti nelle analisi reologiche registrate a temperature superiori a 200°C la componente elastica del modulo (G') supera quella del PS vergine, e la frequenza di *cross-over* è minore di quella del polistirene (Tabella 5.7). Nel caso dei campioni II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂, per i quali G' è sempre più elevato rispetto al valore del PS vergine, e la frequenza di *cross-over* è sempre minore, si può ipotizzare un crescente grado di esfoliazione delle lamelle di argilla che rendono meno agevole la mobilità delle catene polimeriche. In questo senso il campione II-PS/MMT/C₂₂ sembra avere il maggior grado di esfoliazione.

Questa ipotesi trova conferma anche nella analisi di un'altra grandezza misurata in queste prove: la viscosità complessa. In generale per tutti i campioni si è osservato che, a temperatura costante, essa tende a diminuire con l'aumento della frequenza (Figura 5.27).

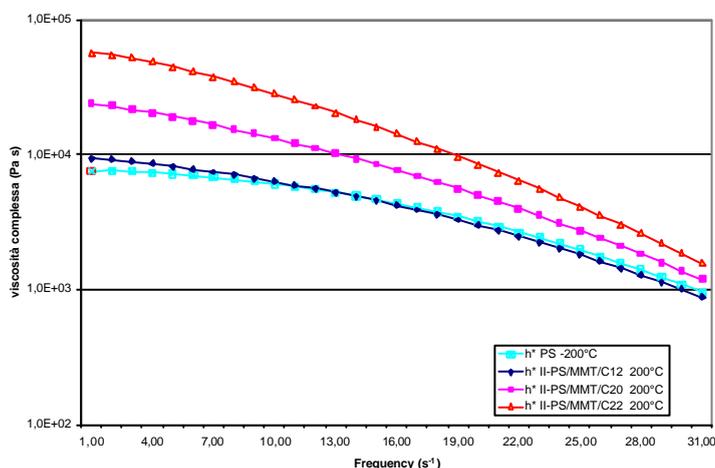


Figura 5.27 Viscosità complessa (η^*) di PS, II-PS/MMT/C₁₂, II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂ a 200°C

Inoltre, come è logico, per uno stesso campione l'aumento della temperatura determina una diminuzione dei valori di viscosità e, nel range di temperatura che va da 200°C a 230°C, a basse frequenze si registra un andamento monotono (costanza del valore di viscosità complessa) (Figura 5.35).

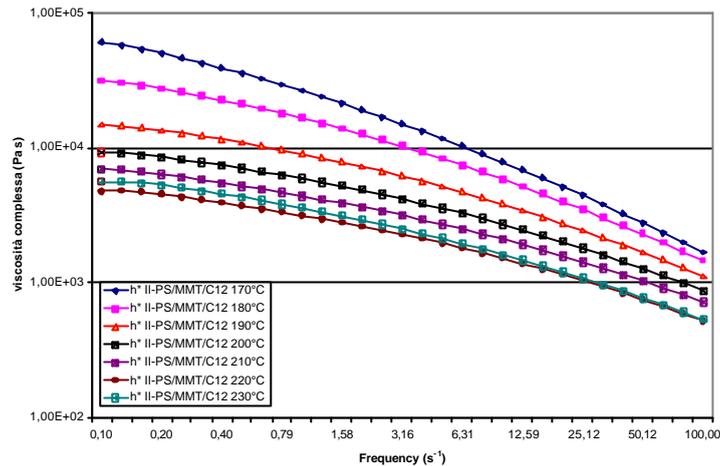


Figura 5.35 Viscosità complessa (η^*) di II-PS/MMT/C₁₂ a diverse temperature (°C)

Ricordiamo inoltre che la viscosità di un polimero caricato ha un comportamento che ricorda quello del polimero vergine nella zona di alta frequenza mentre assume tutt'altro aspetto nella zona di bassa frequenza e che ha una dipendenza, oltre che dalla concentrazione, dalla dimensione, dalla forma della carica e anche dalla risposta reologica del fluido matrice.

Da quanto sopra esposto osserviamo che i valori assoluti della viscosità complessa sono più elevati nei campioni II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂, e in special modo nella regione delle basse frequenze, e questo risultato conferma il miglior grado di esfoliazione che le lamelle di argilla hanno in questi campioni.

Invecchiamento UV accelerato

A questo punto sono stati preparati i films di questi nanocompositi con uno spessore di 100µm da sottoporre alla prova d'invecchiamento accelerato in uno Xenotest. L'esperimento è stato condotto per 400 ore e l'evoluzione del processo di fotodegradazione è stato seguito mediante registrazione di spettri nell'infrarosso.

Come già è noto, al procedere dell'invecchiamento UV accelerato si osserva la formazione di bande dovute ai gruppi ossidrilici ($3600\div3330\text{ cm}^{-1}$) e ai gruppi carbonilici ($1800\div1600\text{ cm}^{-1}$ e 1250 cm^{-1})[124].

Le curve cinetiche, ottenute dalla variazione dell'area della banda carbonilica col tempo di esposizione, mettono in evidenza che la velocità di fotoossidazione aumenta all'aumentare della lunghezza della catena alchilica presente nella struttura del surfactante.

Le prove reologiche ci avevano portato alla conclusione che, i campioni II-PS/MMT/C₂₀ e II-PS/MMT/C₂₂ mostravano valori di G' più elevati rispetto al valore del PS vergine, e una

frequenza di *cross-over* minore, perché la ridotta mobilità delle catene polimeriche era determinata dal crescente grado di esfoliazione delle lamelle di argilla.

I risultati delle prove di fotodegradazione accelerata confermano le correlazioni tra grado di esfoliazione e velocità di fotossidazione dei nanocompositi (Figura 5.36).

Infatti i campioni che hanno il più alto grado di dispersione degli strati di silicato nella matrice polimerica cioè il II-PS/MMT/C₂₀ e il II-PS/MMT/C₂₂ si degradano più velocemente rispetto al II-PS/MMT/C₁₂.

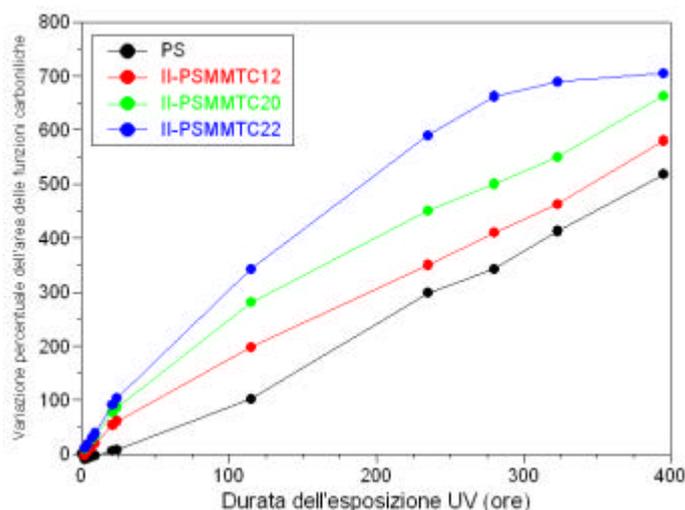


Figura 5.36 Curve cinetiche ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di PS, II-PS/MMT/C₁₂ 2%, II-PS/MMT/C₂₀ 2%, II-PS/MMT/C₂₂ 2%

Per quanto riguarda il campione II-PS/MMT/C₁₂, la sua curva cinetica si discosta poco da quella del PS e questo fa supporre che ci sia una struttura prevalentemente intercalata, come già evidenziato nei risultati dell'analisi reologica.

CAMPIONI DELLA SERIE III

Dall'analisi dei risultati delle due serie precedenti risulta che l'argilla gioca un ruolo nel determinare la maggiore fotodegradabilità dei nanocompositi. L'aumento della fotodegradabilità è stato collegato al grado di esfoliazione presente. All'aumentare del grado di esfoliazione aumentano le interazioni polimero/lamelle di argilla, ma allo stesso tempo possiamo supporre che ci sia un aumento di interazioni tra le catene polimeriche e le molecole del surfactante. Si può quindi ipotizzare, e del resto è quello che alcuni autori propongono, che anche la presenza del surfactante determini un aumento della suscettibilità dei nanocompositi alla fotodegradazione.

Per questa ragione abbiamo deciso di preparare e studiare campioni con i quali studiare l'effetto della presenza dei surfactanti sulla fotodegradazione della matrice polistirenica. A tal proposito i campioni di questa serie sono stati sintetizzati nelle condizioni utilizzate nella preparazione dei nanocompositi, ma in presenza dei soli surfactanti.

I campioni preparati sono costituiti da copolimeri PS-surfactante imidazolico, (campioni III-PS/C₁₆, III-PS/C₁₈, III-PS/C₂₀ e III-PS/C₂₂) e miscele PS-surfactante alchilammionico (campione III-PS/ODTA). Inoltre per valutare l'effetto dei gruppi silanolicci presenti sulla superficie della nanoparticelle è stato preparata una miscela di PS con nanosilice (III-PS/SiO₂)

I campioni sono stati realizzati per polimerizzazione radicalica dello stirene in presenza dell'1% mol/mol di surfactante (imidazolico o alchilammionico), e nel caso della miscela III-PS/SiO₂, in presenza del 2% in peso di nanosilice. Le polimerizzazioni sono state realizzate utilizzando una quantità di fotoiniziatore (AIBN) pari all'1%.

L'utilizzo di una maggior concentrazione di AIBN nei campioni di questa serie è motivato dal voler ottenere pesi molecolari medi inferiori rispetto ai campioni della serie precedente, al fine di amplificare i fenomeni di degradazione e poter meglio discriminare gli effetti della presenza del surfactante.

Dai dati termogravimetrici sono stati ricavati i valori della temperatura iniziale di decomposizione (T_i), in ambiente inerte e in quello ossidante (Tabella 5.8).

Tabella 5.8 Temperature iniziali di decomposizione T_i del PS e dei copolimeri determinati a 10°C min⁻¹.

Campione	Azoto	Aria
	T _i (K)	T _i (K)
III-PS	350	386
III-PS/C ₁₆	367	377
III-PS/C ₁₈	366	382
III-PS/C ₂₀	371	378
III-PS/C ₂₂	366	379
III-PS/ODTA	391	338
III-PS/SiO ₂	388	328

Si osserva che i valori di T_i dei campioni in azoto sono più alti (16~21K) di quello del PS, mentre in aria risultano leggermente più bassi. La spiegazione di questo risultato sta nel diverso meccanismo: in aria la presenza dell'ossigeno modifica il processo di degradazione termica che comincia a temperature inferiori. Inoltre i valori di T_i dei copolimeri risultano molto più bassi di quelli dei corrispondenti nanocompositi della serie I (circa 260÷310K). Ciò si verifica perché in questi campioni in cui non è contenuta argilla, la diffusione di prodotti volatili di decomposizione

all'esterno non è ostacolata e quindi rallentata; non c'è l'effetto dell'argilla carbonizzata che agisce come barriera al trasporto di massa isolando il bulk del polimero dalla superficie dove si verifica la combustione, come invece era stato descritto per i nanocompositi della serie I

Per quanto riguarda i valori di T_{max} , utili per il calcolo dell'energia di attivazione di degradazione E_a , sono state considerate le medie delle temperature dei picchi delle curve termogravimetriche differenziali (DTG), sia in azoto che in aria (Tabelle 5.9 e 5.10).

