

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA E REGGIO EMILIA

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA

di

HIGH MECHANICS AND AUTOMOTIVE DESIGN & TECHNOLOGY

Ciclo XXIV

Direttore della scuola: Prof. Ing. Antonio Strozzi

Coordinatore del corso: Prof. Giorgio Poli

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/22

STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI IBRIDI NANOSTRUTTURATI



Presentato da:

Dott.ssa Maria Elena Darecchio

Relatore:

Prof.ssa Federica Bondioli

Correlatore:

Prof. Massimo Messori

Abstract

Negli ultimi decenni la ricerca scientifica si è addentrata sempre più nello sviluppo delle scienze e tecnologie della nanoscala, grazie soprattutto alla recente disponibilità di strumenti ed approcci innovativi che permettono l'indagine dei materiali con una risoluzione vicino al livello atomico.

Dal punto di vista tecnologico i nanomateriali risultano essere molto interessanti poiché mostrano un comportamento che è intermedio tra quello di un solido macroscopico e quello di un sistema atomico o molecolare, in gran parte correlato sia al grande numero di atomi superficiali, frazione significativa del numero totale di atomi che li compongono, sia alla ampia area superficiale specifica il cui contributo prevale su quello della piccola massa del materiale. Questa caratteristica si traduce sia in nuove che aumentate proprietà chimiche, fisiche, elettroniche ed ottiche rispetto ai corrispondenti tradizionali materiali solidi.

In particolare, nanopolveri ceramiche e metalliche, utilizzate sia tali e quali che per la preparazione di materiali compositi, sono materiali particolarmente studiati grazie alle applicazioni in svariati ambiti industriali. Il nostro studio si inserisce proprio in questo settore e si prefigge lo scopo di sviluppare e comprendere metodiche di sintesi innovative per la preparazione di materiali compositi nanostrutturati a matrice polimerica. Nello specifico si sono sviluppati compositi ibridi costituiti da una matrice polimerica di tipo epossidico e da una carica nanometrica inorganica di tipo ceramico e metallico.

Un importante vantaggio dell'utilizzo di cariche nanometriche, legato all'aumento dell'area superficiale specifica, risiede nel fatto che a parità di proprietà finali del composito è possibile inserire in matrice una quantità di carica molto inferiore rispetto all'uso di cariche micrometriche. Inoltre, l'abbassamento considerevole della percentuale in peso di carica in matrice apporta una migliorata lavorabilità del composito. Esistono però anche molte problematiche nella realizzazione di questi materiali una delle quali riguarda l'alta facilità di aggregazione delle nanoparticelle che comporta una loro disomogenea dispersione in matrice e una peggiorata interazione tra le due fasi. Pertanto, con lo scopo di migliorare la dispersione e l'adesione tra le due fasi, sono stati presi in considerazione differenti metodiche di preparazione dei compositi. Nello specifico lo studio si è articolato nello sviluppo di compositi tramite sintesi *in situ* con due modalità differenti: 1) sintesi di materiali ibridi per via sol-gel, 2) sintesi delle nanocariche in un componente precursore della matrice e successiva preparazione della matrice. Nonostante, infatti, il metodo di miscelazione meccanica di carica e matrice sia quello più utilizzato, spesso non è il metodo migliore per l'ottenimento di un composito omogeneo caratterizzato da un'alta dispersione e da una bassa agglomerazione delle nanoparticelle.

In particolare con il primo approccio sono state preparate resine epossidiche con silice, titania e zirconia mentre, con il secondo approccio, argento nanometrico è stato sintetizzato in ammine e poliammine successivamente utilizzate per la reticolazione della resina epossidica. Le nanopolveri sono state caratterizzate tramite studi morfologici, mineralogici e chimici, mentre i nanocompositi preparati sono stati analizzati anche per valutarne proprietà elettriche, ottiche, antibatteriche e, qualora utilizzati come coating, caratteristiche di resistenza al graffio.

Parole chiave: Nanocompositi, Materiali ibridi, Sintesi *in situ*

Study and characterization of nanostructured hybrid materials

In recent decades, scientific and technology development on nanoscale are an important issue for scientific research, thanks to the recent availability of tools and innovative approaches that allow materials investigation with atomic resolution.

From the technological point of view nanomaterials appear very interesting because they show an intermediate behavior between a macroscopic solid and an atomic or molecular material. This behavior is largely related to the considerable number of surface atoms that is a significant fraction of the total and to the specific surface area whose contribution prevails over that of the small mass of material. This feature is reflected both in new and increased chemical, physical, electronic and optical properties compared to the corresponding conventional solid materials.

In particular, ceramics and metal nanopowders are used to composite materials preparation because these materials have more interesting applications in various industrial fields. This study is inserted in this field and aims to develop and understand innovative synthesis methods for the preparation of nanostructured composite materials with a polymer matrix. Specifically, composites with epoxy polymer matrix with ceramic and metal nanofiller have been developed.

An important advantage of using nanofillers in place of micrometric filler to composites preparations, related to the increase specific surface area, is a less amount of filler to obtain the same final properties.

In addition, substantial lowering of the weight percentage of filler in the matrix improves the composite workability. One of the main problem in the realization of these materials is that nanoparticles have high tendency to aggregation resulting in inhomogeneous dispersion into the matrix with a consequent deteriorated interaction between two phases.

Therefore, in order to improve dispersion and adhesion between matrix and filler different composites preparation methods have been considered. In particular, the study consisted in the development of composites through *in situ* synthesis by two different ways: 1) synthesis of hybrid materials by sol-gel technique, 2) nanofillers synthesis in a matrix component and subsequent curing of the resins. Although, in fact, the mechanical mixing method is most commonly used to mix filler and matrix, often it is not the best method for obtaining a homogeneous composite characterized by highly dispersed and low agglomerate nanoparticles.

In particular, with the first approach, epoxy resins have been prepared with silica, titania and zirconia nanofiller, while with the second approach, nanometer silver was synthesized in amines and polyamines subsequently used for the curing of epoxy resin.

The obtained nanopowders have been characterized by morphological, mineralogical and chemical analysis while the prepared nanocomposites have been also analyzed to evaluate their electrical, optical, antibacterial, and, when used as coatings, scratch resistance.

Keywords: Nanocomposites, hybrid materials, *in-situ* synthesis

Pubblicazioni

Federica Bondioli, Maria Elena Darecchio, Adrian S. Luyt, Massimo Messori, Epoxy resin modified with *in situ* generated metal oxides by means of sol-gel process, DOI: 10.1002/app.34264 Journal of Applied Polymer Science, Volume 122, Issue 3, pages 1792–1799

Indice delle tabelle

Tabella 1 Proprietà della resina DER332.....	21
Tabella 2 Composizione nominale ed effettiva dei compositi preparati.....	47
Tabella 3 Condizioni di preparazione delle sospensioni di Ag in DETA e caratteristiche macroscopiche (P=precipitato, Y= yellow, B=black).....	49
Tabella 4 Lista delle sospensioni e dei compositi preparati e rispettive caratteristiche.....	49
Tabella 5 Sospensioni sintetizzate tramite metodica tradizionale.....	51
Tabella 6 Sospensioni e compositi preparati	52
Tabella 7 Elenco dei campioni preparati	53
Tabella 8 Sospensioni preparate tramite metodo tradizionale	54
Tabella 9 Sospensioni preparate e parametri di processo.....	55
Tabella 10 Sospensioni preparate con J1900.....	56
Tabella 11 Compositi preparati.....	56
Tabella 12 Contenuto nominale ed effettivo di filler.....	59
Tabella 13 Risultati TGS dei materiali preparati: temperatura ONSET (T_{ONSET}) calcolata alla massima perdita di peso nel range tra 300-450°C.....	61
Tabella 14 Spettrofotometria UV-Vis: valori di trasmittanza (T) a 450, 550 e 750nm dei materiali preparati.	67
Tabella 15 Resistenza al graffio: primo carico critico(L_{C1}) e profondità di penetrazione misurata ad 1N (Pd_{1N}) dei materiali preparati.....	69
Tabella 16 campioni preparati tramite Sintesi idrotermale (P=precipitato, Y=yellow, B= black)	73
Tabella 17 Elenco delle sospensioni analizzate al TEM	76
Tabella 18 Misure di conducibilità.....	84
Tabella 19 Compositi su cui sono state condotte prove di antibattericità	84
Tabella 20 Confronto risultati temperature di Tg da DSC e DMTA	87
Tabella 21 Valori di E' da misure DMTA	88
Tabella 22 Risultati misure in multifrequenza DMTA.....	89
Tabella 23 Valori di Ea	89
Tabella 24 Risultati analisi DSC sui compositi e confronto con metodo in autoclave.....	96
Tabella 25 misure di resistività registrate per i compositi preparati	97
Tabella 26 Risultati resistività per i compositi preparati.....	107
Tabella 27 Condizioni di sintesi delle polveri preparate.....	121
Tabella 28 Caratteristiche a $T=25^{\circ}C$	122
Tabella 29 Scheda tecnica, caratteristiche generali.....	122
Tabella 30 Caratteristiche principali delle cariche scelte	123
Tabella 31 Campioni di composito preparati.....	124
Tabella 32 Analisi elementare delle polveri tali e quali e calcinate.	131
Tabella 33 Analisi quantitativa dei risultati Rietveld-RIR	132
Tabella 34 Concentrazione percentuale delle fasi di Anatasio, Rutilo e Amorfo nelle polveri utilizzate come filler per le resine epossidiche.	144
Tabella 35 Temperatura di transizione vetrosa (Tg) nanocompositi con P25.....	150
Tabella 36 Temperatura di transizione vetrosa (Tg) nanocompositi con M6_200.....	151

Tabella 37 Temperatura di transizione vetrosa (Tg) nanocompositi contenenti M6_600	152
Tabella 38 Proprietà meccaniche compositi analizzati.....	153
Tabella 39 Lista dei campioni preparati	166
Tabella 40 Analisi chimica delle polveri di cenere di lolla di riso	168
Tabella 41 Denominazione dei campioni di polveri ottenute e relative modalità di macinazione.	169
Tabella 42 Temperature di transizione vetrosa per i campioni preparati	174
Tabella 43 Valori resistività per i compositi preparati	174
Tabella 44 Valori di resistività (MΩ*cm) dei campioni di epossidica con lolla e relative deviazioni standard.....	179

Indice delle figure

Figura 1 Struttura chimica dei gruppi epossidici contenuti a) nell'interno e b) come terminale di catena in polimeri a basso peso molecolare.....	18
Figura 2 Razioni di sintesi di DGEBA.....	20
Figura 3 (a) Rutilo, (b) Anatasio, (c) Brookite	23
Figura 4 Diagramma di stato del biossido di silicio cristallino	24
Figura 5 Rappresentazione di particelle all'interno della matrice e delle interconnessioni tra le stesse.....	34
Figura 6 Formula di DETA e PVP	48
Figura 7 Scansione DSC DETA+DER332 non reticolate, scansione da 10-200°C (10°C/min).....	50
Figura 8 Scansione DSC del campione DETA+DER332 BIANCO reticolato a 55°C 1h, prima scansione.....	51
Figura 9 Formula di struttura della Jeffamine® D-1900.....	53
Figura 10 Termogrammi dei compositi contenenti 30phr dei diversi ossidi in confronto alla curva della resina (Ep).....	60
Figura 11 Termogrammi dei compositi contenuti SiO ₂ con differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep).....	61
Figura 12 Termogrammi dei compositi contenuti TiO ₂ con differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep).....	62
Figura 13 Termogrammi dei compositi contenuti ZrO ₂ in differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep).....	62
Figura 14 Immagine SEM del campione Ep	63
Figura 15 Immagini SEM a elettroni retrodiffusi del campione Ep/SiO ₂ a contenuti differenti di phr.....	64
Figura 16 Immagini SEM a elettroni retrodiffusi del campione Ep/TiO ₂ a contenuti differenti di phr.....	65
Figura 17 Immagini SEM a elettroni secondari e retrodiffusi per il campione Ep/ZrO ₂ 50.....	66
Figura 18 Spettri UV-Vis dei campioni Ep/SiO ₂	67
Figura 19 Spettri UV-Vis dei campioni TiO ₂	68
Figura 20 Spettri UV-Vis dei campioni Ep/ZrO ₂	68
Figura 21 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep ed Ep/SiO ₂	70
Figura 22 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep/TiO ₂	71
Figura 23 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep/ZrO ₂	72
Figura 24 Diffrattogramma del campione S1065_4.....	74
Figura 25 Spettri UV-VIS di AgNO ₃ in H ₂ O, DETA+PVP4, S4085_1 e S4085_4.....	75
Figura 26 Particolare delle spettro UV-VIS di S4085_1.....	75
Figura 27 Immagini TEM di S1065_1 e S1085_1.....	76
Figura 28 Effetto del rapporto PVP/AgNO ₃ e confronto curve cumulative tra S4065_1 e S4085_1.....	77
Figura 29 Immagini TEM eseguite su S4065_1 e su S4085_1	77
Figura 30 Effetto del tipo di PVP e confronto curve cumulative tra S1065_1 e S4065_1	78
Figura 31 Immagini TEM delle particelle appartenenti a S1065_1 e S4065_1	78
Figura 32 Immagini TEM di S4085_1 A), S4085_2 B) e S4085_4 C).....	79