Tabella 5.9 Temperature di massima perdita di massa (T_{max}) per la degradazione del PS e dei campioni alle varie velocità di riscaldamento in atmosfera inerte.

Campione (F/°C min ⁻¹)	III-PS T_{max}/K	III-PS/C ₁₆ T_{max}/K	III-PS/C ₁₈ T_{max}/K	III-PS/C ₂₀ T_{max}/K	III-PS/C ₂₂ T_{max}/K	III-PS/ODTA T_{max}/K	III-PS/SiO ₂ T_{max}/K
5	681,5	677,15	675,15	680,15	680,15	680,15	680,15
10	694,15	688,15	686,15	691,15	691,15	691,15	691,15
20	704,15	702,15	699,15	702,15	702,15	704,15	704,15

Tabella 5.10 Temperature di massima perdita di massa (T_{max}) per la degradazione del PS e dei campioni alle varie velocità di riscaldamento in atmosfera ossidante.

Campione (F/°C min ⁻¹)	III-PS T_{max}/K	III-PS/C ₁₆ T_{max}/K	III-PS/C ₁₈ T_{max}/K	III-PS/C ₂₀ T_{max}/K	III-PS/C ₂₂ T_{max}/K	III-PS/ODTA T_{max}/K	III-PS/SiO ₂ T_{max}/K
5	647,9	661,15	660,65	655,15	660,65	654,15	642,65
10	664,15	675,15	675,15	678,15	675,15	662,15	659,15
20	683,15	694,15	691,15	694,15	691,15	688,15	675,15

Le energie di attivazione media (E_a) per i vari campioni in atmosfera inerte e in aria, sono state calcolate mediante l'equazione di Kissinger e riportate in Tabella 5.11.

Analizzando i risultati ottenuti in atmosfera di azoto, si osserva che tutte le miscele, ad eccezione della III-PS/C₁₆, presentano dei valori di E_a più elevati rispetto a quelli del PS. Tra le miscele quelle che presentano i valori più elevati sono III-PS/C₂₀ e III-PS/C₂₂. Questo ci ha fatto concludere che la presenza dei surfactanti aumenta la stabilità termica del sistema in atmosfera inerte.

Tabella 5.11 Energie apparenti di attivazione di degradazione (E_a) di PS e dei copolimeri in azoto e in aria.

Campione	Azoto	Aria
	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
III-PS	205,92	126,3
III-PS/C ₁₆	205,45	148,17
III-PS/C ₁₈	214,36	160,82
III-PS/C ₂₀	239,07	156,38
III-PS/C ₂₂	239,06	160,88
III-PS/SiO ₂	218,49	142,68
III-PS/ODTA	218,49	128,88

Confrontando i dati ottenuti in aria, i nostri copolimeri PS-surfactante imidazolico mostrano valori di E_a notevolmente più alti rispetto a quello della matrice polistirenica. La presenza del surfactante alchilammonico non produce che un leggero aumento di E_a . Da questo risultato trova quindi conferma che in ambiente ossidativo i cationi imidazolici hanno una più alta stabilità termoossidativa, rispetto ai cationi alchiammonici.

I dati di E_a ottenuti in aria sono comunque inferiori rispetto ai dati corrispondenti registrati in ambiente inerte a testimonianza del differente meccanismo di degradazione.

Da notare inoltre che i valori di E_a aumentano, in entrambi gli ambienti, in funzione del numero di atomi di carbonio della catena alchilica del surfactante.

Invecchiamento UV accelerato

I films di questi copolimeri, con uno spessore di 50 μ m, sono stati sottoposti alla prova d'invecchiamento accelerato nello Xenotest. L'esperimento è stato condotto per 250 ore e l'evoluzione del processo di fotodegradazione è stato seguito mediante registrazione di spettri nell'infrarosso. L'andamento della fotodegradazione è stato seguito confrontando l'evoluzione dell'area della banda relativa alle funzioni carboniliche registrata nei campioni prima dell'esposizione in funzione della durata dell'invecchiamento.

Gli spettri FT-IR mostrano come il processo comporti delle modifiche nell'intensità delle bande che cadono nella regione dei gruppi ossidrilici (3600÷3330 cm^{-1}) e dei gruppi carbonilici (1800÷1600 cm^{-1} e intorno a 1250 cm^{-1}) (Figura 5.37).

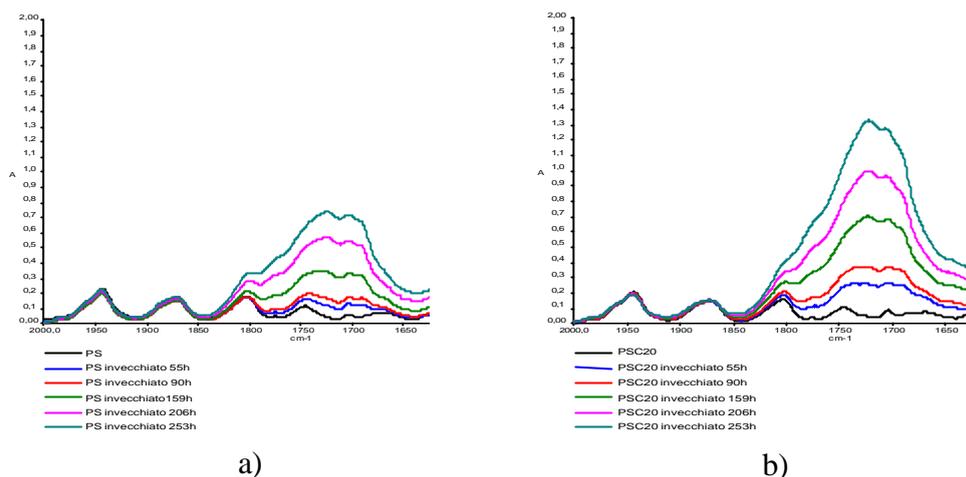


Figura 5.37 Evoluzione dello spettro FT-IR di III-PS (a), e del III-PSC₂₀ (b) durante la fotoesposizione UV

Confrontando le curve cinetiche (Figura 5.38) dei vari campioni con quelle della matrice polistirenica, è possibile notare che i copolimeri mostrano una cinetica di degradazione più veloce di quella degli altri sistemi. Tale velocità è indipendente dalla lunghezza della catena alchilica presente nella struttura del catione.

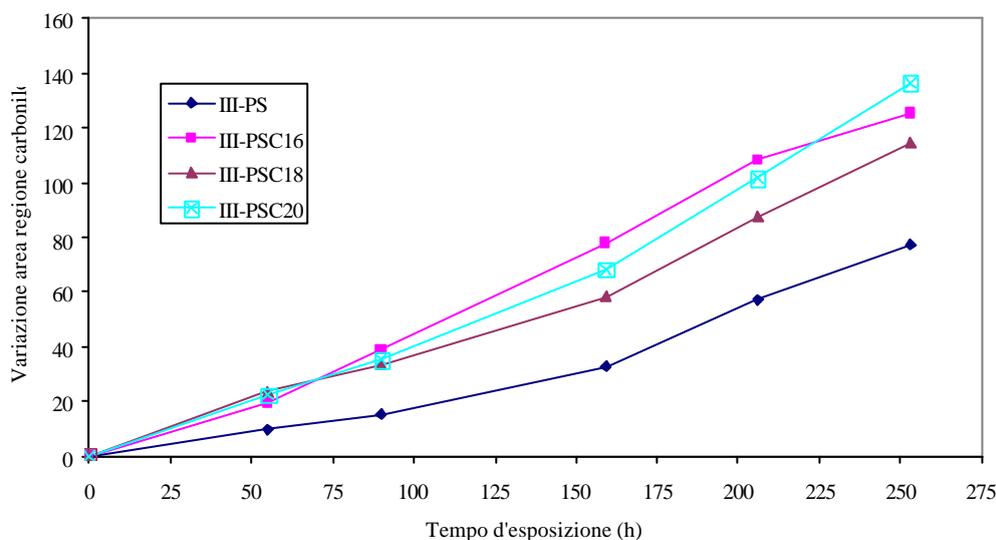


Figura 5.38 Curve cinetiche ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di III-PS, dei copolimeri (1% mol/mol di surfactante e 1% di AIBN)

I risultati di questo studio ci portano a trarre le seguenti considerazioni:

- L'analisi termogravimetrica conferma che i surfactanti alchilimidazolici determinano una maggiore stabilità termica rispetto ai surfactanti alchilammonici;
- L'aumento della stabilità termica sembra essere collegato alla lunghezza della catena alchilica presente nella struttura del surfactante;

CAMPIONI DELLA SERIE IV

Invecchiamento UV accelerato

Il polistirene, i copolimeri e le miscele sono stati di nuovo sintetizzati impiegando lo 0,5% di AIBN, poiché, come è noto, la percentuale dell'iniziatore influenza la lunghezza delle catene polimeriche durante il processo di polimerizzazione e quindi il peso molecolare. Questa previsione è stata confermata determinando i valori di viscosità delle soluzioni diluite in cloroformio (0,5 g/dL) a 30°C in un viscosimetro di Ostwald. I risultati hanno mostrato che nei campioni preparati utilizzando una quantità di fotoiniziatore (AIBN) pari all'1% in peso le viscosità inerenti sono comprese tra 1,20-1,25 dL/g a cui corrispondono dei valori di peso molecolare medio viscosimetrico, calcolati con la formula di Mark Houwink ($a = 0,794$; $K = 4,9 \cdot 10^{-5}$ dL/g) compresi tra 337.000 g/mol e 355.000 g/mol. Per i campioni sintetizzati in presenza dello 0,5% in peso di AIBN i valori di viscosità inerente erano compresi tra 1.37 e 1.40 dL/g a cui corrispondono dei valori di peso molecolare medio viscosimetrico compresi tra 398.000 g/mol e 409.000 g/mol. La presenza nella miscela di reazione dei surfactanti non ha comportato variazioni significative del peso molecolare del polimero ottenuto-

I campioni sono stati fotoossidati e i dati relativi alla variazione dell'area della banda carbonilica col tempo di esposizione sono stati elaborati per ricavarne le curve cinetiche (Figura 5.39).