Figura 33 Effetto del tempo e confronto curve cumulative per i campioni S4065_1 e S4065_2	79
Figura 34 Immagini AFM del campione E1065_1.....	80
Figura 35 Immagini AFM del campione E4065_1.....	81
Figura 36 Immagini SEM del campione E1085 1h in sezione.....	82
Figura 37 Spettri UV-Vis dei compositi E1065_1 a), E1085_1 b), E1085 BIANCO c),.....	82
Figura 38 Spettri UV-Vis dei compositi E4085_1 BIANCO a), E1085_1 BIANCO b)	83
Figura 39 Vitalità dei batteri di S. aureus 8325-4 dopo 3hrs a), 24hrs b) di incubazione	85
Figura 40 Attività antibatterica contro S. aureus 8325-4 per 3 e 24hrs.....	85
Figura 41 Vitalità di E. coli dopo 3hrs a) e 24hrs b) di incubazione	86
Figura 42 Attività antibatterica dopo 3 e 24hrs di incubazione.....	86
Figura 43 Misure DMTA, confronto tra E4065 e E4085 1h.....	88
Figura 44 Regressione lineare campione E1085.....	90
Figura 45 Regressione lineare campione E1085 per “best fit”	90
Figura 46 Sospensioni di Ag ⁰ sintetizzate attraverso metodo tradizionale	92
Figura 47 Spettri UV-Vis della sospensione S1085B subito dopo sintesi a), dopo una settimana b), dopo 15 giorni c).....	92
Figura 48 Immagini TEM del campione S1065B.....	93
Figura 49 Immagini TEM del campione S1085B.....	93
Figura 50 Immagine TEM del campione S4065B a) e del campione S4085B b)	94
Figura 51 Immagini relative ai campioni di composito preparati	95
Figura 52 Spettri di percentuale di trasmittanza dei campioni E1085B a); E1065B b); E4065B c) ed E4086B d)	95
Figura 53 Immagine SEM-EDS del campione E4065B.....	97
Figura 54 Spettri UV-Vis dei campioni SA3 a), SA2 b), SA1 c)	98
Figura 55 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_70 in DETA.	100
Figura 56 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_70 in DETA.	100
Figura 57 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_100 in DETA.	101
Figura 58 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione ST1_50/100 in DETA.	101
Figura 59 risultati analisi UV VIS per il campione SJ41_55	103
Figura 60 Immagini TEM per il campione SJ45_55.....	104
Figura 61 Immagini TEM per il campione SJ45_70.....	104
Figura 62 Immagini TEM per il campione SJ45_70.....	105
Figura 63 Immagini TEM del campione SJ1960_55.....	106
Figura 64 Immagini campione EJ1960_55 a elettroni retrodiffusi.....	108
Figura 65 Immagini TEM di S4085_1 A), S4085_2 B) e S4085_4 C).....	109
Figura 66 Immagini TEM del campione S4065B e del campione S4085B.....	109
Figura 67 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_100 in DETA.	110

Figura 68 Immagini SEM e TEM per i campioni SD30_70 in DETA a); SJ45_55 b) e SJ1960_55 c)	111
Figura 69 Schema del processo di sintesi.....	120
Figura 70 Prodotti ottenuti dai diversi step di sintesi da gel combustion: a) prodotto dell'idrolisi del titanio isopropossido, b) prodotto dopo l'aggiunta dell'acido nitrico, c) prodotto dopo l'aggiunta di glicina, d) prodotto dopo combustione.....	121
Figura 71 Interno ed esterno della camera per le prove di invecchiamento.....	126
Figura 72 Strumentazione prova fotocatalicità.....	127
Figura 73 Diffrattogrammi dei campioni M1 a), M2 b), M3 c); le linee rosse indicano le posizioni angolari dell'anatasio di riferimento (JCPDS file 01-075-1537)	128
Figura 74 Immagini TEM rispettivamente del campione M1 ed M2.....	129
Figura 75 Immagini TEM del campione M3.....	129
Figura 76 Analisi TG/DTA del campione M3.....	130
Figura 77 Diffrattogrammi dei campioni M3 senza trattamento termico post sintesi a), calcinato a 200°C b), a 400°C c), a 600°C; A=Anatasio, R=Rutilo	131
Figura 78 Immagini TEM del campione M6 calcinato a 200°C a), 400°C b) e 600°C c).....	133
Figura 79 Diffrattogrammi dei campioni M3 a), M4 b) e M5 c)	134
Figura 80 Attività fotocatalitica del campione M6 calcinato a 200°C, 400°C e 600°C.....	135
Figura 81 Confronto prime scansioni per i campioni di composito.....	137
Figura 82 Confronto seconde scansioni per i campioni di composito.....	138
Figura 83 Perdita in peso % durante la prova di invecchiamento.....	139
Figura 84 Spettro IR/ATR del campione Ep. a) t = 0h, b) t = 816h.....	140
Figura 85 Spettro IR/ATR del campione A2 a) t = 0h, b) t = 816h.....	140
Figura 86 Fotografia dei campioni prima e dopo trattamento con UV.....	141
Figura 87 Fitting del picco di stretching C=O a 1738 cm ⁻¹ e del picco relativo al gruppo fenilico a 1607cm ⁻¹	142
Figura 88 Andamento dei rapporti C/1607 per i campioni di Resina Epossidica tale e quale (Ep).....	142
Figura 89 Confronto tra andamento C/F ₁₆₀₇ della Resina Epossidica tale e quale e le altre caricate con differenti concentrazioni di Anatasio, Rutilo e P25 (Degussa).....	143
Figura 90 Prove di fotocatalicità espresse come % di BM non fotodegradato contro tempo d'irraggiamento.	145
Figura 91 Prove di fotocatalicità espresse come -ln C _t /C ₀ contro tempo d'irraggiamento ..	146
Figura 92 Immagine SEM del campione Ep, elettroni secondari, spot 5.5, 5KV; Epoxy tale e quale, elettroni back scattering, spot 5.5, 25KV.....	146
Figura 93 immagine del campione A2, elettroni secondari, spot 5.5, 25KV.	147
Figura 94 Campione R2, elettroni secondari e back scattering, spot 5.5, 25KV.	147
Figura 95 Campione P2 ad elettroni secondari e back scattering, spot 5.5, 20KV.	147
Figura 96 Risultati prove di trasparenza compositi con P25, M6_200 e M6_600 nelle diverse concentrazioni %	148
Figura 97 Modulo conservativo dei nanocompositi con P25.....	149
Figura 98 Fattore di perdita (tanδ) anocompositi con P25.....	150
Figura 99 Modulo dissipativo nanocompositi con P25	151
Figura 100 Confronto Tg fra i vari nanocompositi realizzati.....	152

Figura 101 Confronto di modulo elastico a); sforzo massimo b); deformazione massima c) dei compositi analizzati	154
Figura 102 Confronto di K_{IC} a) tasso di rilascio critico di energia deformazionale (G_{IC}) b) dei nanocompositi analizzati	155
Figura 103 Fronte di frattura per la prova di tenacità dei sistemi epossidica-P25, Ep a); P05 b); P1 c); P15 d); P2 e)	156
Figura 104 Fronte di fratture dei campioni per la prova di tenacità, Ep a); A05 b); A1 c); A15 d) A2 e).....	156
Figura 105 Fronte di fratture dei campioni per la prova di tenacità, Ep a); R05 b); R1 c); R15 d); R2 e)	157
Figura 106 Curva sperimentale(croci), calcolata (linea continua) e curva differenza, ottenute dal raffinamento Rietveld-R.I.R. del campione di cenere di lolla di riso.....	168
Figura 107 Analisi granulometrica delle polveri serie I	169
Figura 108 Analisi granulometrica delle polveri serie II.....	170
Figura 109 Immagine SEM a elettroni secondari e Immagine a elettroni retrodiffusi cenere di lolla tale e quale.....	170
Figura 110 Immagine SEM a elettroni secondari e Immagine a elettroni retrodiffusi cenere di lolla tale e quale.....	171
Figura 111 Immagini SEM a elettroni secondari cenere di lolla granulometria serie I, 25KV spot 5.5.....	171
Figura 112 Immagini SEM a elettroni secondari cenere di lolla granulometria I, 25KV spot 5.5.	172
Figura 113 Campioni R0, R1_I ed R40_I	173
Figura 114 Immagine SEM elettroni secondari di R0, 15 kV spot 5.....	175
Figura 115 Immagine SEM elettroni secondari, 15 KV spot 5 ed Immagine a elettroni retrodiffusi di R0, 15 kV spot.....	175
Figura 116 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5 del campione R3_I	175
Figura 117 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 ed immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R3_I.	176
Figura 118 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R5_I.	176
Figura 119 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R5_II.....	177
Figura 120 Misure DSC sui campioni di resina con cenere di lolla reticolati con J1900	178
Figura 121 Immagini SEM a elettroni secondari e ad elettroni retrodiffusi, del campione RJ0.	179
Figura 122 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e retrodiffusi del campione RJ5_II taglio.	180
Figura 123 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e a elettroni retrodiffusi 25kV, del campione RJ5_II.	180
Figura 124 Immagini SEM a elettroni secondari 15kV del campione RJ10_II.....	181
Figura 125 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e a elettroni retrodiffusi 25kV, del campione RJ15_II.....	181

Indice

Parte I.....	11
Introduzione.....	11
Capitolo 1.....	13
1.1 Nanocompositi a matrice polimerica.....	15
1.2 Matrici polimeriche.....	17
1.2.1 Resine epossidiche.....	18
1.3 Cariche nanostrutturate.....	22
1.3.1 Biossido di titanio (TiO ₂)	23
1.3.2 Biossido di silicio (SiO ₂)	24
1.3.3 Biossido di zirconio (ZrO ₂).....	26
1.3.4 Argento (Ag ⁰)	27
1.4 Introduzione alla produzione di nanocompositi.....	28
1.5 Introduzione alla preparazione di nanocompositi ibridi con ossidi metallici.....	30
1.6 Introduzione alla preparazione di nanocompositi con nanoparticelle di Ag ⁰	34
1.7 Bibliografia.....	38
Parte II.....	43
Parte sperimentale.....	43
Capitolo 2.....	45
Resine epossidiche caricate con ossidi metallici e particelle nanometalliche generate in situ	45
2.1 Epossidica modificata con ossidi metallici generati in situ.....	46
2.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche	48
2.2.1 Sintesi di Ag ⁰ con agente di capping.....	48
2.2.1.1 Sintesi idrotermale di Ag ⁰ in DETA	48
2.2.1.2 Sintesi tradizionale di Ag ⁰ in DETA.....	51
2.2.2 Sintesi di Ag ⁰ senza agente di capping.....	52
2.2.2.1 Sintesi idrotermale di Ag ⁰ in DETA	53
2.2.2.2 Sintesi tradizionale di Ag ⁰ in DETA.....	53
2.2.2.3 Sintesi tradizionale di Ag ⁰ in J400	55
2.2.2.4 Sintesi tradizionale di Ag ⁰ in J1900.....	56
2.3 Caratterizzazioni.....	57
2.3.1 Epossidica caricata con ossidi metallici generati in situ	57

2.3.2 Epossidica carica con particelle nanometalliche.....	57
Capitolo 3.....	59
Risultati e discussione	59
3.1 Epossidica caricata con ossidi metallici generati in situ.....	59
3.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche	73
3.2.1 Sintesi idrotermale di Ag° con agente di capping in DETA: caratterizzazione delle sospensioni	73
3.2.2 Sintesi idrotermale di Ag° con agente di capping in DETA: caratterizzazione dei compositi	80
3.2.3 Sintesi tradizionale di Ag° con agente di capping in DETA: caratterizzazione delle sospensioni	92
3.2.4 Sintesi tradizionale di Ag° con agente di capping in DETA: caratterizzazione dei compositi	95
3.2.5 Sintesi idrotermale di Ag° senza agente di capping in DETA	98
3.2.6 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in DETA	99
3.2.7 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in J400	103
3.2.8 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in J1900: caratterizzazione delle sospensioni	106
3.2.9 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in J1900: caratterizzazione dei compositi	107
3.2.10 Valutazione della tipologia di sintesi: idrotermale vs tradizionale	109
3.2.11 Valutazione agente di capping: sintesi con agente di capping vs sintesi senza agente di capping.....	110
3.2.12 Valutazione del mezzo sospendente: DETA, J1400, J1900.....	111
3.3 Bibliografia.....	112
Capitolo 4.....	113
Conclusioni.....	113
4.1 Epossidica modificata con ossidi metallici generati in situ.....	113
4.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche	114
4.2.1 Sintesi di Ag° con agente di capping.....	114
4.2.1.1 Sintesi idrotermale di Ag° in DETA	114
4.2.1.2 Sintesi tradizionale di Ag° in DETA	115
4.2.2 Sintesi di Ag° senza agente di capping	115
4.2.2.1 Sintesi idrotermale di Ag° in DETA	115
4.2.2.2 Sintesi tradizionale di Ag° in DETA, J400 e J1900	115
4.3 Materiali ibridi nanostrutturati generati in situ	117
Appendice A.....	119

<i>A1 Resine epossidiche caricate con nanoparticelle di biossido di titanio.....</i>	<i>119</i>
A1.1 Parte sperimentale: preparazione delle particelle.....	119
A1.2 Parte sperimentale: preparazione dei compositi.....	122
A1.3 Materiali e Metodi	125
A1.4 Risultati e discussione: caratteristiche delle particelle	128
A1.4.1 Influenza della temperatura di ignizione	128
A1.4.2 Influenza del rapporto glicina:Ti nitrato	134
A1.4.3 Influenza della quantità di nitrato d'ammonio.....	134
A1.4.4 Attività fotocatalitica	135
A1.5 Risultati e discussione: compositi.....	137
A1.5.1 Caratterizzazione termica: calorimetria a scansione differenziale (DSC)	137
A1.5.2 Prove di fotodegradazione della matrice.....	139
A1.5.3 Prove di fotocataliticità delle superfici nanocomposite	145
A1.5.4 Misure di trasparenza	148
A1.5.5 Prove dinamico meccaniche (DMTA).....	149
A1.6 Conclusioni	158
A1.7 Bibliografia.....	161
<i>A2 Resine epossidiche caricate con cenere di lolla di riso</i>	<i>164</i>
A2.1 Parte sperimentale	165
A2.2 Materiali e Metodi	167
A2.2.1 Preparazione delle polveri	167
A2.2.2 Caratterizzazioni	167
A2.3 Risultati e Discussione.....	168
A2.3.1 Caratterizzazione delle polveri di cenere di Lolla di riso	168
A2.3.2 Caratterizzazione dei compositi reticolati con DETA	173
A2.3.3 Caratterizzazione dei compositi reticolati con J1900.....	178
A2.4 Conclusioni	182
A2.5 Bibliografia.....	183

Parte I

Introduzione

Capitolo 1

Il notevole avanzamento nelle scienze dei materiali, inevitabilmente legato alla sempre maggior richiesta industriale di materiali specifici per specifiche applicazioni, ha reso possibile il progresso nella produzione di materiali innovativi per i quali oggi non si studiano solo le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche ma ne vengono progettate ed ottenute le qualità richieste. Attualmente la filosofia che regola questi mercati affonda le proprie radici nei “*materiali su misura*” e quindi nella “*progettazione ad hoc*”.

Ne sono un esempio i materiali compositi, caratterizzati da una combinazione di due o più componenti che contribuiscono mutuamente a fornire proprietà meccaniche, fisiche e chimiche complessivamente superiori o comunque più idonee all'uso che ci si prefigge, rispetto a quelle dei suoi singoli costituenti.

I nanocompositi sono una particolare classe di questi materiali, nei quali una delle fasi ha almeno una dimensione minore di 100 nm, sono particolarmente interessanti poiché il passaggio da micro a nano comporta sostanziali cambiamenti nelle proprietà chimiche e fisiche del materiale e, conseguentemente, del composito artificiale finale. Infatti, dato che molte importanti interazioni chimiche e fisiche sono governate da proprietà di superficie, un materiale nanometrico può avere sostanzialmente proprietà differenti al suo corrispondente microscopico.

Lo studio, la formulazione e l'applicazione dei materiali nanometrici sono campo d'azione delle scienze nanotecnologiche che, ad oggi, hanno saputo sfruttare questi materiali in molteplici modalità come ad esempio per la preparazione di compositi o di rivestimenti superficiali. Sul mercato è presente una notevole gamma di materiali che può essere impiegata in svariate applicazioni afferenti al settore medicale, dell'informazione, energetico, automotive, aereospaziale, in quello cosmetico, ecc.

Dal punto di vista strutturale i materiali compositi sono costituiti da diverse fasi, quali:

- ✓ **Matrice:** materiale che avvolge o nel quale è immerso il materiale di rinforzo. Essa racchiude il rinforzo garantendo l'integrità del materiale composito. Dal punto di vista meccanico trasferisce al rinforzo il carico esterno ed opera un'azione di protezione dai fattori di stress ambientale, dall'usura e da eventuali azioni meccaniche di taglio, ecc;
- ✓ **Materiale di rinforzo** (o carica): aggiunto alla matrice sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle.

La matrice, fase maggioritaria del composito finale, definisce forma e volume dei manufatti mentre la carica è la fase discontinua.

Matrice e carica sono separate dalla zona d'interfaccia che ne rappresenta la superficie di separazione e alla quale è strettamente connesso l'ottenimento di un buon materiale composito. Nella zona d'interfaccia, infatti, deve essere mantenuta un'adequata continuità meccanica che consenta la trasmissione delle sollecitazioni da una fase all'altra.

La classificazione dei materiali compositi può seguire o la tipologia di matrice o la tipologia di carica. Nel caso dei materiali nanocompositi la tipologia di matrice è senza dubbio più interessante per una corretta classificazione. Pertanto possiamo identificare tre classi principali:

- ✓ Compositi a matrice polimerica;
- ✓ Compositi a matrice ceramica;
- ✓ Compositi a matrice metallica.

Materiali nanocompositi particellari a matrice polimerica sono descritti più dettagliatamente nei successivi capitoli.

1.1 Nanocompositi a matrice polimerica

I materiali nanocompositi a matrice polimerica, sin dal loro esordio alla fine degli anni ottanta, [1-4], hanno suscitato un vivo interesse accademico ed industriale. È idea comune che essi siano il futuro di quelli tradizionali, non solo per l'incremento delle prestazioni chimico, fisiche e meccaniche, ma soprattutto per le proprietà nuove ed inaspettate che consentiranno applicazioni ora non pensabili per le plastiche convenzionali. Questi materiali sono caratterizzati da una fase continua (matrice) di tipo polimerico, con la quale classicamente viene impregnato il rinforzo (carica), generalmente di natura inorganica.

I prodotti rinforzati a matrice polimerica hanno caratteristiche uniche come l'elevata leggerezza, resistenza meccanica e alla corrosione. Le matrici di questi compositi possono essere sia di tipo termoindurente che termoplastico, anche se le prime sono le più utilizzate.

Riguardo alla fase dispersa, se nei compositi convenzionali la carica ha dimensioni microscopiche e forma variabile, nei compositi nanostrutturati la carica impiegata ha almeno una dimensione del nanometro (al di sotto di 100nm). L'utilizzo di nanocariche può consentire ai materiali compositi di superare uno dei limiti principali al loro miglioramento prestazionale: la separazione tra le fasi [5-15]. Infatti, proprio la ridotta dimensione delle nanoparticelle consente di incrementare il più possibile la superficie di contatto e le interazioni con la matrice, migliorando così le proprietà macroscopiche del materiale. Le nanocariche se ben disperse nella matrice, consentono 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, uno degli aspetti più interessanti dell'utilizzo di nanocariche è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero rispetto alle corrispondenti cariche microscopiche. In questo modo possono essere minimizzati gli effetti indesiderati derivati dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici che comportano l'aumento della densità con la conseguente diminuzione della processabilità, l'alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e di aspetto superficiale del polimero.

Tutte le qualità espresse dai nanocompositi sono fortemente legate alla buona dispersione della carica in matrice e a seconda della natura dei materiali e dei metodi di preparazione utilizzati, si possono ottenere grandi differenze in termini di proprietà del materiale finito [16]. Se l'ottenimento di una buona dispersione della fase di rinforzo nella matrice non è raggiunto, i nanocompositi presenteranno proprietà non dissimili da quelle della sola matrice, poiché bassa è la percentuale di rinforzo [17].

Infine, le proprietà dei nanocompositi sono in relazione alla tipologia d'interfaccia tra fase dispersa e matrice, attraverso cui possiamo classificare i nanocompositi in due gruppi. Il primo è caratterizzato da compositi nei quali le fasi sono legate tra loro da forze deboli (legami ad idrogeno oppure interazioni di van der Waals), nel secondo le fasi sono legate mediante legami chimici di tipo covalente o ionico.

Esiste un'ampia varietà di particelle, fibre o lamelle, naturali o artificiali, per la preparazione di nanocompositi, ma il requisito fondamentale è che le nanocariche devono essere singolarmente disperse nella fase polimerica continua, cosa che viene complicata dall'enorme sviluppo superficiale delle nanocariche e quindi dalla loro spiccata attitudine ad aggregarsi per abbassare il proprio contenuto di energia libera di superficie. Per questo motivo lo studio

di metodi di preparativa di questi materiali è uno dei più importanti argomenti di ricerca in questo settore, infatti solo poche metodiche sono attualmente disponibili per la preparazione di compositi nanostrutturati e molto spesso alcune di quelle testate in laboratorio non possono essere trasportate al settore industriale poiché non economicamente competitive.

1.2 Matrici polimeriche

Le matrici polimeriche utilizzate per la preparazione di nanocompositi sono appartenenti a due tipologie di resine: termoplastiche e termoindurenti. Le prime sono caratterizzate da struttura molecolare lineare che durante lo stampaggio a caldo non subisce alcuna modificazione chimica. In questo caso il calore provoca la fusione del materiale plastico e la successiva solidificazione avviene durante la fase di raffreddamento. È possibile ripetere questo ciclo di operazioni, riportando quindi il polimero solido ad uno stato meno viscoso, aumentandone semplicemente la temperatura, anche se troppi riscaldamenti possono degradare le resine con la conseguenza che il numero di ristampaggi rimane comunque limitato. Esempi di polimeri termoplastici sono polietilene, polipropilene, polistirene e molti altri.

I polimeri termoplastici possono essere suddivisi in totalmente amorfi ed in semicristallini. I polimeri amorfi sono composti da catene disposte casualmente e si caratterizzano per una temperatura di transizione vetrosa (T_g) durante la quale passano dallo stato fragile, tipico dei vetri, a quello simile alle gomme. In tali polimeri la fusione del materiale non avviene ad una determinata temperatura, poiché non esiste un preciso punto di fusione e il materiale passa gradatamente dallo stato solido a quello fluido, attraverso quello viscoso. È durante questo intervallo di temperatura che i materiali vengono lavorati e trasformati.

I polimeri semicristallini sotto la temperatura di fusione T_m , sono formati da regioni amorfe e cristalline. L'intervallo utile per la lavorazione è limitato a pochi gradi centigradi poiché al di sotto della T_m il materiale è ancora solido, al di sopra di T_m si possono innescare fenomeni di degradazione termica. Rispetto ai termoplastici amorfi, questi materiali sono più resistenti all'attacco chimico (sostanze acide, basiche, solventi ecc.). Le regioni amorfe si compattano come i polimeri amorfi, mentre le regioni cristalline, sono aggregati di cristalliti sotto forma di sferuliti. Le dimensioni degli sferuliti influenzano le proprietà meccaniche e di diffusione dei polimeri. La percentuale di cristallinità, il numero e dimensione degli sferuliti ed il gradiente di cristallizzazione dipendono molto dalla temperatura di cristallizzazione e dall'orientazione macromolecolare durante la cristallizzazione.

I materiali plastici termoindurenti sono polimeri reticolati, con un grado di reticolazione molto più elevato degli elastomeri, che ostacola la mobilità delle macromolecole dando luogo ad un comportamento fragile. La loro produzione avviene in due fasi, in cui la prima riguarda la produzione di catene polimeriche, mentre la seconda è rappresentata da un trattamento termico o da una reazione chimica catalizzata, tramite la quale le catene polimeriche subiscono il processo di reticolazione. Lo stampaggio avviene durante la seconda fase di lavorazione. Questi materiali, proprio in virtù del network creato dopo la reticolazione, divengono infusibili ed insolubili. Infatti, durante la reticolazione avviene la formazione, a livello molecolare, di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti, i quali rendono irreversibile tale processo. Esempi di polimeri termoindurenti sono le resine epossidiche, i poliuretani, le resine polifenoliche, ecc.

I materiali termoindurenti sono senza dubbio la categoria di polimeri più utilizzati per la preparazione di materiali nanocompositi. Tra i vari termoindurenti, le resine epossidiche sono una classe di materiali aventi proprietà meccaniche con migliori prestazioni offrendo

ottima adesione alle fibre, buona resistenza chimica, basso ritiro e quindi bassi valori di sollecitazioni residue, associate ad una notevole stabilità termica.

In generale i polimeri termoindurenti sono spesso classificati in base alla temperatura di esercizio. Le resine epossidiche vengono utilizzate a basse temperature sino ad un massimo di 250°C. Le temperature di esercizio tra i 150° ed i 250°C, sono ideali per resine epossidiche come la *Novolac*, le epossidiche standard e le cicloalifatiche. Queste ultime risultano le migliori per l'impiego con le fibre di carbonio poiché possiedono buone proprietà meccaniche oltre ad una buona resistenza a temperature elevate. L'utilizzo di resine epossidiche è per lo più in applicazioni aeronautiche e aerospaziali, ma anche per la fabbricazione di rivestimenti protettivi o in altre applicazioni, quali materiali elettronici, compositi strutturali, pavimentazioni e adesivi.

Le resine poliestere sono termoindurenti utilizzate per la fabbricazione del vetroresina e sono contraddistinte da buone caratteristiche meccaniche e da un basso costo produttivo.

L'utilizzo di materiali compositi a temperature oltre i 250°C necessita di matrici a base di resine fenoliche. Esse assicurano elevate proprietà anche ad alte temperature, con lo svantaggio del caratteristico colore nero e dell'alta pressione necessaria durante la fasi di reticolazione.

Le matrici utilizzate nella nostra sperimentazione sono a base epossidica, di seguito viene riportata una trattazione specifica per questa tipologia di materiali.

1.2.1 Resine epossidiche

I primi studi sui sistemi epossidici risalgono agli inizi del '900, quando il chimico russo Prileschajev scopre che dalla reazione delle olefine con l'acido perossibenzoico si ottengono gli epossidi. A metà degli anni '30 il tedesco P. Schlack richiede il brevetto per una preparazione di sistemi poliamminici ad alto peso molecolare, ottenuti attraverso la reazione delle ammine con i componenti che contengono più di un gruppo epossidico. Nella descrizione del brevetto si legge: reazione dei componenti epossidici dell'epicloridrina con il bisfenolo A.

Questi materiali polimerici sono caratterizzati dalla presenza di due o più gruppi epossidici per molecola [18] (figura 1).

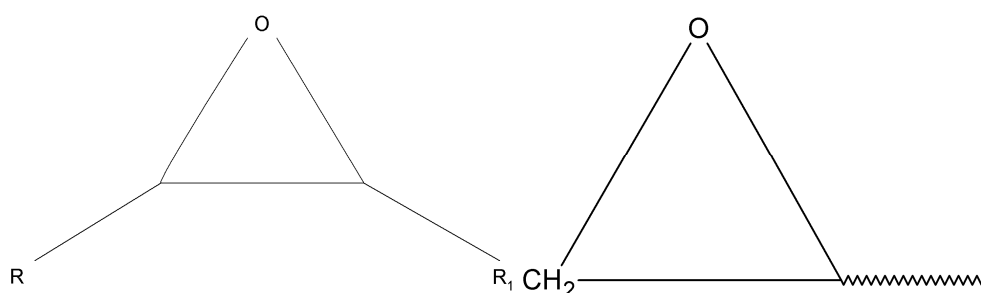


Figura 1 Struttura chimica dei gruppi epossidici contenuti a) nell'interno e b) come terminale di catena in polimeri a basso peso molecolare

L'utilizzo delle resine epossidiche prevede un trattamento termico (processo di curing o di reticolazione), che mediante un agente indurente (o reticolante), promuove reazioni di reticolazione, ottenendo materiali polimerici infusibili, fragili e con buone proprietà meccaniche. Questi materiali termoindurenti mostrano una combinazione di proprietà quali, un'eccellente resistenza meccanica e chimica, resistenza alla corrosione, buone proprietà

termiche, elettriche e stabilità dimensionale. Agendo sulla formulazione della miscela di reazione, cioè modificando il contenuto di resina epossidica, agenti indurenti e eventuali cariche e modificanti, è possibile variare e bilanciare opportunamente queste proprietà, al fine di ottenere un materiale specifico per l'uso a cui è destinato.