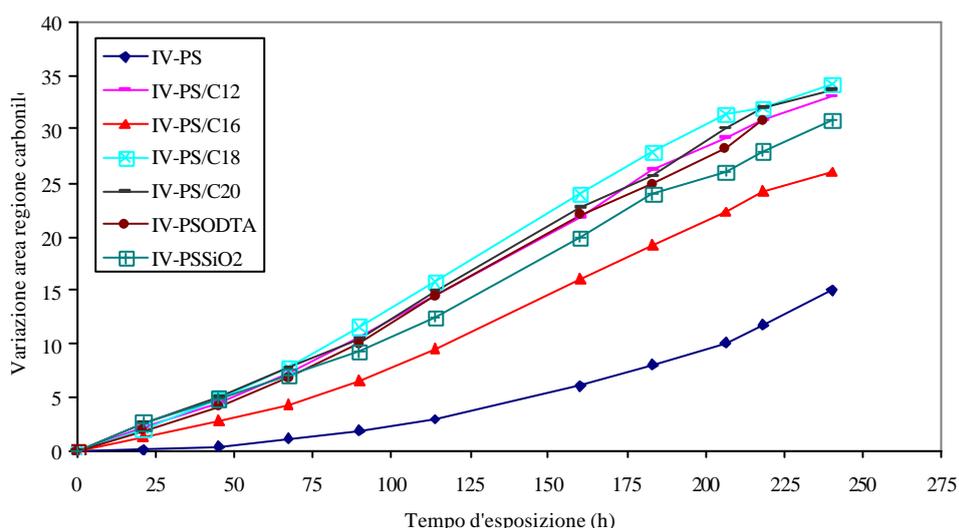


Figura 5.39 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione del IV-PS, dei copolimeri e delle miscele all' 1% mol/mol di catione e SiO₂ e con 0.5% di AIBN

Prima di tutto si nota che la curva relativa al IV-PS ha una pendenza minore rispetto a quella del corrispondente polimero III-PS. Questo risultato è da mettere in relazione col diverso peso molecolare medio del polimero. Il maggior peso molecolare dei campioni di questa serie determina una minore velocità di degradazione e una più netta rilevazione del periodo d'induzione (nel campione IV-PS è di circa 40 ore).

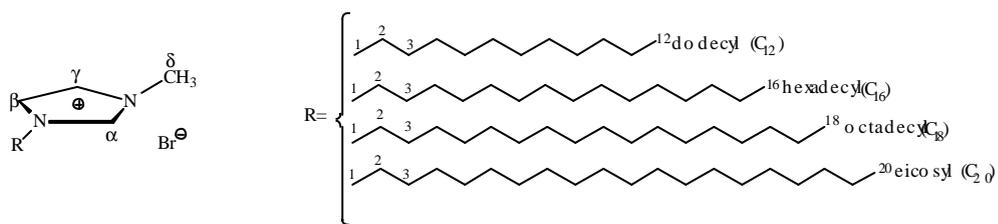
Anche icopolimeri IV-PS/C₁₂, IV-PS/C₁₆, IV-PS/C₁₈ e IV-PS/C₂₀ possiedono una velocità di fotodegradazione più bassa rispetto a quelli preparati con l'1% di AIBN. In ogni caso le loro curve cinetiche hanno una pendenza che è indipendente dalla lunghezza della catena alchilica, con l'eccezione del campione IV-PS/C₁₆.

Nel caso delle miscele IV-PS/SiO₂ e di IV-PS/ODTA le curve cinetiche di degradazione mostrano che anche la presenza nella miscela della nanosilice o dell'ODTA determina una destabilizzazione della matrice polimerica. Nel caso della nanosilice la causa di questo fenomeno può essere attribuita ai gruppi silanolici che, come riportato in letteratura [87], catalizzano i processi degradativi. L'azione dell'ODTA è meno chiara. Si può ipotizzare che si verifichino processi di degradazione della struttura del sale di alchilammonio i cui prodotti sensibilizzano la matrice polimerica.

I risultati ottenuti fanno ipotizzare che ci possa essere un'influenza della struttura del surfactante imidazolico sulla stabilità del polistirene. In particolare abbiamo deciso di verificare se la presenza del doppio legame nella struttura del sale potesse avere un qualche effetto sulla promozione della fotodegradazione del PS. Per questo motivo abbiamo proceduto alla sintesi di surfactanti imidazolici nella cui struttura il gruppo vinilico è sostituito con un gruppo metilico (surfactanti della serie N_x -).

CAMPIONI DELLA SERIE V

Sono state prodotte miscele di polistirene con un catione dell'imidazolo in cui il gruppo vinilico in posizione 1 è sostituito da un metile e in posizione 3 è presente una lunga catena alchilica (Schema 5.2). La sintesi di V-PS/N₁₂, V-PS/N₁₆, V-PS/N₁₈, V-PS/N₂₀ è descritta nel Capitolo 5.



Scheme 5.2 Struttura dei surfactanti N₁₂, N₁₆, N₁₈, N₂₀

Invecchiamento UV accelerato

I films (spessore 50 μm) sono stati esposti ai raggi UV (Xenotest) per 240 ore e a diversi intervalli di tempo sono stati registrati gli spettri nell'infrarosso.

Dalle curve cinetiche dei campioni (Figura 5.40), si evince che anche queste miscele si fotodegradano più velocemente rispetto alla matrice polimerica.

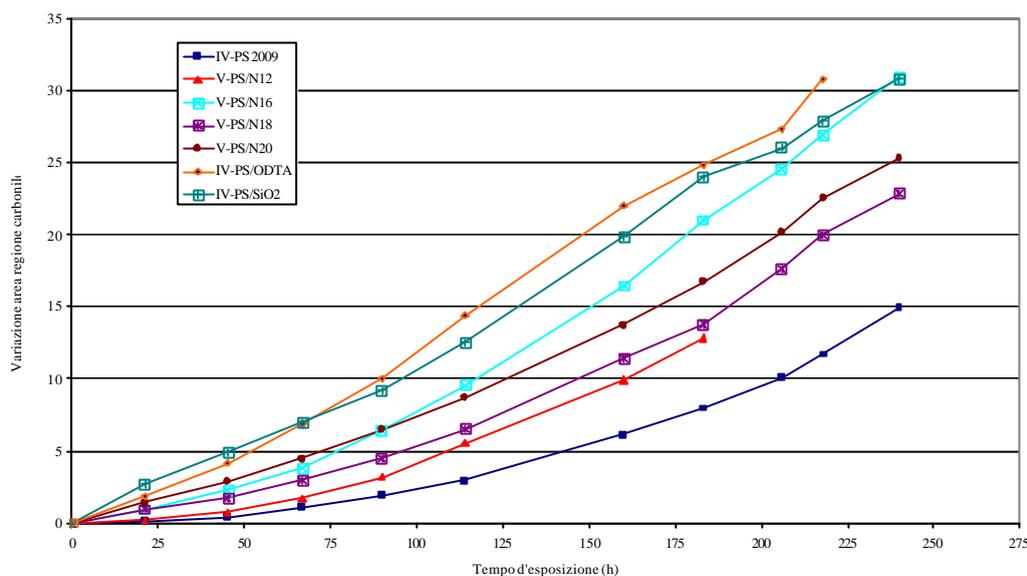


Figura 5.40 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, V-PS/N_x (1% mol/mol di catione e 0.5% di AIBN)

In particolare, la curva di V-PS/N₁₂ all'inizio si sovrappone a quella del IV-PS, per poi avere dopo 45 ore una pendenza maggiore. Le miscele di V-PS/N₁₆, di V-PS/N₁₈, e di V-PS/N₂₀ iniziano a degradarsi subito. Le curve di V-PS/N₁₆ e V-PS/N₂₀ seguono un andamento simile per le prime 100 ore, dopo il campione V-PS/N₁₆ mostra una cinetica più alta.

E' importante comunque notare che miscele V-PS/N_x sono più stabili sia delle miscele IV-PS/SiO₂ e di IV-PS/ODTA (Figura 5.40) che dei copolimeri della serie IV (IV-PS/C_x) (Figura 5.41).

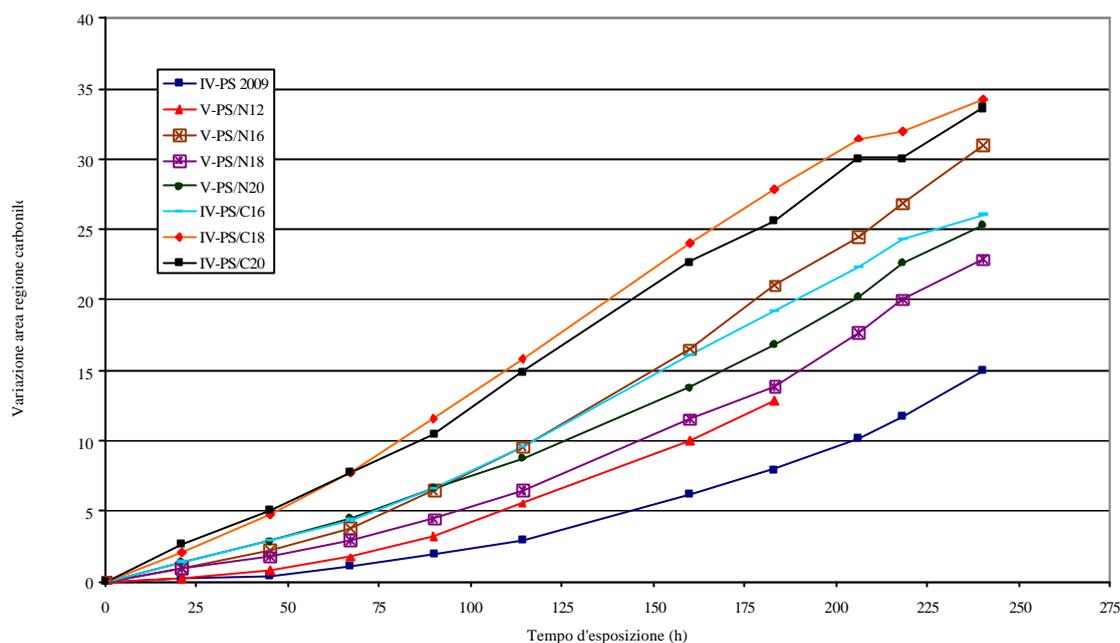


Figura 5.41 Confronto delle curve cinetiche di IV-PS, delle miscele V-PS/N_x, e dei copolimeri IV-PS/C_x (1% mol/mol di catione e 0.5% di AIBN)

Questi risultati fanno ipotizzare che la minore stabilità dei copolimeri della serie IV-PS/C_x possa essere attribuita alla presenza del gruppo vinilico sull'anello imidazolico. A tal proposito sono stati registrati degli spettri ¹H-NMR dei campioni IV-PS/C₁₈, V-PS/N₁₈, e IV-PS/ODTA.

Dall'analisi degli spettri (Figura 5.42) risulta che nel campione V-PS/N₁₈ sono presenti i segnali dovuti agli idrogeni dell'anello imidazolico (in particolare il singoletto centrato a 10,84 δ dovuto all'idrogeno in posizione 2) e il previsto segnale del gruppo CH₂ (appartenente alla catena alifatica e legato all'azoto dell'anello imidazolico in posizione 3 - tripletto centrato a 4,32 δ) le cui integrazioni sono in accordo con un'abbondanza dell'1% del surfactante nella miscela.