La miscela di reazione, per la preparazione delle resine epossidiche reticolate, è costituita da oligomeri a peso molecolare non elevato, un indurente ed eventuali modificanti reologici quali ad esempio diluenti, cariche, agenti tenacizzanti, ecc. [20]. Resina epossidica ed indurente sono i componenti reattivi.

Le resine epossidiche sono oligomeri, a diverso peso molecolare, contenenti gruppi reattivi epossidici, posti solitamente sui terminali di catena. Il numero di gruppi epossidici presenti in ogni catena determina la funzionalità della resina, dalla quale deriva la sua reattività durante il processo di curing. In commercio si trovano resine bi-, tri- e tetrafunzionali, ma le multifunzionali, cioè con più di due gruppi epossidici per catena, raggiungono elevate prestazioni, grazie ad una alta densità dei nodi di reticolazione. Nella caratterizzazione di una resina epossidica non curata i parametri più importanti da valutare, mediante prove descritte dagli standard ASTM, sono: peso equivalente epossidico (EEW), temperatura di transizione vetrosa (T_g), viscosità (η), peso molecolare (M_w) e relativa distribuzione, struttura molecolare.

Il peso equivalente (EEW) è il peso di resina richiesta per ottenere un equivalente di gruppi epossidici, indice indiretto del contenuto di gruppi reattivi e quindi del contenuto stechiometrico dei gruppi reattivi nelle resine soggette a curing.

$$EEW = PM/f \quad (1)$$

Dove:

1. PM peso molecolare della resina;
2. f numero di gruppi funzionali per macromolecola.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è la temperatura al di sotto della quale un polimero è allo stato vetroso, mentre al di sopra ha un comportamento viscoelastico. Per $T > T_g$ si può osservare una diminuzione di diversi ordini di grandezza del modulo elastico e di altre proprietà, quali viscosità e capacità termica, mentre aumenta la permeabilità e il coefficiente di espansione termico. La conoscenza della T_g è quindi fondamentale per individuare la corretta temperatura di utilizzo del materiale polimerico.

La viscosità è una caratteristica importante che interessa i processi di lavorazione. Una elevata viscosità impedisce un buon mescolamento con l'agente indurente e la formazione di un materiale polimerico non omogeneo, mentre viscosità troppo basse non favoriscono la lavorazione. Il peso molecolare e la struttura molecolare influenzano in modo significativo molte caratteristiche del materiale, tra cui viscosità e T_g . Rispetto alla struttura chimica si possono distinguere varie classi di resine non indurite con proprietà diversificate [21].

La prima resina epossidica commercializzata, è quella a base di bisglicidil-bisfenolo-A (DGEBA), che rimane ancora oggi largamente utilizzata. E' una resina bifunzionale, con due gruppi epossidici terminali e unità ripetitive contenenti gruppi idrossilici secondari. Questa

resina si ottiene dalla reazione di condensazione tra bisfenolo A ed epicloridrina, catalizzata da una base (figura 2).

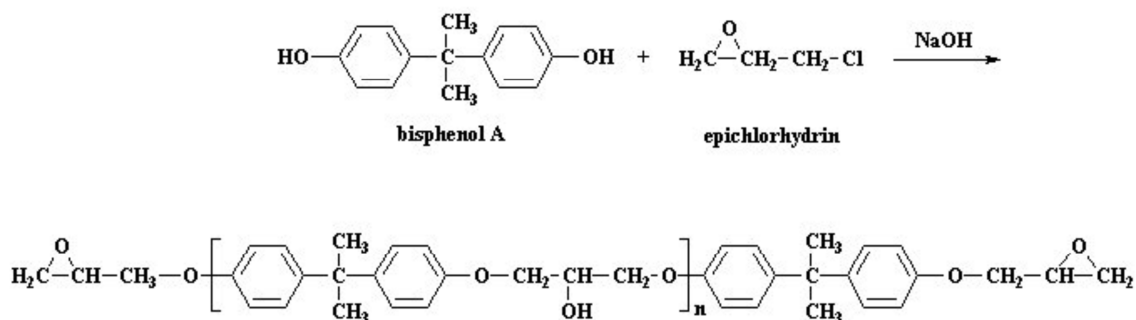


Figura 2 Reazioni di sintesi di DGEBA

Le resine DGEBA si trovano sotto forma di miscela sia allo stato liquido che allo stato solido a seconda del peso molecolare M_w . Le caratteristiche di queste resine epossidiche sono dovute a diversi fattori. In primo luogo il bisfenolo A, che conferisce durezza e resistenza anche ad alte temperature, grazie alla presenza nella struttura di anelli aromatici. I legami eterici conferiscono una buona resistenza chimica mentre ai gruppi epossidici ed ossidrilici è lasciato il merito di buone proprietà adesive. Le resine a base di DGEBA liquide sono particolarmente viscosi, con basso M_w e numero di unità ripetitive $n=0.2$ (n = grado di polimerizzazione). Solitamente sono utilizzate nella produzione di resine epossidiche solide ad alto peso molecolare, oppure sottoposte a trattamenti di curing con vari agenti reticolanti (anidridi, ammine alifatiche, fenoli, poliammidi). Il loro uso è particolarmente efficace nella formulazione di termoindurenti da utilizzarsi per rivestimenti, compositi, pavimentazioni, e dove la loro bassa viscosità facilita i processi di lavorazione. Le resine a base di DGEBA solide hanno un alto peso molecolare, un numero di unità ripetitive n variabile tra 2 e 35. Esse si differenziano per M_w , EEW e viscosità a seconda del grado di polimerizzazione. Anche queste resine subiscono trattamenti termici (curing) in modo da formare un solido reticolato. Più è lunga la catena, e quindi più è elevato il valore di n , maggiore sarà la flessibilità della resina reticolata, in quanto i gruppi epossidici finali, da cui partiranno le ramificazioni, essendo più distanziati tra loro, riducono la densità di reticolazione nell'unità di volume.

Nella nostra sperimentazione abbiamo deciso di utilizzare una resina epossidica derivata dalla DGEBA con nome commerciale DER332. La DER332 è resina epossidica liquida con peso equivalente epossidico pari a 176g/eq (il diglicidil etero chimicamente puro di bisfenolo A ha un peso equivalente epossidico di 170g/eq). Questa resina epossidica, garantisce prestazioni uniformi abbinate ad una viscosità molto bassa, un basso quantitativo di cloruri e con una colorazione chiara. La reticolazione di questa resina può essere condotta tramite l'uso di molti agenti indurenti, come ad esempio poliammine, poliammidi ecc. Le proprietà della resina epossidica DER332 vengono riportate nella tabella 1.

Tabella 1 Proprietà della resina DER332

PROPRIETÀ	VALORE	METODO
Peso equivalente epossidico (g/eq)	171-175	ASTM D-1652
Percentuale epossidico (%)	24.6-25.1	ASTM D-1652
Contenuto di gruppo epossidico (mmol/kg)	5710-5850	ASTM D-1652
Viscosità (25°C, mPa*s)	4000-6000	ASTM D-445
Contenuto di cloruro idrolizzabile	300Max.	ASTM D-1726
Contenuto d'acqua (ppm)	700Max.	ASTM D-203

La resina epossidica DER332 è stata reticolata con ammine e poliammine a diverso peso molecolare: DETA, J400, J1900.

1.3 Cariche nanostrutturate

Come precedentemente introdotto, le cariche per la produzione di nanocompositi possiedono caratteristiche dimensionali nell'ordine del nanometro e possono essere di varia tipologia. Il termine nanoparticella identifica aggregati atomici o molecolari con un diametro compreso tra 1-100nm ed in relazione alla loro natura possono essere distinte in particelle naturali o di origine antropica [22]. Le prime sono una componente chiave del nostro ecosistema; sono prodotte da nanofossili [23], vulcani, processi chimici di combustione [24], agenti microbici [25-27] e da componenti di sedimenti acquatici [28-29].

L'ottenimento sintetico delle nanoparticelle può seguire diverse vie: dal trattamento meccanico ai processi chimici e fisici. I trattamenti meccanici comportano la macinazione a secco del materiale sino all'ottenimento delle nanoparticelle desiderate [30], ma sono enormemente più utilizzate le metodiche chimiche e chimico fisiche[31-32]. Riguardo ai metodi chimici, sono particolarmente utilizzate le preparative sol-gel [33-34], la precipitazione chimica[35], la sintesi da aerosol [36], la condensazione da fase vapore [37], la sintesi via emulsione [38]ecc.

Esistono varie tipologie di nanorinforzi utilizzabili nei materiali compositi a matrice polimerica, come ad esempio gli ossidi metallici e le particelle metalliche. Per quanto riguarda gli ossidi metallici, i materiali più rilevanti per caratteristiche chimico fisiche sono gli ossidi di titanio, silicio, zirconio, ferro e alluminio. Ad esempio, le nanopolveri a base di ossido di ferro conferiscono alle vernici ed alle tinture, nelle quali sono disperse, migliori proprietà tribologiche, miglior resistenza al graffio, maggiore facilità di pulizia e maggiore resistenza ai solventi organici. Gli utilizzi sono nel campo della verniciatura dei metalli, nella tintura dei tessuti e nel campo dell'impressione grafica e fotografica. L'allumina è inoltre utilizzata nei cosmetici e in particolare per lozioni solari che forniscono protezione dai raggi ultravioletti.

Nanoparticelle metalliche sono invece impiegate per l'incremento delle proprietà elettriche, ottiche ed antibatteriche. Particolare attenzione è stata prestata per lo studio delle caratteristiche chimico fisiche di nanoparticelle d'argento, rame ed oro.

Sono anche da segnalare come filler per matrici polimeriche i nanotubi di carbonio. Nel 1985 il chimico americano Richard E. Smalley ha scoperto che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate di forma sferica. La struttura, dopo un successivo rilassamento, tende ad arrotolarsi su sé stessa, ottenendo la tipica struttura cilindrica (nanotubi).

I nanotubi possiedono delle caratteristiche meccaniche e funzionali altissime associate ad un peso specifico (quello del carbonio) di molto inferiore a quello della maggior parte dei metalli. Inoltre, non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili e questa estrema resistenza, unita alla loro flessibilità, li rende ideali per l'uso come rinforzo nei materiali polimerici.

1.3.1 Biossido di titanio (TiO_2)

Il biossido di titanio ha attirato particolare attenzione per le sue buone qualità fotocatalitiche che hanno consentito a questo materiale di essere utilizzato per la realizzazione di sostanze autopulenti e antibatteriche. Esso è uno dei più studiati ed interessanti materiali nanostrutturati poiché presenta eccellenti proprietà ottiche, elettriche, termiche e fotocatalitiche. In particolare, è impiegato come materiale funzionale, assorbente, cosmetico, catalizzatore e come sensore di gas [39]. Il TiO_2 nanometrico è inoltre un eccellente materiale per la nuova generazione di schermi solari, materie plastiche e rivestimenti. Grazie alle sue qualità fotocatalitiche è stato impiegato nella realizzazione di superfici autopulenti [40-42], e nella produzione di materiali da costruzione fotocataliticamente attivi. L'attività fotocatalitica del biossido di titanio è strettamente interconnessa all'assorbimento della radiazione UV, che consente a tale materiale di degradare contaminanti organici presenti nell'ambiente circostante. Il TiO_2 è presente in natura in tre distinte fasi cristallografiche: anatasio, brukite e rutilo. Ognuna di queste ha particolari caratteristiche e, quindi, ogni tipologia di applicazione di titanio richiede una struttura cristallina specifica e, solitamente, anche una specifica distribuzione granulometrica. In particolare, l'anatasio è un efficace fotocatalizzatore mentre il rutilo è considerato cataliticamente meno attivo.

Dal punto di vista mineralogico l'anatasio ($\beta\text{-TiO}_2$) ed il rutilo ($\alpha\text{-TiO}_2$) cristallizzano entrambi nel sistema tetragonale. In natura, il primo, forma cristalli bipiramidali molto acuti o più raramente pseudo ottaedrici o tabulari, con colore nero, giallo o blu. Il rutilo forma invece dei cristalli prismatici allungati, spesso striati. La brookite ($\gamma\text{-TiO}_2$) cristallizza nel sistema rombico (figura 3). I cristalli di questo minerale sono tabulari o lamellari con colorazione da bruno a nero. La struttura del rutilo, anatasio e brookite può essere descritta facendo riferimento ad una struttura ottaedrica, dove le tre forme cristalline differiscono tra di loro per la distorsione e l'assemblamento delle varie catene di ottaedri. Per l'anatasio, gli ottaedri condividono i vertici, per il rutilo gli spigoli, mentre entrambi sono condivisi per la brookite.