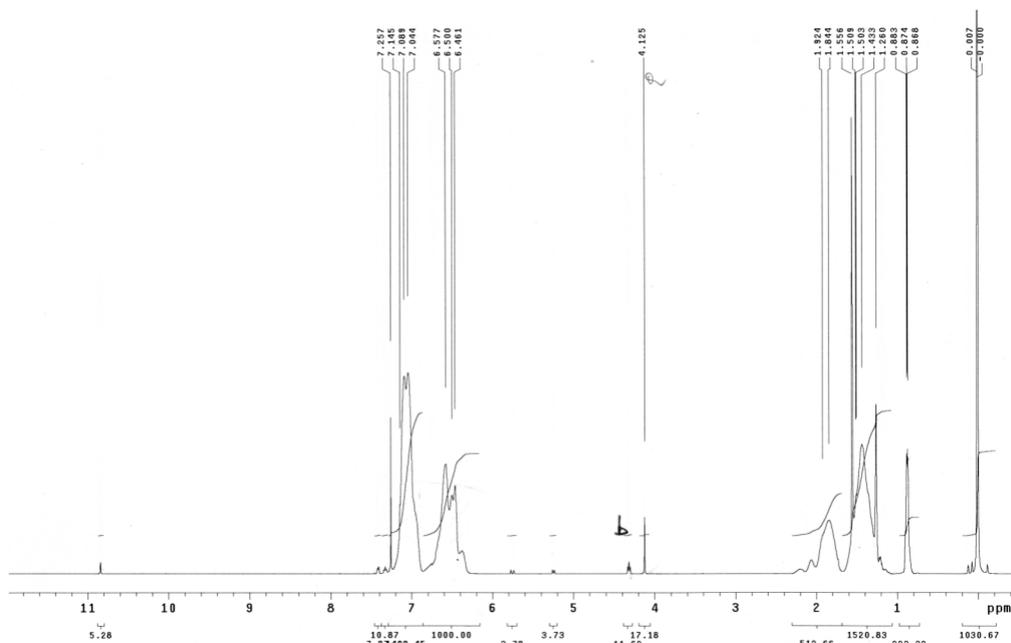


Figura 5.42 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione V-PS/ N_{18}

Nel campione IV-PS/ C_{18} tali segnali hanno un'intensità molto inferiore a quella prevista e difficilmente rilevabile (Figura 5.43).

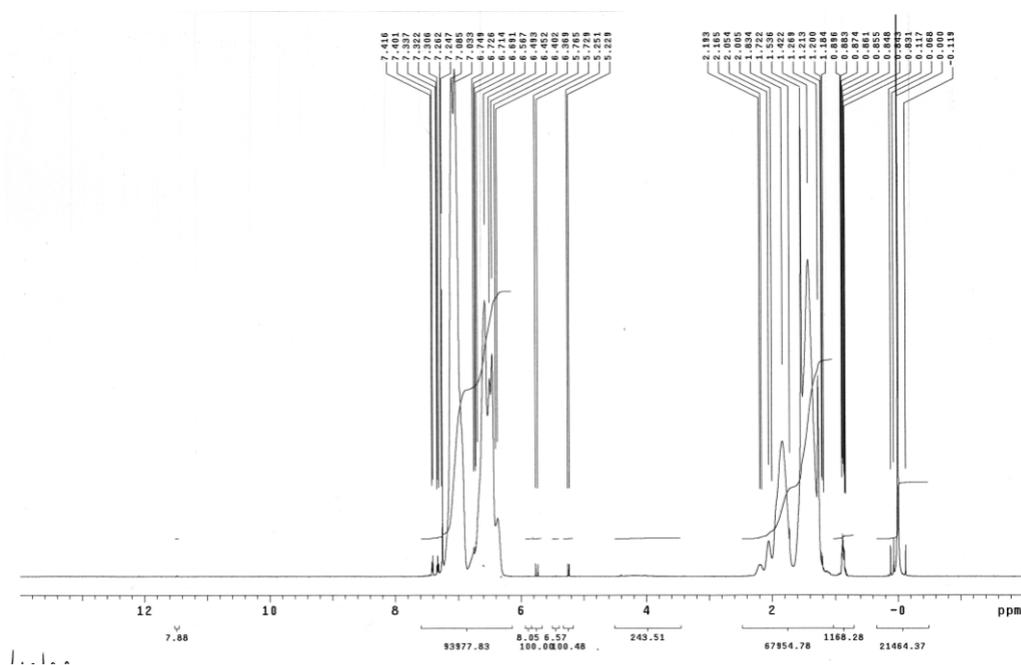


Figura 5.43 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione IV-PS/ C_{18}

Lo spettro del campione IV-PS/ODTA conferma la presenza nelle abbondanze previste del surfactante alchilammonico, come rilevabile dai segnali presenti nello spettro a 3,44 δ (singoletto,

metili del gruppo ammonico) e a 3,55 δ (tripletto, gruppo metilenico in posizione 1 della catena alifatica legato al gruppo ammonio) (Figura 5.44).

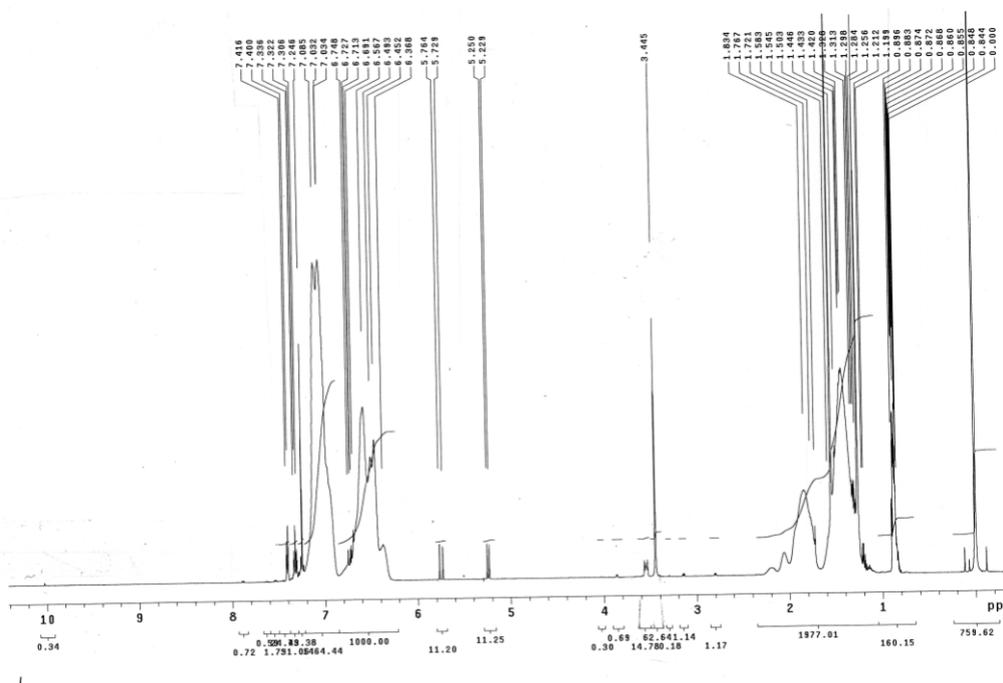
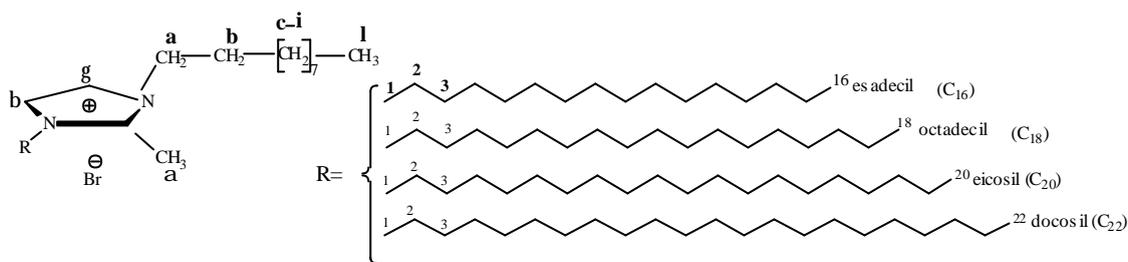


Figura 5.44 Spettro ¹H-NMR del campione IV-PS/ODTA

I risultati di questa indagine ci hanno fatto concludere che nel corso del processo di polimerizzazione radicalica i surfactanti imidazolici recanti nella loro struttura gruppi vinilici sono soggetti a dei processi degradativi. La minore fotostabilità dei campioni polimerici preparati con questi surfactanti può essere quindi dovuta all'azione destabilizzante dei prodotti di questa degradazione.

CAMPIONI DELLA SERIE VI

Poiché i risultati ottenuti ci suggeriscono di non utilizzare surfactanti imidazolici aventi gruppi vinilici, e di conseguenza non avendo a disposizione una funzionalità sull'anello imidazolico che potesse contribuire ad aumentare il grado di esfoliazione, abbiamo pensato di compensare l'assenza di questo effetto con l'introduzione di una seconda catena alifatica nella struttura dell'imidazolo. Per questo motivo abbiamo proceduto a sintetizzare dei nuovi surfactanti a partire dall'1-decil-2 metil imidazolo, introducendo in posizione 3 catene alchiliche di lunghezza diversa. Questi cationi sono indicati con le sigle: N₁₀N₁₆, N₁₀N₁₈, N₁₀N₂₀ e N₁₀N₂₂.



Schema 5.3. Struttura dei surfactanti $N_{10}N_{16}$, $N_{10}N_{18}$, $N_{10}N_{20}$, $N_{10}N_{22}$

Con questi nuovi surfactanti abbiamo ancora una volta provveduto a preparare delle miscele (campioni della serie VI) da sottoporre ad invecchiamento accelerato per testare la loro fotostabilità.

Invecchiamento UV accelerato

Gli spettri FT-IR dei campioni fotodegradati sono stati elaborati e ricavate le loro curve cinetiche. Da un attento esame, si evince che il campione VI-PS/ $N_{10}N_{16}$ si degrada più lentamente con un andamento simile a quello del polimero vergine; mentre tutti gli altri campioni si degradano più rapidamente, con velocità di degradazione paragonabili fino a circa 80 ore, per poi differenziarsi leggermente. Se si confrontano le curve di degradazione del campione IV-PS/ODTA con quelle dei campioni di questa serie di nota che il campione ottenuto per miscelazione del PS con il catione octadeciltrimetilammmonico presenta fino a 50 ore una cinetica leggermente più lenta per poi mostrare un comportamento simile a quello degli altri sistemi (Figura 5.45).

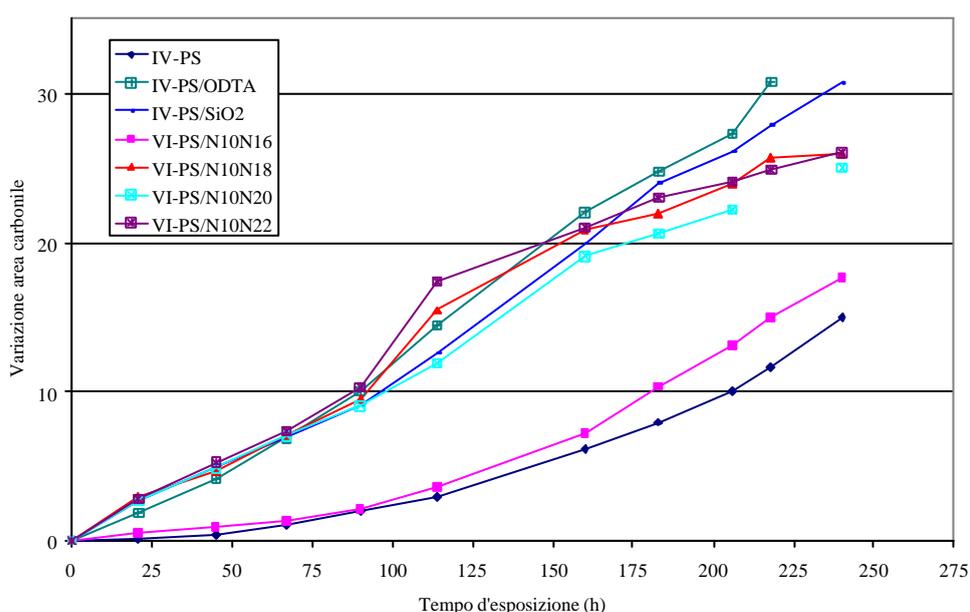


Figura 5.45 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, delle miscele di VI-PS/ $N_{10}N_x$, IV-PS/SiO₂ e IV-PS/ODTA (1% mol/mol di catione e 0.5% di AIBN)

Dal confronto delle curve cinetiche di questi campioni con quelle dei sistemi della serie V (PS/N_x), si osserva che le miscele PS/N₁₀N_x possiedono una minore stabilità. Questo fa supporre che la presenza di lunghe catene alchiliche su entrambi gli atomi di azoto dell'anello imidazolico provoca, nel corso della polimerizzazione radicalica in massa dello stirene, dei processi di degradazione simili a quelli ipotizzati nel caso dei campioni della serie IV. A parziale conferma di questa ipotesi è possibile rilevare da un ulteriore paragone con i campioni che contengono il surfactante vinilico (IV-PS/C_x), che le curve cinetiche di degradazione hanno pendenze simili (Figura 5.46).

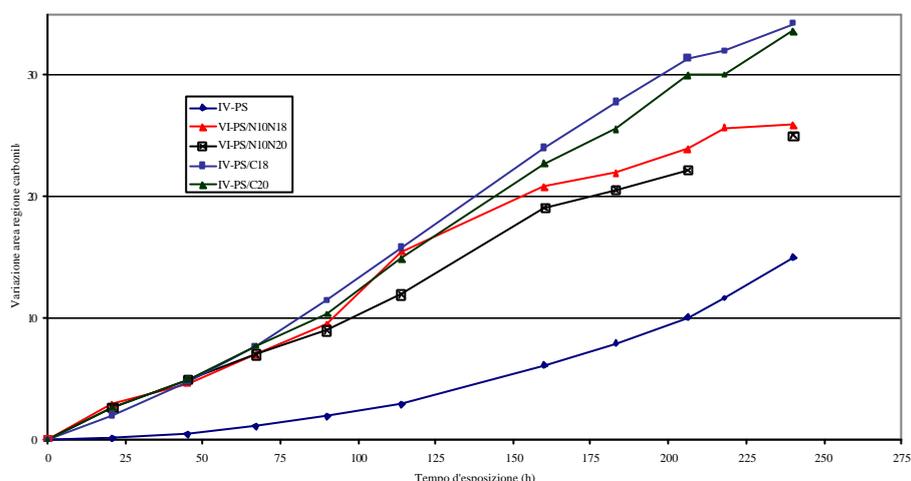


Figura 5.46 Confronto delle curve cinetiche di IV-PS, di alcune miscele di VI-PS/N₁₀N_x e di alcuni copolimeri IV-PS/C_x (1% mol/mol di catione e 0.5% di AIBN)

CAMPIONI DELLA SERIE VII

Sulla base dei risultati ottenuti con i campioni delle serie precedenti (Serie III-VI) è possibile individuare un ordine di stabilità alla fotoossidazione dei sistemi sintetizzati polimerizzando lo stirene in presenza dei diversi cationi imidazolici e precisamente: PS/N_x>PS/N₁₀N_x>PS/C_x.

A questo punto, per valutare l'effetto della presenza dell'argilla modificata con questi nuovi cationi sulla fotodegradabilità del polistirene, sono stati preparati i nanocompositi, contenenti il 2% in peso di montmorillonite modificata organicamente con i cationi imidazolici N_x e N₁₀N_x, impiegando una quantità di AIBN pari allo 0.5% e con la procedura descritta nel capitolo 5.

Inoltre, per poter fare un confronto rigoroso, sono stati sintetizzati con gli stessi tempi di reazione i nanocompositi PS/MMT/C_x e PS/MMT10A.

I films dei campioni sono stati sottoposti ad invecchiamento accelerato nello Xenotest per 240 ore. La variazione in intensità dell'area della banda carbonilica in funzione del tempo di esposizione è stata elaborata e i dati ottenuti riportati nei grafici 5.47-5.51.

Partendo dall'analizzare i risultati ottenuti dallo studio delle curve di degradazione del microcomposito VII-PS/MMTNa⁺, e dei nanocompositi PS/MMT/C_x e PS/MMT10A, si osserva che il microcomposito e i campioni VII-PS/MMT10A, VII-PS/MMT/C₁₂ e VII-PS/MMT/C₁₆ (grafico 5.47) mostrano un periodo d'induzione di circa 20 ore, mentre i campioni VII-PS/MMT/C₁₈ e VII-PS/MMT/C₂₀ iniziano a degradarsi subito.

Le curve del PS e del microcomposito seguono un andamento simile, anche se il microcomposito mostra livelli di fotodegradazione più elevati, mentre per gli altri campioni la velocità di degradazione cresce con la lunghezza della catena alchilica del surfactante.

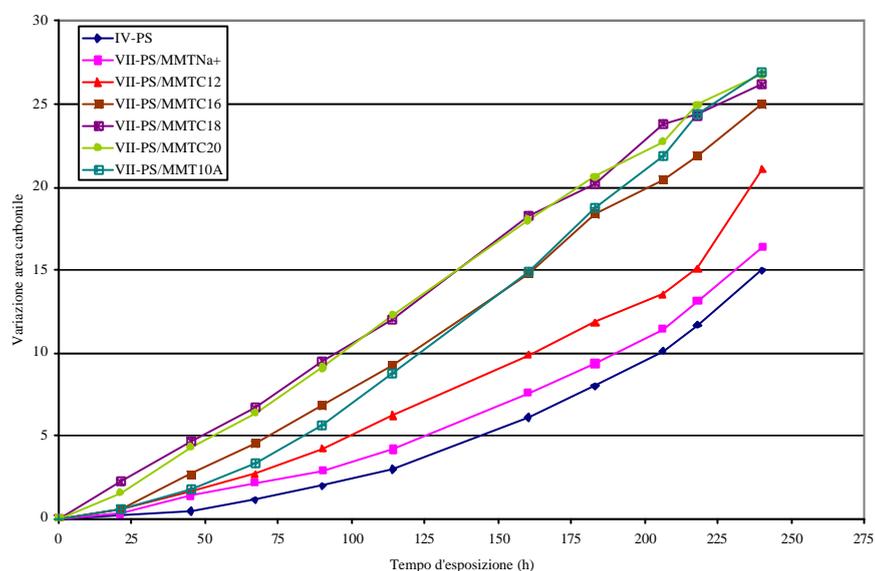


Figura 5.47 Curve cinetiche ricavate dalla variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione del IV-PS, dei nanocompositi VII-PS/MMT/C_x, VII-PS/MMT10A e di VII-PS/MMT/Na⁺ (2% wt/wt di argilla e 0.5% di AIBN)

Il sistema che contiene il sale d'ammonio (VII-PS/MMT10A) si degrada secondo un andamento che nelle prime fasi è simile al campione VII-PS/MMT/C₁₂, per poi accelerare raggiungendo solo nelle ultime fasi dell'esposizione il livello di degradazione dei campioni VII-PS/MMT/C₁₈ e VII-PS/MMT/C₂₀.

I campioni di questa serie differiscono dai campioni delle serie I solo per quel che riguarda la quantità di argilla presente, mentre hanno una composizione uguale a quelli della serie II.

I risultati di queste esposizioni confermano quanto ottenuto in precedenza. Infatti i campioni che si degradano più velocemente sono quelli contenenti surfactanti che hanno catena alchilica più lunga e quindi maggiormente in grado di produrre un più elevato grado di esfoliazione. Dobbiamo

comunque precisare che per mancanza di tempo non è stato possibile realizzare le prove volte a verificare il grado di dispersione delle lamelle di argilla nella matrice polimerica.

Per quanto riguarda le curve cinetiche dei campioni del gruppo VII-PS/MMT/N_x, si nota la presenza di un periodo di induzione che si aggira sulle 20 ore, ad esclusione di PS/MMT/N₁₂. In tali nanocompositi la lunghezza della catena alchilica del catione imidazolico non comporta alcuna differenza nelle curve cinetiche, che mostrano tutti una pendenza simile, tranne nel tratto finale il campione PS/MMT/N₁₂ (oltre le 100 ore) che presenta una cinetica più lenta (Figura 5.48). E' da rilevare che questi sistemi risultano più stabili del nanocomposito sintetizzato con la montmorillonite modificata con il sale di alchilammonio (VII-PS/MMT10A).

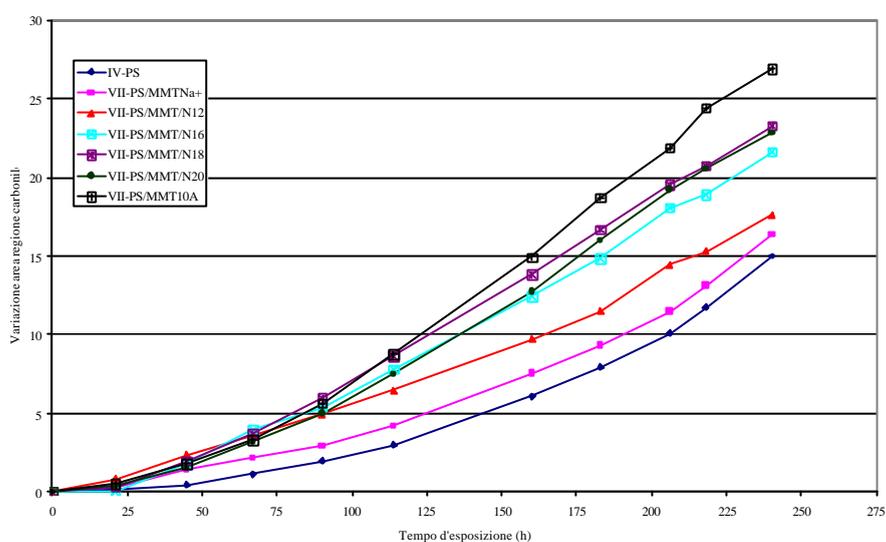


Figura 5.48 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, dei nanocompositi VII-PS/MMT/N_x, VII-PS/MMT10A e di VII-PS/MMT/Na⁺ (2% wt/wt di argilla e 0.5% di AIBN)

I nanocompositi sintetizzati con l'argilla modificata con i cationi N₁₀N_x, non presentano alcun tempo di induzione e mostrano una rapida fotodegradabilità. Rispetto a questi campioni, Il campione VII-PS/MMT10A presenta una maggiore stabilità e solo nell'ultima fase raggiunge valori di fotodegradazione simili a quelli dei sistemi VII-PS/MMT/N₁₀N₁₈ e VII-PS/MMT/N₁₀N₂₂ (Figura 5.49).