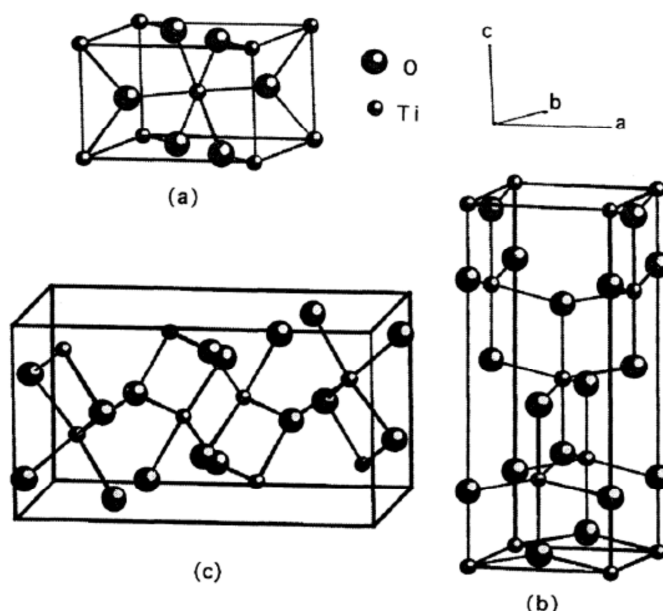


Figura 3 (a) Rutilo, (b) Anatasio, (c) Brookite

In entrambe le strutture di rutilo e anatasio ogni atomo di titanio è coordinato a 6 atomi di ossigeno e ogni ossigeno è coordinato a 3 di titanio. L'ottaedro TiO_6 , che rappresenta l'unità strutturale di base, è leggermente distorto, con due legami Ti-O lievemente maggiori degli altri 4 e con alcuni angoli di legame O-Ti-O deviati da 90° . La distorsione è maggiore nell'anatasio rispetto al rutilo. Dal punto di vista termodinamico il rutilo è la fase più stabile, mentre l'anatasio e la brookite sono metastabili e possono essere trasformati in rutilo tipicamente a $600\text{-}700^\circ\text{C}$. La trasformazione di fase anatasio-rutilo è un'area d'interesse sia scientifico che tecnologico nello studio del biossido di titanio. Tale trasformazione è cineticamente definita e la velocità di reazione è determinata da parametri quali la dimensione/forma delle particelle, la purezza, l'atmosfera e le condizioni di reazione. Il meccanismo che determina la trasformazione di fase è di nucleazione e crescita, in esso i nanocristalli di anatasio grossolani crescono e successivamente si trasformano in rutilo solo quando viene raggiunta una dimensione critica. La trasformazione di fase è dominata da effetti come la concentrazione di difetti e l'impacchettamento atomico della particella. Il metodo di sintesi utilizzato per produrre sinteticamente questi materiali è strettamente legato al polimorfo che si vuole ottenere. Pertanto, anatasio, rutilo o biossido di titanio amorfo possono essere preparati in modo distinto in relazione alle condizioni di preparazione e alle variabili di processo.

1.3.2 Biossido di silicio (SiO_2)

I silicati sono i componenti maggioritari della crosta terrestre e le rocce, i terreni, le argille e le sabbie sono in gran parte costituiti da questi. Il biossido di silicio, essendo il componente principale di vetri e ceramiche, suscita grande interesse dal punto di vista scientifico per un avanzamento continuo delle sue possibilità di applicazione.

Il biossido di silicio è un minerale polimorfo le cui tre forme cristalline a pressione atmosferica, e stabili nei seguenti intervalli di temperatura, sono: Quarzo (sino a 870°C), tridimite ($870\text{-}1470^\circ\text{C}$) e cristobalite ($1470\text{-}1710^\circ\text{C}$). In figura 4 si riporta il digramma di stato del biossido di silicio cristallino.

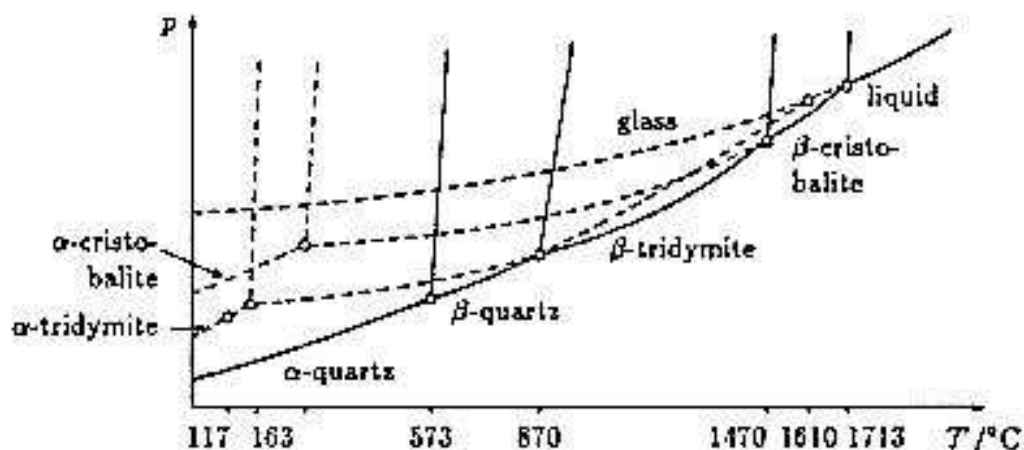


Figura 4 Diagramma di stato del biossido di silicio cristallino

Il quarzo è il minerale sicuramente più diffuso perché è la fase stabile a basse temperature e basse pressioni, mentre tridimite e cristobalite, in natura si trovano nelle rocce di origine vulcanica. La cristallizzazione del liquido è difficile, ed esso comunemente solidifica a dare un vetro, che ha gran valore per il suo bassissimo coefficiente di espansione termica ed alto punto di ammorbidimento (attorno ai 1500 °C). La silice in questa forma vetrosa si trova in natura nelle ossidiane. Le tre fasi polimorfe della silice non sono facilmente interconvertibili ed, inoltre, ciascuna delle tre esiste in una modificazione a minore temperatura ed una a maggiore temperatura (α e β , rispettivamente). Dal punto di vista strutturale, quarzo, tridimite e cristobalite, sono tutte costituite da tetraedri di SiO_4 uniti in modo tale che ogni ossigeno è in comune tra due tetraedri (da cui la composizione SiO_2), ma la disposizione dei tetraedri collegati è assai diversa nei tre cristalli. Invece, le differenze tra le forme α e β di ciascuna specie riguardano solo piccole rotazioni relative dei tetraedri, che non cambiano però il modo di collegarsi tra loro. Quindi, la trasformazione del quarzo a tridimite richiede la rottura di legami Si-O-Si e la riorganizzazione dei tetraedri in modo diverso, facendo di questo processo un evento molto lento. Diversamente la conversione α - β del quarzo comporta solo una piccola distorsione della struttura, ed è quindi un processo facile e reversibile. Esistono anche forme ad alta pressione della silice, come la coesite, la keatite e la stishovite.

La natura di semiconduttore del silicio ne favorisce l'utilizzo nel campo dell'ingegneria elettronica, nella costruzione di circuiti integrati, transistor e altri componenti elettronici. Avendo durezza 7 nella scala di Mohs è un materiale relativamente duro, pertanto viene utilizzato come abrasivo. Proprio questa capacità abrasiva può portare a specifiche malattie quali la silicosi, un'irritazione polmonare legata all'inalazione di ingenti quantità di polvere.

Le applicazioni del biossido di silicio riguardano la produzione di vetro e ceramica, la produzione di abrasivi, gel di silice (essiccante) produzione di metalli silicei e ferrosilicei, produzione di refrattari e come carica nell'industria cartaria, plastica e cementizia.

Le caratteristiche elettriche e fisiche della silice sono ampiamente sfruttate nel campo di nanomateriali. Le nanoparticelle di SiO_2 sono facili da preparare anche nel caso in cui siano richieste strutture complesse come core-shell, multistrato, mesoporose ed inclusione di altri nano-oggetti. Hanno buone caratteristiche ottiche e sono stabili a variazioni di pH e temperatura. Il loro impiego in campo industriale risale al 1933 con la produzione di coating anticorrosivi e inchiostri da stampa. Ad oggi nanoparticelle di silice vengono utilizzate nel campo cosmetico per la produzione di creme solari ed antirughe, nell'industria di materie plastiche per la produzione, ad esempio, di pneumatici a maggiore resistenza d'attrito e per la preparazione di coating con proprietà antigraffio.

1.3.3 Biossido di zirconio (ZrO_2)

Il biossido di zirconio (ZrO_2), anche detto zirconia, si presenta a temperatura ambiente come una polvere bianca, inodore e cristallina. La zirconia è un minerale polimorfo, la cui fase più abbondante, con una struttura cristallina monoclina, è la baddeleyite. La forma cristallina cubica a temperature elevate è trovata raramente in natura ma viene sintetizzata in vari colori ed utilizzata come pietra preziosa. La zirconia cubica è molto simile al diamante naturale e per questo motivo sfruttata nel settore dei preziosi. Il biossido di zirconio, sino alla temperatura di 1170°C , è presente con la struttura cristallina monoclina, da 1170°C a 2370°C con la struttura cristallina tetragonale ed oltre 2370°C con la struttura cristallina cubica. Il punto di fusione è 2680°C .

Durante il riscaldamento, la trasformazione dalla struttura monoclina alla struttura tetragonale avviene con una contrazione volumetrica di circa il 5%. Durante il raffreddamento la trasformazione inversa dalla struttura tetragonale alla struttura monoclina, di tipo martensitico, avviene con espansione volumetrica.

Il ZrO_2 è un materiale ceramico tra i più studiati ed utilizzati soprattutto in virtù dell'espansione di volume causata dalla transizione da cubico a tetragonale a monoclina che induce sforzi molto grandi e che quindi induce lo ZrO_2 a fessurarsi durante raffreddamenti bruschi. A causa di queste grandi variazioni volumetriche vari ossidi si aggiungono alla zirconia per stabilizzare le fasi tetragonali e/o cubiche: ossido di magnesio (MgO), ossido dell'ittrio (Y_2O_3), ossido di calcio (CaO) e ossido di cerio (Ce_2O_3). In alcuni casi, la fase tetragonale può essere metastabile. La fase cubica di zirconia inoltre ha una conducibilità termica molto bassa, che ha condotto al relativo uso come rivestimento di barriera termica in turbina e motori diesel per permettere il funzionamento a più alte temperature.

È utilizzata come materiale refrattario, nell'isolamento, in abrasivi, in smalti ed in glasse di ceramica. La zirconia stabilizzata è utilizzata nelle membrane dei sensori di ossigeno e nelle pile a combustibile perché ha la capacità di permettere che gli ioni dell'ossigeno si muovano liberamente attraverso la struttura del cristallo ad elevate temperature. Questa alta conducibilità ionica (e una conducibilità elettrica bassa) la rende uno degli elettroceramici più utili. Il band-gap dello ZrO_2 dipende dalla fase (cubico, tetragonale, monoclinico, o amorfo) e dai metodi della preparazione, tipicamente 5-7 eV.

Questo materiale inoltre è utilizzato nella fabbricazione di subframes per la costruzione di denti e di protesi dentali. La zirconia è inoltre un materiale dielettrico ad alto-K, ad oggi si sta studiando per applicazioni come isolante in dispositivi nanoelettronici futuri.

Le particelle su scala nanometrica di ZrO_2 sono utilizzate in applicazioni biomedicali, ad esempio nella produzione di protesi dentali ad alta resistenza. Ulteriori ricerche si stanno focalizzando sullo studio del potenziale elettrico, dielettrico, magnetico, ottico, catalitico e per le proprietà bio-mediche e legate alle bioscienze.

1.3.4 Argento (Ag°)

Le particelle di argento in forma nanometrica trovano applicazioni in svariati settori: come catalizzatori, nell'ottica e nell'elettronica e come agenti antibatterici. Molto spesso la produzione di particelle metalliche di argento non è semplice poiché a causa dell'alto rapporto tra superficie e volume esse sono più che altro costituite da ossido.

Le qualità macroscopiche di questo metallo di transizione sono l'ottima lucentezza e una colorazione bianca. Per questo motivo in passato era utilizzato sia per la produzione di monete che nella realizzazione di preziosi, uso ancora oggi assolto. Il suo impiego risale a tempi molto antichi ed infatti il nome argento deriva dal latino *argentum* che significa splendente, candido. Ci sono però evidenze storiche dell'utilizzazione di questo materiale che risalgono a tempi ben più antichi. È menzionato già in testi cuneiformi del III millennio, nel libro della Genesi, e l'analisi di resti nei siti archeologici dell'Asia minore, delle isole del Mar Egeo, e del Vicino Oriente, ecc. Dal punto di vista chimico-fisico esso è il miglior conduttore elettrico e termico tra tutti i metalli, anche maggiore del rame che però ha avuto una maggiore diffusione per via del minor costo. Oggi l'argento viene impiegato per la produzione di contatti elettrici ad elevata conducibilità, produzione di monete e preziosi, produzione di impianti odontoiatrici in lega con altri metalli per la sua non tossicità, ecc.

L'argento si trova in natura sia allo stato nativo che combinato in composti con lo zolfo, l'arsenico, l'antimonio o il cloro in svariati minerali. Esso è composto da due isotopi stabili: ^{107}Ag e ^{109}Ag , di cui il primo è il più abbondante (51,839%) ma, sono stati individuati 28 isotopi radioattivi, i più stabili di essi sono ^{105}Ag , con un'emivita di 41,29 giorni, ^{111}Ag (7,45 giorni) e ^{112}Ag (3,13 ore). Tutti gli altri hanno tempi di dimezzamento inferiori all'ora e la maggior parte di essi inferiore a 3 minuti. Questo elemento ha anche numerosi metastati, i più stabili dei quali sono ^{128}Ag (emivita: 418 anni), ^{110}Ag (249,79 giorni) e ^{107}Ag (8,28 giorni).

1.4 Introduzione alla produzione di nanocompositi

La preparazione dei nanocompositi polimerici risulta critica a causa della natura idrofoba del polimero rispetto a quella idrofila di molte tipologie di nanofiller. L'elevato rapporto tra superficie e volume delle nanocariche comporta la notevole tendenza all'aggregazione delle particelle con una conseguente eterogeneità di dispersione in matrice. Inoltre, forma, dimensione, morfologia superficiale e distribuzione del nanofiller nella matrice polimerica determinano le proprietà base del nanocomposito.

Il requisito fondamentale per ottenere un buon composito, risiede nell'ottenere la massima omogeneità per cui le particelle di nanocarica devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo che la natura eterogenea del materiale si evidenzi soltanto per campionamenti su scala nanometrica. In teoria, ciascuna particella nanometrica dovrebbe contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito. L'aspetto preparativo è dunque al centro dell'attività di ricerca in questo settore.

Una delle prime problematiche riguarda la preparazione delle cariche la cui metodica di sintesi deve tener conto della forma e dimensione delle particelle, perché in base all'applicazione avranno forma e dimensione idonee. Il nanofiller deve poi essere reso chimicamente affine al polimero ad esempio aumentandone l'idrofobicità e favorendone l'adesione e la dispersione nella matrice.

La preparazione delle particelle può seguire due vie:

- ✓ Preparazione *in situ*: le particelle vengono sintetizzate direttamente dentro ad un materiale costituente il polimero o dentro il polimero stesso;
- ✓ Preparazione *ex situ*: le nanoparticelle vengono sintetizzate e solo in un secondo momento addizionate al monomero o al polimero della matrice.

La preparazione delle particelle *in situ* è la metodica che consente di ottenere la massima probabilità di massima dispersione delle particelle all'interno della matrice. Questa metodica è tuttavia la via più difficoltosa da eseguire non solo dal punto di vista della produzione su larga scala ma anche della pratica di laboratorio.

I metodi di sintesi sfruttati per la preparazione tramite via *in situ* sfruttano la strategia *bottom up*; un insieme di metodi mediante i quali la sintesi di nanoparticelle avviene atomo per atomo o molecola per molecola, sfruttando le forze chimiche o fisiche operanti a livello nano, per assemblare unità base in più grandi strutture. Fanno parte di questa categoria i metodi di sintesi di nanoparticelle a partire da precursori gassosi o liquidi.

I processi di sintesi da fase liquida prevedono la preparazione di una soluzione, in cui i materiali precursori sono miscelati a livello atomico e/o molecolare che garantisce un'elevata omogeneità dei prodotti finali. Le basse temperature di processo, il basso costo della attrezzatura necessaria e la possibilità di preparare materiali in forma diversa (es. film sottile, gel, aerogel) sono altri punti favorevoli per queste tipologie di metodiche. Tuttavia, non sono molto sfruttate per la preparazione di grandi quantitativi di materiali a livello industriale. La motivazione risiede nel fatto che necessitano di tempistiche di processo lunghe e solitamente le materie prime utilizzate hanno un alto costo. Inoltre, i diversi passaggi necessari per il completamento del processo comportano spesso la contaminazione del materiale e pongono il problema dello smaltimento dei prodotti intermedi.

Le metodiche che sfruttano la sintesi in fase liquida sono:

- ✓ Sol-gel;
- ✓ Precipitazione da soluzioni;
- ✓ Coprecipitazione da soluzioni;
- ✓ Processo Pechini o dei citrati;
- ✓ Sintesi idrotermale.

1.5 Introduzione alla preparazione di nanocompositi ibridi con ossidi metallici

L'analisi della bibliografia riguardante matrici polimeriche caricate con ossidi metallici ha messo in evidenza le grandi qualità degli ossidi di silice, titania e zirconia. Infatti, queste nanoparticelle possono essere utilizzate per incrementare proprietà ottiche, meccaniche e chimiche della matrice in cui vengono inserite. Mentre la preparazione dei nanocompositi tramite via *ex situ*, risulta essere una pratica consolidata per la quale sono note le problematiche relative sono, invece, di recente sviluppo gli studi per la preparazione di materiali ibridi preparati per via *in situ*.

Pertanto, compositi a base di resina epossidica caricata con ossidi metallici (silice, titania e zirconia) sono stati preparati dal processo sol gel idrolitico per comparare gli effetti di differenti filler generati *in situ*. Tali compositi sono stati preparati e caratterizzati in un primo momento come materiali massivi e, successivamente, testati come coating protettivi sul policarbonato.

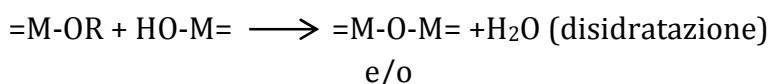
Questa metodica di preparazione tramite processo sol-gel *in situ* è stata ritenuta valida ed alternativa alla tradizionale miscelazione meccanica di matrice e carica.

Il processo sol-gel classico si attua in due fasi, la prima caratterizzata da reazioni di idrolisi e la seconda fase da reazioni di condensazione. Prima e seconda fase avvengono quasi contemporaneamente a partire dall'alcolossido metallico $M(OR)_x$, precursore dell'ossido, secondo il seguente schema:

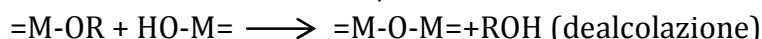
Prima fase: IDROLISI



Seconda fase: CONDENSAZIONE



e/o



La presenza nel sistema reattivo di oligomeri organici o polimeri, porta alla formazione di strutture ibride organico-inorganico in cui l'ossido di metallo e le fasi organiche sono intimamente mescolate tra di loro.

La sintesi e caratterizzazione di ibridi epossilice preparati tramite sol gel, è stata oggetto di studio di numerosi lavori bibliografici attualmente pubblicati. Matejka et al. utilizzarono diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) e Jeffamine polyoxyalkyleneamines® rispettivamente come resina epossidica ed indurente amminico. Le particelle di silice erano poi generate *in situ* a partire da tetraetossisilano (TEOS) in presenza di acqua e in catalisi acida, secondo tre differenti modalità:

- ✓ Procedura one-step (tutti i componenti della reazione erano mescolati e reagivano insieme);

- ✓ Procedura in due fasi con TEOS preventivamente idrolizzato e successivamente aggiunto a DGEBA e Jeffamine®;
- ✓ Procedura in due fasi in cui un network epossidico preformato veniva fatto reagire con l'alcolossido (il TEOS reagiva con un sistema reticolato di DGEBA- Jeffamine®) [42, 43].

Molti autori, infatti, verificarono che la struttura, la morfologia e la dispersione della silice nella matrice organica dipendono dal metodo di preparazione degli ibridi. Ne è un esempio l'utilizzo di una procedura ad una sola fase che agevola la formazione di grandi particelle di silice (diametro 100-300nm) e di aggregati di queste. Utilizzando, invece, una procedura in due fasi si accelera il processo di gelazione con la conseguente formazione di strutture di silice più piccole e maggiormente disperse (diametro 50-100nm). La morfologia ibrida più omogenea, con domini di silice di più piccole dimensioni (10-20nm), venne riscontrata attraverso l'utilizzo della preparativa in due fasi con network epossidico preformato, per la quale è stato supposto che lo sviluppo della struttura di silice sia limitata proprio dalla rete rigida del preformato epossidico.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, la resina epossidica DGEBA-Jeffamine® rinforzata con silice formata *in situ* mostra un aumento del modulo di due ordini di grandezza con basso contenuto di filler (10%vol) [44].

Spírková, Matejka e collaboratori, più recentemente prepararono e caratterizzarono materiali ibridi organici-inorganici a base epossidica, dai quali ottennero film e rivestimenti nei quali la resina convenzionale DGEBA è stata sostituita con diversi trialcossisilani con funzionalità epossidiche, utilizzando come indurenti Jeffamine® polioisialchilamine a diverso peso molecolare [45]. Per tali materiali furono studiate l'evoluzione della struttura e della morfologia in funzione delle condizioni di reazione e delle strutture molecolari dei reagenti. Macan et al. prepararono e caratterizzarono materiali ibridi organici-inorganici a base di DGEBA e 3-glicildiossipropiltrimetossisilano (GPTMS), utilizzando una Jeffamine® poli(ossipropilene) ammina come agente reticolante [46, 47]. Il GPTMS fu utilizzato come precursore della fase di silice per il processo sol gel che sfrutta l'assorbimento dell'umidità dall'aria per la reazione di idrolisi. Aumentando il contenuto di GPTMS diminuisce conversione dei gruppi epossidici, tale fenomeno è attribuito ad un ingombro sterico della fase inorganica. Inoltre, la presenza della silice immobilizza le catene organiche e incrementa la stabilità termica del materiale ibrido.

Ochi et al. prepararono diversi tipi di materiali ibridi epossi-silice da DGEBA con ammine primarie o terziarie come indurente e GPTMS o tetrametossisilano (TMOS) come precursore della silice [48-50]. In ibridi contenenti GPTMS reticolati con ammine primarie, il contributo elastico nella regione gommosa è incrementato e l'area del picco $\tan\delta$ nella regione di transizione vetrosa diminuisce con l'ibridizzazione di piccole quantità di silice. Questo aspetto viene sfruttato per eliminare una porzione della frazione del network epossidico a favore della costituzione di una rete di silice contenente un gruppo funzionale epossidico che può reagire con la componente organica. I materiali ibridi preparati a base di GPTMS sono stati proposti come adesivi poiché hanno mostrato un'adesione molto più alta rispetto alla resina non modificata. Lo stesso comportamento non fu osservato negli ibridi preparati con TMOS. L'elevata adesione osservata negli ibridi DGEBA/GPTMS, era dovuta alla formazione di legami tra il network di silice, formato sulla superficie del substrato, e il network della resina epossidica dello strato adesivo. Recentemente sono stati anche proposti nuovi adesivi basati

sulla combinazione di un sistema DGEBA/sol-gel e nanocariche come allumina o nanotubi di carbonio, Akid [51].

Turri et al. presentarono uno studio sulla resistenza al graffio e all'abrasione di coating a base di resina epossidica nanostrutturata [52]. Gli autori preparano una serie di rivestimenti nanostrutturati a base di resina epossidica DGEBA, isoforone e diammina come indurente. I nanocompositi sono preparati con il metodo top-down, disperdendo meccanicamente nanoparticelle di allumina, nanoallumina funzionalizzata e argille organomodificate. Gli ibridi bottom-up sono invece stati preparati dopo la silanizzazione delle DGEBA e dopo la co-reticolazione con TEOS, attraverso un processo sol-gel autocatalizzato. I risultati indicano che nella preparativa di nanocompositi da top-down si osservano piccoli cambiamenti nella durezza superficiale ed un leggero miglioramento nella resistenza all'abrasione. La resistenza alla nanoindentazione, verificata poi con AFM, ha osservato performances significativamente migliori nei rivestimenti ibridi ottenuti tramite sol gel chimica (metodo bottom-up).

Jeng et al. studiarono materiali ibridi fenolici Novolac/SiO₂ e cresolo Novolac epoxy/SiO₂ *in situ* tramite una reazione sol-gel con TEOS. Gli ibridi così formati sono stati utilizzati come agenti reticolanti della resina epossidica, nel complesso epossidico. Alte temperature di transizione vetrosa, eccezionale stabilità termica, ritardo di fiamma avanzata e basso coefficiente di dilatazione termica sono stati osservati per i compositi così preparati [53].

Oltre alla silice, sono stati proposti biossido di titanio e zirconia come fasi inorganiche generate *in situ* per la modificazione delle resine epossidiche. Ossidi misti di silice-titanio sono stati generati *in situ* in DGEBA, reticolata poi con 4,4-diaminodifenilsolfone [54] o in resina oligomeri epossidici cicloalifatici acrilati [55] per la preparazione di coating reticolati tramite UV. Ibridi epossidi/titanio sono stati preparati miscelando DGEBA, tetraetilortotitanato (TEOT), acetilacetone in presenza di GPTMS. La reticolazione del precursore della resina epossidi/titanio è stata effettuata con ammine alifatiche [56].

Sangermano et al. [57] prepararono film polimerici completamente trasparenti basati su network di resina epossidica fotoreticolata contenente nanoparticelle di biossido di titanio generate *in situ* tramite processo sol gel in presenza di GPTMA come agente di accoppiamento. Gli autori dimostrarono che con l'aumentare della concentrazione di TiO₂ si ottiene una diminuzione del tasso di polimerizzazione dovuto poiché vi è una competizione nell'assorbimento della radiazione UV da parte delle nanoparticelle di TiO₂. La preparazione di nanocompositi epossidi/TiO₂ con alto indice di rifrazione per la preparazione di film ottici anti riflesso vengono riportati da Yang et al. [58], i quali dimostrano che l'indice di rifrazione di questi materiali può essere regolata tra 1,61-1,797 attraverso il contenuto di TiO₂, passando da 0 a 65% in peso. Nanocompositi idrofili trasparenti a base di epossidi/TiO₂ sono stati preparati partendo da tetrabutyl titanato [59]. Ochi et al. riportarono, inoltre, la sintesi di epossidi/zirconia da DGEBA, zirconium tetra-n-propossido e acido acetico, tramite una polimerizzazione *in situ* [60]. In questo modo ZrO₂, prodotto tramite sol gel, è uniformemente disperso dentro alla matrice epossidica in dimensioni nanometriche e il materiale ibrido esibisce eccellenti prestazioni riguardo alla trasparenza ottica ed all'incremento dell'indice di rifrazione con l'aumentare del contenuto di zirconia (1.621-18.4wt%). Riguardo alle proprietà meccaniche, con l'incremento del contenuto di zirconia, il modulo elastico ad alte temperature aumenta e la temperatura di transizione vetrosa del materiale ibrido aumenta.

Sangermano et al. [61] studiò la preparazione di coating ibridi epossidici organici-inorganici nanostrutturati contenenti domini di zirconia ottenuti tramite un doppio processo di reticolazione UV/termico. I film reticolati tramite UV mostrarono un incremento dell'indice di rifrazione aumentando il contenuto di precursore di zirconia, ottenendo un valore di 1.580 con 5wt% di zirconium tetrapropossido.

1.6 Introduzione alla preparazione di nanocompositi con nanoparticelle di Ag⁰

I lavori dedicati allo studio e preparazione di compositi a matrice polimerica con nanoparticelle di Ag⁰ tramite via *in situ* risultano essere sporadici. Infatti, molti studi focalizzano l'attenzione sulla standardizzazione delle metodiche di sintesi delle nanoparticelle, altri invece cercano di approfondire le caratteristiche di compositi e nanocompositi preparati per miscelazione meccanica. Un lavoro interessante fu quello proposto da M. Ronga et al. [62], i quali sintetizzarono nanoparticelle di argento metallico tramite la tecnica delle microemulsioni. Le sospensioni di argento nanometrico ottenute vennero poi utilizzate per la formulazione di compositi nanostrutturati a base epossidica. Tali materiali, caratterizzati dal punto di vista elettrico in relazione alla temperatura di curing, aumentavano la loro resistività con l'aumento della temperatura di reticolazione, poiché quest'ultima influenza fortemente l'organizzazione delle nanoparticelle all'interno della rete epossidica.