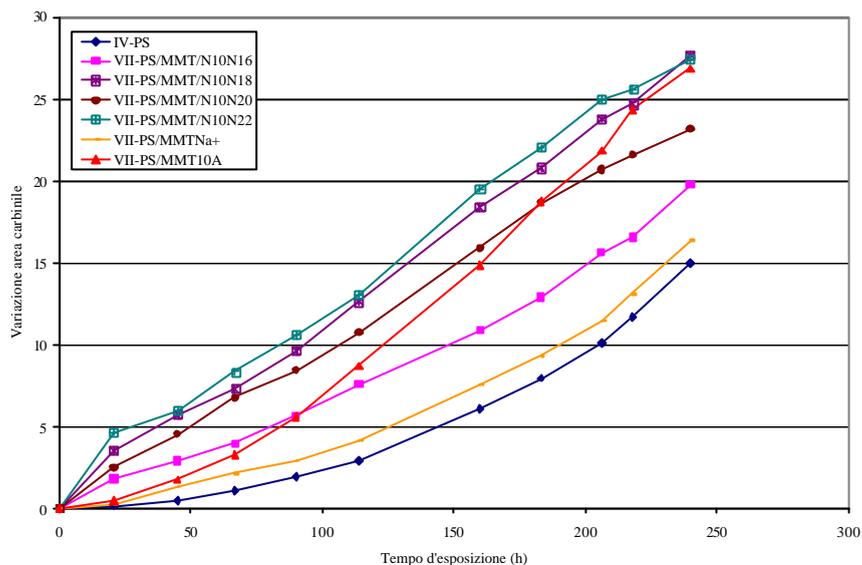


Figura 5.49 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, dei nanocompositi VII-PS/MMT/ $N_{10}N_x$, VII-PS/MMT10A e di VII-PS/MMTNa⁺ (2% wt/wt di argilla e 0.5% di AIBN)

Confrontando le curve cinetiche dei campioni VII-PS/MMT/ $N_{10}N_x$ con quelle dei sistemi VII-PS/MMT/ N_x è interessante rilevare (figura 5.50) che i nanocompositi preparati con surfactanti della serie N_x sono più resistenti all'irraggiamento ultravioletto.

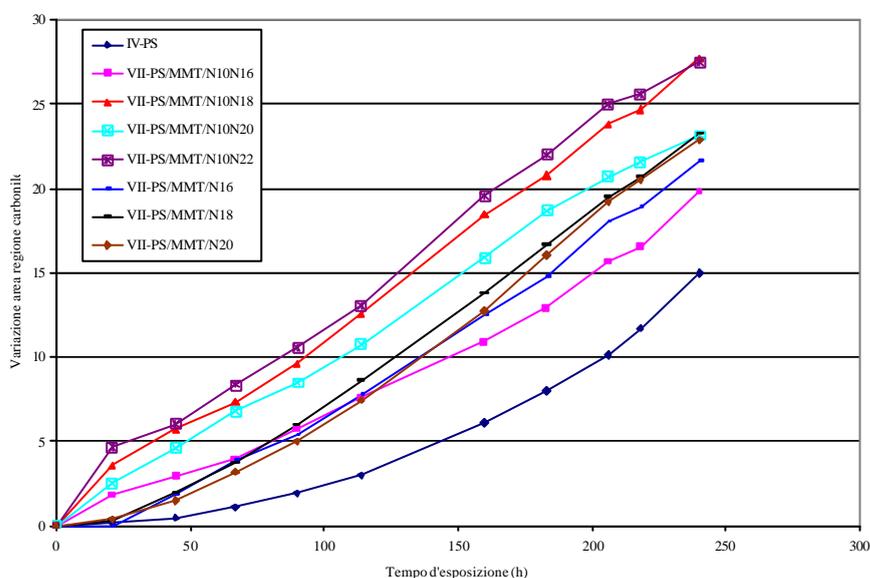


Figura 5.50 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, dei nanocompositi VII-PS/MMT/ $N_{10}N_x$ e VII-PS/MMT/ N_x (2% wt/wt di argilla e 0.5% di AIBN)

Confrontando d'altra parte le curve cinetiche dei campioni VII-PS/MMT/ $N_{10}N_x$ con quelle dei sistemi VII-PS/MMT/ C_x , si nota ad esempio che i campioni VII-PS/MMT/ $N_{10}N_{20}$ e VII-PS/MMT/ $N_{10}N_{22}$ hanno velocità di fotodegradazione paragonabili a quelle dei sistemi VII-PS/MMT/ C_{18} e VII-PS/MMT/ C_{20} (Figura 5.51).

Questo ci fa supporre che il catione $N_{10}N_x$ potrebbe essere penetrato nelle gallerie della montmorillonite e a causa dell'ingombro sterico per la presenza delle lunghe catene alchiliche, abbia favorito la separazione tra le lamelle, ottenendo una struttura con un certo grado di esfoliazione.

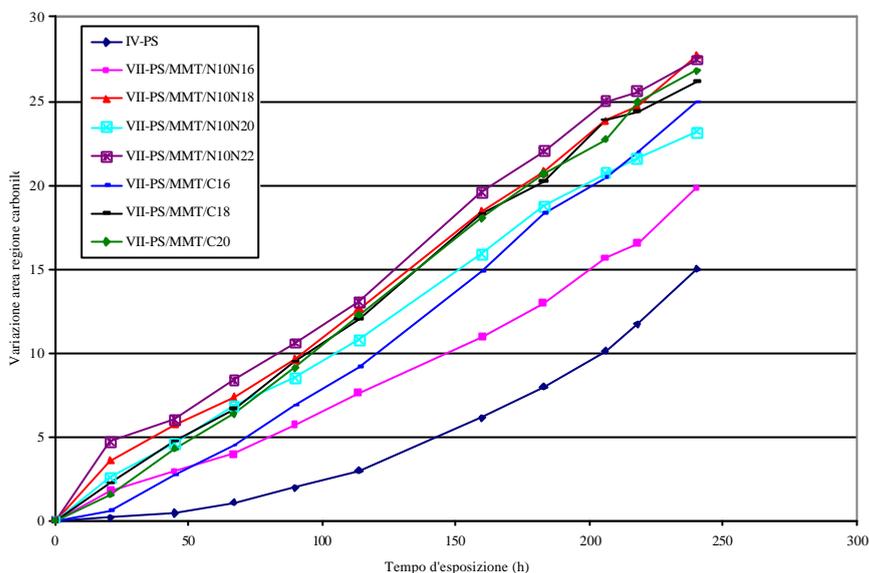


Figura 5.51 Variazione dell'area della banda carbonilica durante la fotoossidazione di IV-PS, VII-PS/MMT/ $N_{10}N_x$, VII-PS/MMT/ C_x (2% wt/wt di argilla e 0.5% di AIBN),

CONCLUSIONI

Nel corso del programma di ricerca ci siamo occupati di studiare la fotodegradazione di nanocompositi stirene/montmorillonite ottenuti per polimerizzazione in situ.

La scelta del polistirene come matrice polimerica su cui sviluppare lo studio è stata motivata dalla necessità di avere a disposizione un materiale che fosse di facile sintesi in laboratorio, che non presentasse nella sua struttura originaria funzioni ossidate e che, essendo facilmente solubile consentisse una più facile procedura di caratterizzazione. Il poter sintetizzare facilmente la matrice in presenza della montmorillonite e di surfactanti ci ha consentito di controllare la composizione dei campioni. Infatti l'utilizzo di eventuali matrici commerciali avrebbe reso necessaria, al fine di evitare interferenze con i processi di fotodegradazione, un'attenta rimozione di eventuali additivi di processo.

La montmorillonite utilizzata è stata modificata organicamente nei nostri laboratori a partire da montmorillonite commerciale della Southern Clay. Al fine di avere a disposizione dei nanocompositi con una più elevata stabilità termica si è scelto di utilizzare come surfactanti dei cationi dell'imidazolo. Per questa ragione in una prima fase abbiamo studiato la stabilità di

surfactanti ottenuti a partire dall'1-vinil-3 alchil imidazolo. La presenza del gruppo vinilico nella struttura del surfactante può offrire il vantaggio di favorire la formazione di strutture esfoliate come conseguenza della forza motrice derivante dalla polimerizzazione di tale funzionalità con lo stirene. Lo studio comparato dei cationi imidazolici sintetizzati, contenenti in posizione 3 catene alchiliche a 12, 16 e 18 atomi di carbonio, ha confermato la loro maggiore stabilità termica rispetto a cationi achilammonici. Si è passati quindi a studiare le argille modificate. Le stabilità termiche di queste argille sono state studiate mediante analisi TGA in ambiente inerte e in ambiente ossidante e hanno confermato un aumento della stabilità termica delle montmorilloniti modificate organicamente con i cationi imidazolici rispetto a quella che contiene il catione di alchilammonio (ODTA). Inoltre le argille MMT/C₁₂, MMT/C₁₆ e MMT/C₁₈ all'analisi XRD hanno evidenziato un aumento delle distanze interlamellari proporzionale alla lunghezza della catena alchilica.

Si è passati quindi a preparare una prima serie di nanocompositi contenenti una percentuale in peso di montmorillonite modificata pari al 3%. I nanocompositi della serie I (PS/MMT/C_x, con x=12, 16, 18) hanno presentano all'analisi TEM una morfologia intercalata/esfoliata. Questa morfologia è stata confermata dai dati XRD. Inoltre studi termogravimetrici hanno permesso di calcolare delle energie di attivazione apparenti per i processi di degradazione termica che crescono al crescere del grado di esfoliazione. Questi campioni sono stati infine sottoposti a invecchiamento UV accelerato in uno Xenotest. L'andamento della fotodegradazione è stato seguito mediante la registrazione e lo studio di spettri FTIR. I risultati di questo studio hanno messo in evidenza che già la presenza della montmorillonite non modificata organicamente comporta una maggiore velocità di fotodegradazione della matrice polistirenica. Inoltre i nanocompositi hanno mostrato un'ancor più elevata fotodegradabilità. La velocità di degradazione è risultata crescere al crescere del grado di esfoliazione. Questo risultato ci ha spinto ad approfondire lo studio verificando in primo luogo l'influenza della presenza dell'argilla e dei surfactanti sul peso molecolare medio dei campioni ottenuti, ed in secondo luogo la possibilità di aumentare il grado di esfoliazione utilizzando cationi imidazolici aventi catene alchiliche ancor più lunghe. Abbiamo perciò sintetizzato dei nuovi cationi aventi catene alchiliche a 20 e 22 atomi di carbonio e con questi, assieme ai surfactanti delle serie precedente, preparato dei nanocompositi di una nuova serie (serie II). Inoltre abbiamo verificato se attraverso misure dinamico meccaniche e reologiche fosse possibile avere a disposizione un'altra tecnica in grado di dare informazioni sul grado di esfoliazione relativo.

La caratterizzazione GPC ha messo in evidenza che la presenza, durante il processo di polimerizzazione, dell'argilla non modificata o modificata organicamente non determina una variazione apprezzabile dei pesi molecolari medi. Nei campioni fotoossidati il peso molecolare medio diminuisce ma anche in questo caso non sembra essere influenzato dalla presenza filler.

Le prove dinamico meccaniche hanno fatto rilevare che alcuni nanocompositi mostrano un aumento del modulo elastico. Ciò è da attribuire alla combinazione di un effetto dinamico delle particelle “intrappolate” in un mezzo viscoelastico (il polimero), e della resistenza meccanica provocata dalle nanolamelle, le quali inducono una minore deformabilità e mobilità della matrice. Il trend dei risultati al DMA è stato commentato considerando la difficoltà di una dispersione ultrafine di montmorillonite.

Le prove reologiche condotte sui nostri campioni che differivano per il numero di atomi di carbonio nella catena alchilica del surfactante, ma che contenevano una percentuale costante di silicato, hanno mostrato che la loro frequenza di *cross-over* è sempre più bassa rispetto al corrispondente valore del PS. Ed è il campione con la catena alchilica più lunga (II-PS/MMT/C₂₂), per il quale è prevedibile raggiungere un maggior grado di esfoliazione, a presentare i più bassi valori di *cross-over*. Poiché le proprietà viscoelastiche sono fortemente dipendenti dal contenuto di nanocarica e dal livello di dispersione della stessa, visto che questi influenzano la mobilità molecolare del polimero, questo risultato ci ha consentito di ordinare i campioni studiati in una scala di grado di esfoliazione crescente, il cui andamento ci ha fatto concludere che l'aumento della lunghezza della catena nel surfactante favorisca la separazione degli strati di argilla e di conseguenza comporti una migliore dispersione delle lamelle di argilla.

Il comportamento fotoossidativo ha confermato i risultati reologici. I campioni ottenuti utilizzando cationi imidazolici aventi nella loro struttura le catene alchiliche più lunghe (C₂₀ e C₂₂), e quindi aventi un grado d'esfoliazione maggiore, sono stati quelli che presentano una più rapida fotodegradazione.

Inoltre, avendo preparato e sottoposto ad invecchiamento accelerato anche delle miscele polistirene/nanonosilice e polistirene montmorillonite non modificata, le quali si fotodegradano più velocemente della sola matrice polistirenica, abbiamo definito che l'argilla gioca un ruolo nel determinare la maggiore fotodegradabilità dei nanocompositi dovuta alla presenza di gruppi silanoliche che possono catalizzare i processi fotodegradativi.

Questi risultati ci hanno fatto concludere che con l'aumentare del grado di esfoliazione aumentano non solo le interazioni polimero/lamelle di argilla, ma anche le interazioni tra le catene polimeriche e le molecole del surfactante, per cui abbiamo deciso di studiare il ruolo che il catione organico ha nel determinare l'aumento della suscettibilità dei nanocompositi alla fotodegradazione.

Abbiamo quindi preparato e studiato campioni con i quali valutare l'effetto della presenza dei soli surfactanti sulla fotodegradazione della matrice polistirenica (campioni serie IV-VI). A questo proposito abbiamo preparato dei nuovi cationi imidazolici nella cui struttura il gruppo vinilico è sostituito con un gruppo metilico (surfactanti della serie N_x) e surfactanti derivati dall'1-

decil-2 metil imidazolo, introducendo in posizione 3 catene alchiliche di lunghezza diversa (surfactanti della serie $N_{10}N_x$).

Tra le miscele preparate, quelle che contengono i derivati dell'1-metilimidazolo (PS/N_x) sono le più stabili. Questi campioni si fotoossidano più rapidamente del PS ma con una cinetica più lenta rispetto ai PS/C_x , $PS/ODTA$, PS/SiO_2 ed ai $PS/N_{10}N_x$. Questa diversa stabilità delle miscele si riflette nelle cinetiche di fotodegradazione dei corrispondenti nanocompositi (campioni della serie VII). I nanocompositi $PS/MMT/C_x$ e $PS/MMT/N_{10}N_x$ sono molto suscettibili all'irraggiamento ultravioletto. I campioni $PS/MMT/N_x$ hanno le cinetiche più lente tra tutti i nanocompositi studiati, compresi quelli preparati con la montmorillonite contenente i cationi alchilammonici $MMT/ODTA$ e $MMT10A$.

La velocità di fotodegradazione quindi dipende da due contributi fondamentali:

- la presenza di siti acidi del silicato la cui azione è tanto più pronunciata quanto maggiore è la dispersione dell'argilla nella matrice polimerica;
- la stabilità del surfactante che è il contributo che si può più facilmente minimizzare attraverso l'attenta selezione della struttura del catione.

Il risultato del nostro studio ha permesso di evidenziare che l'utilizzo di surfactanti derivati dell'1-metilimidazolo consente di ottenere formulazioni aventi la massima stabilità sia termica che fotoossidativa.

RINGRAZIAMENTI

“Cento volte al giorno mi capita di pensare che la mia vita, quella interiore e quella pubblica, dipende dal lavoro di altre persone, vive e scomparse e mi dico che devo impegnarmi a restituire come e quanto ho ricevuto e ancora ricevo.”

Albert Einstein

*Se un uomo parte con delle certezze finirà con dei dubbi;
ma se si accontenta di iniziare con qualche dubbio,
arriverà alla fine con delle certezze.*

(Francis Bacon)

Sono arrivata ai ringraziamenti e non posso pensare all'aiuto e al sostegno delle persone che ho avuto la fortuna di incontrare.

I miei ringraziamenti vanno al Prof. Bottino, al Prof. Pollicino e alla Prof.ssa Di Pasquale che mi hanno dato la possibilità di intraprendere questo dottorato, permettendomi di crescere sia intellettualmente che professionalmente.

In particolare ringrazio il mio Tutor Prof. Pollicino che mi guidato nel lavoro di ricerca di questi tre anni, incoraggiandomi e stimolandomi ad approfondire i nuovi argomenti che mi apprestavo a conoscere ma anche per l'enorme contributo e aiuto per la redazione di questa tesi. Veramente grazie di cuore.

E infine un ringraziamento sincero a due mie amiche con cui ho condiviso tante cose belle e meno belle, Anna Cinquegrani e la Prof.ssa Giovanna Di Pasquale, che mi sono state vicino e sostenute in questo periodo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RTO Lecture Series, EN-AVT-129, May 2005.
- [2] Nanoscience and Nanotechnologies, July 2004, The Royal Society & the Royal Academy of Engineering. (Reproduced in part with permission 2005).
- [3] Oriakhi, C.O. Nano Sandwiches, *Chem. Br.*, (1998) 34: 59.
- [4] A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kurauchi, T. and O.J.Kamigaito *Mater. Res.*, (1993) 8(5): 1174.
- [5] <http://www.nano.gov/>
- [6] S.Ray, M.Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* (2003), 28: 1539.
- [7] M.Alexandre, P.Dubois, *Mat. Sci. Eng.* (2000), 28: 1
- [8] P.C.Le Baron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* (1999), 15: 11
- [9] T. J.Pinnavaia, G.W.Beall Eds, (2000), Wiley, Chichester (UK)
- [10] G.Liang, J.Xu, S.Bao, W.Xu, *Polymer*, (2004), 91: 3974
- [11] A.Sasaki, J. L.White, *J.Appl. Polym. Sci.*, (2003), 91: 1951
- [12] F.P.La Mantia, S.Lo Verso, N.Tzankova Dintcheva, *Macromol. Mater. Eng.*, (2002), 287
- [13] W.Gianelli, G.Camino, N.Tzankova Dintcheva, S.Lo Verso, F.P.La Mantia, *Macromol. Mater. Eng.*, (2004), 289
- [14] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* (1995), 33:1047
- [15] K.Yano, A.Usuki, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* (1993), 31: 2493
- [16] Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Fukushima, A.Okada, T.Kurauchi and O.Kamigaito, *J Mater Res* (1993), 8:1179
- [17] J.W.Gilman, *Appl Clay Sci* (1999), 15: 31
- [18] S.Bourbigot, M.LeBras, F.Dabrowski, J.W.Gilman, T.Kashiwagi, *Fire Mater* (2000), 24:201
- [19] J.W.Gilman, C.L.Jackson, A.B.Morgan, Jr.R.Harris, E.Manias, E.P.Giannelis, M.Wuthenow, D.Hilton, S.H.Phillips, *Chem Mater* (2000), 12: 1866
- [20] W.Xie, Z.Gao, W.P.Pan, D.Hunter, A.Singh and R.Vaia, *Chem. Mater.*, (2001), 13: 2979.
- [21] W.Xie, Z.Gao, K.Liu, W.P.Pan, R.Vaia, D.Hunter and A.Singh, *Thermochim. Acta*, (2001), 339: 367.
- [22] Z. M.Liang, J.Yin and H. J. Xu, *Polymer*, (2003), 44: 1391.
- [23] J. W.Gilman, W. H.Award, R. D.Davis, J.Shields, R. H.Harris, C.Davis, A. B.Morgan, T. E. Sutto, J.Callahan, P. C.Trulove and H. C.DeLong, *Chem. Mater.*, (2002), 14: 3776.
- [24] M.Alexandre, P.Dubois, *Mat. Sci. and Eng.*, (2000), 28:1.

- [25] S.Iijima, *Nature* (1991), 354: 56.
- [26] M.Buongiorno-Nardelli, C.Brabec., *Phys. Rev. Lett.* (1998), 80: 313.
- [27] L.Jiang Ping, *J.Phys.Chem Solids*, (1997), 58 (11): 1649.
- [28] R.Andrews, D.Jacques, D.Qian, T.Rantell, *Acc. Chem. Res.*, (2002), 35:1008.
- [29] J.M.Lambert, P.M.Ajayan, J.M.Planeix, *Chem.Phys.Lett.*, (1994), 226: 364.
- [30] R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer, *Science*, (2002), 297: 787.
- [31] "Electron transport properties of metallic nanotubes" - (1999).
- [32] T. W.Odom, J. L.Huang, P.Kim, C. M.Lieber, *Nature* (1998), 391: 62.
- [33] R.Dagani, "Much ado about nanotubes" - **C&EN** (1999), 1: 31.
- [34] G.M.Whiteside, *Le Scienze*, (1995), 115: 10.
- [35] M. R.Pederson, J.Q.Broughton, *Phys. Rev. Lett.* (1992), 69: 2689.
- [36] E.Dujardin, T.W.Ebbesen, *Science* (1994), 265: 1850.
- [37] P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen, T.Ichihashi, *Nature* (1993), 362: 522.
- [38] S.C.Tsang, P.J.F.Harris, M.L.H.Green, *Nature* (1993), 362: 520.
- [39] S.C.Tsang, Y.K.Chen, P.J.F.Harris, *Nature* (1994), 372: 159.
- [40] M.G. Voronkov, V.I.Vavrent'ye v, (1982), 102: 199.
- [41] R.H.Baney, M.Itoh. A.Sakakibara, T.Suzuki, (1995), 92: 1409.
- [42] J.D.Lichtenhan, (1995), 17: 115.
- [43] J.D.Lichtenhan, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J.C. Salamore, (ed.) CRC Press Boca Ranton, FL, (1996), 7769-7778.
- [44] G.Z.Li, L.C.Wang, H.L.Ni, C.U.Pittman, *Inorg Orgaomet Polym.* (2001), 11: 123.
- [45] S.H.Phillips, T.S.Haddad, S.J.Tomczak, *Cur Opin Sol State Mater Sci* (2004), 8: 21.
- [46] F.Yang, R.Yngard G.L.Nelson, *J. Fire Science*, (may 2005), 23. 209.
- [47] Technical Bullettin AEROSIL No. 27, Degussa AG, D-63403 Hanau - Wolfgang, Germany, 10/2001.
- [48] Technical Bullettin AEROSIL No. 56, Degussa AG, D-63403 Hanau - Wolfgang, Germany, 10/1990.
- [49] Technical Bullettin AEROSIL Fumed Silica, Degussa AG, D-63403 Hanau - Wolfgang, Germany, 9/2002.
- [50] G.Camino, A Maffezzoli, M Braglia, M.De Lazzaro, M.Zammarano; *Polymer Degradation and Stability* (2001), 74: 457.
- [51] W.Zhang, D.Chen, Q.Zhao, Y.Fang; *Polymer* (2003),44: 7953.
- [52] M.Zanetti, P.Bracco, L.Costa; *Polymer Degradation and Stability* (2004), 85: 657.
- [53] P.C.LaBaron, Z.Wang, T.J.Pinnaia, *Applied Clay Science* (1999), 15: 11.