D. I. Tee, M. Mariatti [63] et al. presentarono uno studio sull'effetto degli agenti di accoppiamento a base di silani sulle proprietà di particelle nanometriche di argento utilizzate come filler in matrici epossidiche, per la preparazione di adesivi conduttivi. I compositi preparati mostrarono una regione di transizione da bassa ad alta conducibilità, o una transizione da isolante-conduttore, nel range della frazione di volume critico tra 5-6 vol% di Ag⁰ nanometrico. Dunque, in questa concentrazione di Ag⁰ vi è un notevole incremento della conducibilità del materiale composito. Aumentando ancora il contenuto di Ag⁰ la conducibilità non viene incrementata ulteriormente in modo significativo. Lee et al. [64] valutarono gli effetti delle particelle nanometriche sulla resistività di adesivi conduttivi. I compositi preparati aggiungendo una miscela di micro lamine miste a particelle micro o nanometriche di argento ad una emulsione di polivinilacetato (PVA) vennero caratterizzati valutandone la resistività in funzione della frazione volumetrica di argento. In generale, un'efficiente conduzione elettrica è ampiamente dipendente dalle interconnessioni tra le particelle facenti parte del filler. Tali connessioni sono necessarie per far sì che la carica elettrica possa spostarsi all'interno della matrice polimerica, notoriamente dielettrica. Queste connessioni vengono solitamente ottenute tramite sinterizzazione delle particelle del filler. In figura 5 si mostra una rappresentazione schematica della disposizione delle particelle all'interno della matrice e nell'immagine C come appare il sintering.

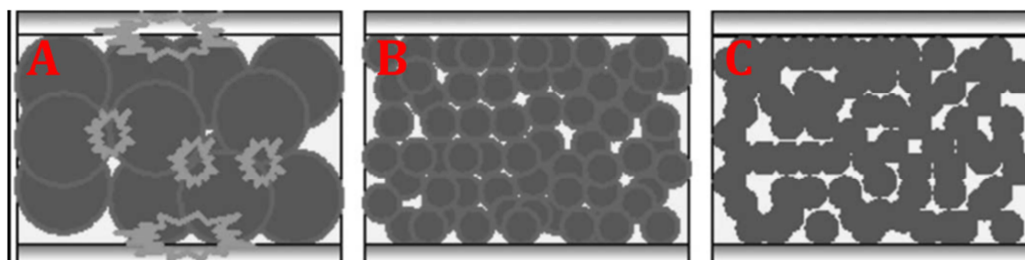


Figura 5 Rappresentazione di particelle all'interno della matrice e delle interconnessioni tra le stesse

La preparazione di materiali compositi ibridi con matrice polimerica, comporta però delle temperature di curing molto basse, le quali solitamente non sono sufficienti a determinare il

processo di sinterizzazione. Alcuni studi verificarono, però, che non sempre è necessario un contatto tra le particelle [65] ma vi è passaggio di carica anche con una distanza tra le stesse inferiore a 10nm. L. Ye et al. proposero uno studio dei compositi ottenuti dalla miscelazione di micro e nano particelle di argento utilizzate come filler di una matrice epossidica. Essi cercarono una correlazione tra le diverse condizioni di contatto tra le particelle, dovute alle differenti granulometrie, con la variazione di conducibilità elettrica del materiale massivo. I filler studiati erano scaglie micrometriche, particelle sferoidali micrometriche, miscele di nano e micro particelle sferoidali in differenti percentuali e nanoparticelle di argento. I compositi vennero vagliati al TEM per verificare l'area di contatto tra le particelle. In questo modo si osservò che per particelle micrometriche sia in scaglie che di forma sferoidale, la resistività è bassa. Miscelando, invece, particelle micro e nano in differenti percentuali, la resistività aumenta di tre ordini di grandezza. I compositi preparati solo con nanoparticelle di argento presentavano una resistività altissima. Gli studiosi, attribuirono le cause del comportamento elettrico dei compositi contenenti solo filler nanometrico, alla mancata formazione di una via tra le particelle attraverso la quale la carica potesse spostarsi. Infatti vennero osservati aggregati di particelle nanometriche sinterizzate ma che costituivano isole immerse all'interno della matrice epossidica. I compositi ottenuti con filler micrometrici mostravano un buon contatto tra le particelle lungo tutta la sezione del campione, anche se vennero individuati stretti vuoti tra particella e particella, inferiori a 10nm. In questo però il passaggio di carica avviene comunque e tali materiali manifestavano una resistività molto bassa. Jiang et al. [66] cercarono di incrementare la sinterizzazione delle nanoparticelle di argento funzionalizzate attraverso l'utilizzo di differenti surfattanti, valutando le proprietà dei rispettivi materiali preparati. Infatti, in differenti studi venne messo in evidenza che gli adesivi polimerici caricati con argento nanometrico mostrano una resistività più alta di quelli con micro filler. Addirittura, la resistività di bulk con filler nano, in alcuni casi, è talmente alta da non essere misurabile. Questo comportamento viene riferito alla maggiore superficie di contatto. Infatti, l'aumento dei contatti resistivi tra le nanoparticelle può ridurre la performance elettrica del nanocomposito; in quanto la resistenza complessiva dell'adesivo conduttivo isotropo è calcolato come la somma della resistenza del filler (R_{filler}), della resistenza tra le particelle di filler ($R_{\text{btw filler}}$) e la resistenza tra filler e matrice ($R_{\text{f-m}}$) (Eq. 1).

$$R_{\text{Total}} = R_{\text{filler}} + R_{\text{btw filler}} + R_{\text{f-m}} \quad (1)$$

Ricordando che nel materiale composito con filler nanometrico, il numero di contatti resistivi tra le particelle è molto più grande di quello tra grandi particelle (figura 5 A e B), al fine di diminuire la resistenza di contatto generale, la riduzione del numero di punti di contatto tra le particelle diventa un'ottima strada da valutare. Dunque, tali studiosi valutarono gli effetti della sinterizzazione tra le particelle in relazione alle caratteristiche elettriche del bulk, dai quali si accorsero che più le particelle erano sinterizzate tra loro e più bassa era la resistività del composito a parità di concentrazione di filler.

Concludendo quindi, la conducibilità elettrica di materiali compositi contenenti particelle metalliche, è strettamente legata sia alla concentrazione del filler che al tipo di contatto tra le particelle che lo compongono. Tuttavia quando si hanno a disposizione materiali compositi nanostrutturati le cose possono essere sensibilmente diverse. Infatti, i meccanismi di

conduzione, in questi casi, sono basati sulla conduzione elettronica tramite effetto tunnel (o tunneling) per cui i nanocompositi conduttori a matrice polimerica manifestano un drastico aumento della conduttività globale una volta superata una certa concentrazione della specie conduttiva, un comportamento condiviso con molti altri sistemi bifasici isolante-conduttore. La formulazione teorica più sovente utilizzata per rendere conto di tale transizione rimane la teoria della percolazione. Il modello originario, in sintesi, si basa sull'idea di trattare la percolazione come il passaggio di un fluido attraverso un mezzo poroso rappresentato da un reticolo cubico. Il passaggio del fluido tra le facce opposte di un generico cubetto, o di una sequenza di cubetti, viene considerato un fenomeno aleatorio e pertanto il modello può essere esteso a tutti quei problemi in cui si è interessati alle proprietà di connessione globale di un sistema macroscopico, le cui connessioni sono realizzate a livello microscopico in modo stocastico. È questo, per esempio, il caso dello studio delle proprietà di conducibilità elettrica di miscele conduttore-isolante, delle proprietà magnetiche di leghe formate da metalli con diverse caratteristiche magnetiche, dei fenomeni critici ecc.

Quindi il passaggio nell'elettronica dalla scala micrometrica a quella nanometrica non si risolve in una mera riduzione delle scale di lunghezza e di tempo nelle quali avvengono i medesimi processi fisici. Scendendo verso la scala atomica la fisica dei processi di trasporto degli elettroni nei semiconduttori cambia in modo radicale, essenzialmente perché i componenti e le interconnessioni diventano più brevi di due lunghezze caratteristiche: (a) della lunghezza di cammino medio degli elettroni, cosicché una corrente elettronica su tale breve distanza può avvenire senza collisioni e il regime di trasporto, ordinariamente dissipativo di tipo ohmico, diviene balistico; (b) della lunghezza d'onda di de Broglie degli elettroni, cosicché si manifestano gli effetti specifici della meccanica quantistica, per esempio la discretizzazione dei livelli energetici. Un altro effetto quantistico particolarmente importante è l'effetto tunnel, per il quale ha probabilità finita il processo, classicamente impossibile, in cui un elettrone attraversa una barriera di potenziale più alta della sua energia cinetica e di spessore nanometrico. Barriere di questo spessore erano già state realizzate e studiate da Esaki nel 1958 in giunzioni tra semiconduttori pesantemente drogati che avevano condotto alla scoperta del diodo a tunnel (noto anche come diodo Esaki), e quindi ai diodi a tunnel risonante, basati su sequenze di nanostrutture artificiali ottenute per epitassia molecolare.

Nelle nanostrutture zero-dimensionali come i cluster atomici, i nanocristalli e i cosiddetti punti quantici, i livelli energetici discreti si spostano apprezzabilmente con l'aggiunta o la sottrazione di una singola carica elettronica, per cui il tunnel si blocca dopo il passaggio di un singolo elettrone (bloccaggio coulombiano). Ciò rende possibile controllare il trasporto di singoli portatori di carica.

I polimeri compositi con filler a base di argento metallico stimolano grande interesse anche dal punto di vista delle proprietà antibatteriche di questo metallo. D'altronde il suo uso a tale scopo risale sin ai tempi più antichi. Per esempio, l'utilizzo dell'argento come agente purificante è riconosciuto sino al tempo degli Egizi che lo impiegavano per purificare l'acqua che veniva conservata per lunghi periodi. Oggi molti studi vengono effettuati sugli effetti antimicrobici delle nanoparticelle di argento e dei materiali compositi con esse preparati [67-71]. L'utilizzo dell'argento è anche particolarmente noto in una grande varietà di applicazioni, come nell'ambito medico ad esempio per la produzione di cateteri, o dentistico. Dae

Hong Jeong et al. studiarono l'attività antimicrobica delle nanoparticelle di argento su *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* riscontrando che una piccola concentrazione di particelle di argento nanometrico inibisce la proliferazione dei primi mentre solo blandamente per *S. aureus*. Gli effetti antibatterici dei Sali d'argento sono ben conosciuti [72] e l'argento è correntemente utilizzato per il controllo della crescita batterica in diverse applicazioni. Infatti è bene noto che gli ioni di argento ed i composti a base di argento sono molto tossici per i microorganismi, mostrando un forte effetto biocida su molte delle specie batteriche, compreso *E. coli*. L'argento nanometrico può essere effettivamente applicato nel controllo dei microorganismi e nella prevenzione di deleterie infezioni. Alcuni studi valutarono che l'effetto di inibizione dell'argento sulla crescita dei microorganismi potrebbe essere in parte dovuto alla carica positiva dello ione Ag^+ poiché questa è responsabile dell'attrazione elettrostatica con la carica negativa delle membrane cellulari dei microorganismi [73, 74]. Un differente punto di vista venne proposto da Sondi e Salopek-Sondi [75] i quali riportarono che l'attività antimicrobica delle nanoparticelle d'argento sui batteri Gram negativi dipende dalle concentrazioni di Ag ed è strettamente associato alla formazione di cavità nelle pareti cellulari dei batteri. A questo punto l'argento si accumula nelle membrane causandone permeabilità con la conseguenza della morte cellulare. Amro et al. [76] suggerirono che la riduzione dei metalli potrebbe essere causa della formazione di buche con forme irregolari che possono causare il progressivo rilascio di molecole di polisaccaridi e proteine di membrana. Dea Hong Jeong e co-worker [77] ipotizzarono che il meccanismo antimicrobico delle particelle nanometriche di Ag sia correlato alla formazione di radicali liberi e successivamente che questi danneggino le membrane cellulari. Essi verificarono tramite Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy e tramite lo studio di anti ossidanti che radicali liberi possono derivare dalla superficie di nanoparticelle di argento e possono essere responsabili dell'attività antimicrobica.

Pertanto, dall'analisi bibliografica abbiamo valutato lo sviluppo di compositi a matrice epossidica caricati con nanoparticelle di argento metallico, preparati tramite via *in situ*. Le nanoparticelle di Ag^0 sono state sintetizzate direttamente all'interno dell'agente indurente della resina epossidica, successivamente utilizzato per la reticolazione. In questo studio differenti metodiche di sintesi e diversi induritori sono stati vagliati.

Lo sviluppo e la standardizzazione dei parametri di processo della sintesi di nanoparticelle di argento metallico all'interno di ammine e poliammine è il primo importante e più delicato step di queste preparative. Alcuni lavori bibliografici sono stati realizzati tramite analoghe tipologie di preparativa [78-79]. Alla fase di standardizzazione delle variabili di processo (concentrazione, presenza di capping agent, temperatura e tempo di reazione) per la preparazione delle sospensioni segue quella di preparazione del materiale composito a matrice epossidica. La sintesi di Ag^0 è stata effettuata in una ammina ed in due poliammine differenti e, la metodologia di sintesi è stata eseguita tramite due diverse metodiche: quella idrotermale con utilizzo autoclave e quella tradizionale in becker.

Le sospensioni ottenute sono state caratterizzate e quelle con caratteristiche maggiormente interessanti (forma delle particelle, distribuzione granulometrica, stabilità) sono utilizzate per la preparazione dei compositi. Questi ultimi vengono anch'essi valutati dal punto di vista microstrutturale, comportamento meccanico, comportamento antibatterico e caratteristiche elettriche.