- [54] M.Alexandre, P.Dubois; *Materials Science and Engineering* (2000), 28: 1.
- [55] S.Hotta, D.R.Paul; *Polymer* (2004), 45: 7639.
- [56] J.Morawiec, A.Pawlak, M.Slouf, A.Galeski, E.Piorkowaska, N.Kranikowa; *European Polymer Journal*(2005), 41: 1115.
- [57] S.Peeterbroeck, M.Alexandre, R.Jerome, P.Dubois; *Polymer Degradation and Stability* (2005), 90: 288.
- [58] P.C.LaBaron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Applied Clay Science* (1999), 15: 11.
- [59] J.W.Gilmer, R.B.Barbee, J.C.Matayabas, United States, Patent Application (2004).
- [60] T. S. Ellis, *Polymer nanocomposite and process for making the same*, United States Patent Application (2003).
- [61] R.A.Vaia, R.K.Teukolsky, E.P.Giannelis, *Chemistry of Materials* (1994), 6: 1017.
- [62] R.A.Vaia, G.Price, P.N.Ruth, H.T.Nguyen, J.Lichtenhan, *Applied Clay Science* (1999), 15: 67.
- [63] E.Emmanuel, P.Giannelis; *Advanced Materials* (1996), 8: 29.
- [64] M.Okamoto, S.Morita, T.Kotada, *Polymer* (2001), 42: 2685.
- [65] M.Avella, S.Cosco, M.E.Errico, R.Rimedio, E.Martuscelli, *Recent Research Development in Material Science* (2002), 3: 375.
- [66] A.Akelah, A.Moet, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* (1994), 55: 153.
- [67] J.M.Torkelson, A.Lebovitz, K.Kasimatis, K.Khait, United States Patent Application (2005).
- [68] C.S.Chern, *Progress in Polymer Science*, (2006), 31: 443.
- [69] D.C.Blackley, *Polymer Latices Science and Technology*, vol. II Types of Latices, Chapman & Hall, 1997, pp. 150-163.
- [70] Guaita, Ciardelli, *La Mantia*, Pedemonte, *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*, Pacini Editore, 1998, p. 675.
- [71] B.Mailhot, S.Morlat, J.L.Gardette, S.Boucard, J.Duchet, J.F.Gerard, *Polym Degrad Stab* (2003), 82 (2): 163.
- [72] S.Morlat, B.Mailhot, D.Gonzalez, J.L.Gardette, *Chem Mater* (2004), 16 (3): 377.
- [73] S.Morlat-Therias, B.Mailhot, D.Gonzalez, J.L.Gardette *Chem Mater* (2005), 17: 1072.
- [74] S.Morlat-Therias, B.Mailhot, J.L.Gardette, C.Da Silva, B.Haidar, A.Vidal, *Polym Degrad Stab* (2005), 90: 78.
- [75] S.Morlat-Therias, E.Fanton, N.S.Tomer, S.Rana, R.P.Singh, J.L.Gardette, *Polym Degrad Stab* (2006), 91: 3033.
- [76] S.P.Lonkar, A.Pratheep Kumar, R.P.Singh, *Polym. Adv. Technol.* (2007), 18: 891.
- [77] S.Bocchini, S.Morlat-Therias, J.L.Gardette, G.Camino, *Polym Degrad Stab* (2007), 92: 1847.

- [78] A.Tidjani, C.A.Wilkie, *Polym Degrad Stab* (2001), 74: 33.
- [79] M.Diagne, M.Guèye, L.Vidal, A.Tidjani, *Polym Degrad Stab* (2005), 89: 418.
- [80] M.Diagne, M.Guèye, A.Dasilva, L.Vidal, A.Tidjani, *J Mater Sci* (2006), 41: 7005.
- [81] M.Zanetti, G.Camino, R.Thomann, R.Mulhaupt, *Polymer* (2001), 42: 4501.
- [82] K.N.Kim, H.Kim, J.W.Lee, *Polym Eng Sci* (2001), 41: 1963.
- [83] S.Hambir, N.Bulakh, P.Kodgire, R.Kalgaonkar, J.P.Jog, *J Polym Sci Part B: Polym Phys* (2001), 39:446.
- [84] P.Kodgire, R.Kalgaonkar, S.Hambir, N.Bulakh, J.P.Jog *J Appl Polym Sci.* (2001), 81: 1786.
- [85] G.Kandilioti, A.Elenis, K.A.Macchiarola, V.G.Gregoriou, *App.Spectroscopy*, (2006), 60, 11: 1285.
- [86] H.Qin, C.Zhao, Z.Zhang, G.Chen, M. Yang, *Polym Degrad Stab* (2003), 81: 497.
- [87] H.Qin, S.Zhang, G.Chen, H.Lium, S.Xie, M. Yang, D.Shen, *Polymer* (2005), 46: 3149.
- [88] F.P.La Mantia, N.Tz.Dintcheva, V.Malatesta, F.Pagani, *Polym Degrad Stab* (2006), 91: 3208.
- [89] M.Kostadinova Loutcheva, M.Proietto, N.Jilov, F.P.La Mantia, *Polym Degrad Stab* (1997), 57: 77.
- [90] M.Marrone, F.P.La Mantia, *Polym Recycl* (1996), 2: 9.
- [91] F.P.La Mantia, D.Curto, R.Scaffaro, *J Appl Polym Sci* (2002), 86: 1899.
- [92] S.Morlat-Therias, E.Fanton, J.L.Gardette, N.Tz.Dintcheva, F.P.La Mantia, V.Malatesta, *Polym Degrad Stab* (2008), 93: 1776.
- [93] L.Botta, Tz.Dintcheva, F.P.La Mantia, *Polym Degrad Stab* (2009), 94: 712.
- [94] F.Leroux, L.Medder, B.Mailhot, S.Morlat-Therias, J.L.Gardette, *Polymer* (2005), 46: 3571.
- [95] C.F.P.Oliveira, D.J.Carastan, N.R.Demarquette, G.J.M.Fechine, *Polym. Eng.and Sci* (2008) 1511-1517.
- [96] J.M.Sloan, P.Patterson, A.Hsieh, *Polym Mater Sci Eng* (2003), 88: 354.
- [97] J.M.Dealey, *Melt Rheology and its role in plastic processing*, 1990, Van Nostrand Reinhold Editor, New York.
- [98] T.J. Pinnavaia and G.W.Beall (editors): *Polymer-Clay Nanocomposites*, 2001, N.Y. John Wiley & Sons Ltd.
- [99] P. B.Messersmith, E.P.Giannelis, *Chem. Mater.*, (1993), 5: 1064.
- [100] A.Y.Malkin, *Adv. Polym. Sci.*, (1990), 96: 69.
- [101] R.Krishnamoorti, K.Yurekli, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, (2001), 6: 464.
- [102] Q. Zhang, L. A. Archer, *Langmuir*, (2002), 18: 10435.
- [103] J.Ren, B.F.Casanueva, C.A.Mitchell, R.Krishnamoorti, *Macromolecules*, (2003), 36: 4188.

- [104] T.J.Pinnavaia, *Science*, (1983), 220: 365.
- [105] A.Ranade, A.N.D'Souza, B.Gnade, *Polymer*, (2002), 43: 3759.
- [106] M.J.Solomon, A.S.Almusallam, K.F.Seefeldt, A.Somwangthanaroj, P.Vardan, *Macromolecules*, (2001), 34: 1864.
- [107] Y.Wang, F.Cheng, Y.Li, K.Wu, *Composites Engineering* (2001), 35: 111.
- [108] C.Zilig, P.Reichert, F.Dietsche, *Kunststoffe* (1998);88:1812.
- [109] J.W.Gilman, W.H.Award, R.D.Davis, J.Shields, R.H.Harris, C.Davis, A.B.Morgan, T.E.Sutto, J.Callahan, P.C.Trulove, H.C.DeLong, *Chem. Mater.*, (2002), 14: 3776.
- [110] J.S.Wilkes, J.A.Lavesky, R.A.Wilson, C.L.Hussey, *Inorg. Chem.*, (1982), 21:1263.
- [111] H.Ngo, K.LeCompte, L.Hargens, A.B.McEwen, *Thermochim. Acta*, (2000), 97: 357.
- [112] F.A.Bottino, E.Fabbri, I.L.Fragalà, G.Malandrino, A.Orestano, F.Pilati, A.Pollicino, *Macromol. Rapid Commun.*, (2003), 24:1079.
- [113] M.Alexandre, P.Dubois, *Mater. Sci. Eng., A* (2000), 28: 1.
- [114] H.He, J.Duchet, J.Galy, J.Gerard, *J. Colloid Interface Sci.* (2005), 288: 171.
- [115] D.Horak, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (1999), 37: 3785.
- [116] Y.Wu, J.Zhang, H.Zhao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (2008), 47: 1535.
- [117] C.Yan, L.Ma, J.Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* (2005), 98: 22.
- [118] Y.Yang, J.Zhang, L.Liu, C.Li, H.Zhao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (2007), 45
- [119] S.Sinha, M.Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, (2003),28: 1539.
- [120] H.F.Kissinger, *Anal. Chem.*, (1957),29: 1702.
- [121] M.Alexandre, P.Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, (2000), 28: 1.
- [122] W.P.Wang, C.Y.Pan, *Polymer* (2004),45(12):3987.
- [123] B.M.Lombardi, R.M.Torres Sanchez, P.Eloy, M.Genet, *Appl Clay Sci.* (2006), 33(1):59.
- [124] J.L.Gardette, B.Mailhot, J.Lemaire *J. Polym Degrad Stab* (1995), 48(3):457.
- [125] R.M.Silverstein, F.X.Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons Inc.; 1998.