1.7 Bibliografia

- [1] A. McWilliams, *"Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, Nanotubes"*, NANO21C, BCC Research, Norwalk, CT, 2006
- [2] *"Polymer Nanocomposites Create Exciting Opportunities in the Plastic Industry"*, Principia Partners, Jersey City, NJ, 2005
- [3] A.M. Thayer, *Chem. Eng. News* 78 (2000) 36
- [4] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *MRS Bull.* 26 (2001) 394
- [5] AA. VV.; T.J.Pinnavia, G.W.Bell; J.Wiley ed.
- [6] M. Alexandre, P. Dubois; *Mat. Sc. Eng.*, 28, 1-63 (2000)
- [7] E. P. Giannelis; *Advanced materials*, vol.8, 29-35 (1996)
- [8] R. Dagani; *Chemical and Engineering News*, 7/6/1999
- [9] B B. Miller, *Plastics Formulating and Compounding*, vol.3
- [10] P. C. LeBaron, T. J. Pinnavia, Z. Wang; *Applied Clay Science* 15, 11-29 (1999)
- [11] M. Zanetti, G. Camino; *Macromol. Mater. Eng.*, 279 1(2000)
- [12] H. Schmidt; *Journal of Non Crystalline Solids*; 73, 681-691 (1985)
- [13] B. M. Novak; *Advanced Materials*; 5, 422-433 (1983)
- [14] E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis; *J. Chem. Phys.*; 108, 7410-7415 (1998)
- [15] A. Okada, A. Usuki; *Material Science and Engineering*; C3, 109 (1995)
- [16] Park, C., Park, O., Lim, J. and Kim, H. (2001). The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/ Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer*, 42: 7465–7475
- [17]. Gorga, R.E. and Cohen, R.E. (2004). Toughness Enhancements in Poly(methyl methacrylate) by Addition of Oriented Multiwall Carbon Nanotube, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42(14): 2690–2702.
- [18] B. Ellis. *Chemistry and Tecnology of Epoxy Resins*. 1993.
- [19] The Society of Plastics Industry. *The Epoxy Resins Formulators Training Manual*, 1984.
- [20] H. Lee and K. Neville. *Handbook of Epoxy Resins*. 1982.
- [21] K.A.D. Guzman, M.R.Taylor, J. Banfield. Environmental risk of nanotechnology: national nanotechnology initiative funding, 2000-2004. *Environ SciTechonol.* 40: 1401-7. 2006.
- [22] G. Southam, R. Donald. A structural comparison of bacterial microfossils vs. 'nanobacteria' and nanofossils. *Earth Science Reviews.* 48: 251-64. 1999.
- [23] J.F. Banfield, D.R. Veblon, B.F. Jones. Transmission electromicroscopy of subsolidus oxidation and weathering olivine. *Contrib Mineral Petrol.* 106: 110-23. 1990.
- [24] D.C. Nelson, W.H. Casey, J.D. Sison, E.E. Mack, A. Ahmad, J.S. Pollack. Selenium uptake by sulphur-accumulating bacteria. *Geochim Cosmochi Acta.* 60: 3531-9. 1996.
- [25] M. Labrenz, G.K. Druschel, T Thomsen-Ebert, B. Gilbert, S.A. Welch, K.M. Kemner, G.A. Logan, R.E. Summons, G. De Stasio, RL Bond, B. Lai, S.D. Kelly, J.F. Banfield. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfatereducing bacteria. *Science.* 290: 1744-7. 2000.
- [26] A. Marconi. Particelle fini, ultrafini e nanoparticelle in ambiente di vita e di lavoro: possibili effetti sanitari e misura dell'esposizione inalatoria. *G Ital Med Lav Erg.* 28: 258-65. 2006.

- [27] C. Van der Zee, D.R. Roberts, D.G. Racourt, C.R Slomp. Nahogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. *Geology*. 31: 993-6. 2003.
- [28] L.A.J. Garvie, R.R. Buseck. Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth Planet Sci Lett.* 224: 431-9. 2004.
- [29] WU Ming-xia, WANG Shu-lin, DING Hao-ran, HAN Guang-qiang, Preparation of ZnO Nanostructures by Roller Vibration Milling for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange; CNKI:SUN:GXGC.0.2007-12-024, *Materials for Mechanical Engineering*
- [30] Nathalie Herlin, Isabelle Bohn, Cécile Reynaud, Michel Cauchetier, Aymeric Galvez¹, and Jean-Noël Rouzaud, Nanoparticles produced by Laser Pyrolysis of hydrocarbons: analogy with carbon cosmic dust, *Astron. Astrophys.* 330, 1127–1135 (1998)
- [31] siu-Fen Lin, Shih-Chieh Liao, Sung-Wei Hung, The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 174, Issue 1, 1 August 2005, Pages 82-87
- [32] Mauro Epifani, Cinzia Giannini, Leander Tapfer, Lorenzo Vasanelli, Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 83, Issue 10, pages 2385–2393, October 2000, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01566.x
- [33] Hyung-Jun Jeon, Sung-Chul Yi, Seong-Geun Oh, Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method, *Biomaterials* Volume 24, Issue 27, December 2003, Pages 4921-4928, doi:10.1016/S0142-9612(03)00415-0
- [34] Moira Ambrosi, Luigi Dei, Rodorico Giorgi, Chiara Neto, and Piero Baglioni, Colloidal particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, *Langmuir* 2001, 17, 4251-4255
- [35] Sotiris E. Pratsinis, Flame aerosol synthesis of ceramic powders, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 24, Issue 3, 1998, Pages 197-219, doi:10.1016/S0360-1285(97)00028-2
- [36] Mark T Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 8, Issue 1, March 2003, Pages 127-133, doi:10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- [37] Xu Jiaqiang Pan Qingyi Shun Yuan Li Zhanchai, Emulsion synthesis, microstructure and gas sensing properties of nanometer zno ceramics, *Chinese journal of inorganic chemistry*, 1998, DOI: cnki:ISSN:1001-4861.0.1998-03-023
- [38] Anuradha T.V., Ranganathan S. (2007) Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches:
- [39] A comparison. *Bull. Mater. Sci.* 30:263-269. doi:10.1007/s12034-007-0046-1
- [40] Aruna S.T., Tirosh S., Zaban A. (2000) Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers. *J. Mater. Chem.* 10:2388–2391. doi:10.1039/b001718n
- [41] Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M. (2000) Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. *Lacer*, 5:157-167. Manca il doi
- [42] Matejka, L.; Dusek, K.; Plestil, J.; Kr̃z, J.; Lednický, F., *Polymer* 40, 171 1999.
- [43] Matejka, L.; Plestil, J.; Dusek, K., *J Non-Cryst Solids* 226, 114 1998.
- [44] Matejka, L.; Dukh, O.; Kolarik, J., *Polymer* 41, 1449 2000.

- [45] Spirkova, M.; Brus, J.; Hlavata, D.; Kamisova, H.; Matejka, L.; Strachota, A., J Appl Polym Sci 92, 937 2004.
- [46] Macan, J.; Ivankovic, H.; Ivankovic, M.; Mencer, H. J., J Appl Polym Sci 92, 498 2004.
- [47] Macan, J.; Ivankovic, H.; Ivankovic, M.; Mencer, H. J., Thermochim Acta 414, 219 2004.
- [48] Ochi, M.; Takahashi, R.; Terauchi, A., Polymer 42, 5151 2001.
- [49] Ochi, M.; Takahashi, R., J Polym Sci Pol Phys 39, 1071 2001.
- [50] Matsumura, T.; Ochi, M.; Nagata, K., J Appl Polym Sci 90, 1980 2003.
- [51] May, M.; Wang, H. M.; Akid, R., Int J Adhes Adhes 30, 505 2010.
- [52] Turri, S.; Torlaj, L.; Piccinini, F.; Levi, M., J Appl Polym Sci 118, 1720 2010.
- [53] Liu, Y. L.; Lin, Y. L.; Chen, C. P.; Jeng, R. J., J Appl Polym Sci 90, 4047 2003.
- [54] Lu, S. R.; Zhang, H. L.; Zhao, C. X.; Wang, X. Y., J Appl Polym Sci 101, 1075 2006.
- [55] Karata, S.; Kizilkaya, C.; Kayaman-Apohan, N.; Gungor, A., Prog Org Coat 60, 140 2007.
- [56] Wu, C. C.; Hsu, S. L. C., J Phys Chem C 114, 2179 2010.
- [57] Sangermano, M.; Malucelli, G.; Amerio, E.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Di Gianni, A.; Voit, B.; Rizza, G., Macromol Mater Eng 291, 517 2006.
- [58] Guan, C.; Lu, C. L.; Liu, Y. F.; Yang, B., J Appl Polym Sci 102, 1631 2006.
- [59] Sadjadi, M. S.; Farhadyar, N., J Nanosci Nanotechno 9, 1172 2009.
- [60] Ochi, M.; Nii, D.; Suzuki, Y.; Harada, M., J Mater Sci 45, 2655 2010.
- [61] Sangermano, M.; Voit, B.; Sordo, F.; Eichhorn, K. J.; Rizza, G., Polymer 49, 2018 2008.
- [62] Minzhi Ronga, Mingqiu Zhanga, Hong Liua, Hanmin Zenga; Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin Polymer 40 (1999) 6169–6178
- [63] D.I. Tee, M. Mariatti, A. Azizan, C.H. See, K.F. Chong; Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites; Composites Science and Technology, Volume 67, Issues 11-12, September 2007, Pages 2584-2591
- [64] Hsien-Hsuen Lee, Kan-Sen Chou, Zong-Whie Shih; Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives
- [65] Lilei Ye; Zonghe Lai; Johan Liu; Tholen, A.; Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives; IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING, VOL. 22, NO. 4, OCTOBER 1999
- [66] HONGJIN JIANG, KYOUNG-SIK MOON, JIONGXIN LU, and C.P. WONG Conductivity Enhancement of Nano Silver-Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization; Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 34, No. 11, 2005
- [67] Dae Hong Jeong PhD et al.; Antimicrobial effects of silver nanoparticles; Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Volume 3, Issue 1, March 2007, Pages 95-101
- [68] Ivan Sondi, Branka Salopek-Sondi; Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria; Journal of Colloid and Interface Science, Volume 275, Issue 1, 1 July 2004, Pages 177-182
- [69] Durán, Nelson; Marcato, Priscyla D.; De Souza, Gabriel I.H.; Alves, Oswaldo L.; Esposito, Elisa; Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment; Journal of Biomedical Nanotechnology, Volume 3, Number 2, June 2007 , pp. 203-208(6)
- [70] David Roe, Balu Karandikar, Nathan Bonn-Savage, Bruce Gibbins and Jean-Baptiste Roullet; Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles; .

Antimicrob. Chemother. (2008) 61 (4): 869-876. doi: 10.1093/jac/dkn034 First published online: February 27, 2008

[71] Kyung-Hwan Cho, Jong-Eun Park, Tetsuya Osaka, Soo-Gil Park, The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient; *Electrochimica Acta* Volume 51, Issue 5, 10 November 2005, Pages 956-960, Electrochemical Micro & Nano Technologies (EMT 2004)

[72] Simon Silver, Bacterial resistances to toxic metal ions - a review; *Gene* Volume 179, Issue 1, 1996, Pages 9-19

[73] Tarek Hamouda, Andrzej Myc, Brian Donovan, Amy Y. Shih, Jon D. Reuter, James R. Baker; A novel surfactant nanoemulsion with a unique non-irritant topical antimicrobial activity against bacteria, enveloped viruses and fungi; *Microbiological Research* Volume 156, Issue 1, 2001, Pages 1-7

[74] Pavel Dibrov, Judith Dzioba, Khoosheh K. Gosink, and Claudia C. Häse; Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag⁺ in *Vibrio cholera*; *Antimicrob Agents Chemother.* 2002 August; 46(8): 2668-2670; doi: 10.1128/AAC.46.8.2668-2670.2002

[75] Ivan Sondi Branka Salopek-Sondi; Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria; *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 275, Issue 1, 1 July 2004, Pages 177-182; doi:10.1016/j.jcis.2004.02.012

[76] Nabil A. Amro, Lakshmi P. Kotra, Kapila Wadu-Mesthrige, Alexy Bulychev, Shahriar Mobashery, and Gang-yu Liu; High-Resolution Atomic Force Microscopy Studies of the *Escherichia coli* Outer Membrane: Structural Basis for Permeability; *Langmuir*, 2000, 16 (6), pp 2789-2796; DOI: 10.1021/la991013x

[77] Jiongxin Lu, Kyoung-Sik Moon and C. P. Wong; Development of Novel Silver Nanoparticles/Polymer Composites as High K Polymer Matrix by *In-situ* Photochemical Method

[78] Suresh Pothukuchi, Yi Li, C. P. Wong Development of a novel polymer-metal nanocomposite obtained through the route of *in situ* reduction for integral capacitor application

[79] Jiongxin Lu, Kyoung-Sik Moon, Jianwen Xu and C. P. Wong ; Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing *in-situ* formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications; *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1543-1548

Parte II

Parte sperimentale

Capitolo 2

Resine epossidiche caricate con ossidi metallici e particelle nanometalliche generate in situ

La seconda parte di questo lavoro è dedicata alla presentazione dell'attività di ricerca e alla relativa discussione dei dati ottenuti. La discussione è ripartita in due argomenti di cui il primo riguardante compositi polimerici ibridi addizionati con cariche di ossidi metallici (silice, titania e zirconia), mentre il secondo sviluppa lo studio di resine epossidiche addizionate con nanoparticelle metalliche di argento. In entrambe i casi le nanoparticelle sono ottenute nei rispettivi compositi tramite *via in situ*.

2.1 Epossidica modificata con ossidi metallici generati *in situ*

La matrice epossidica è stata preparata con una resina ad alta purezza del bisfenolo A diglicildietere (D.E.R.® 332, Dow Chemicals Co.) con il massimo di peso equivalente ($pe=178$) (Sigma Aldrich, Milano, Italy), reticolata con Poli(propilen glicole)-*b*-poli(etilene glicole)-*b*-poli(propilen glicole) bis(2-aminopropil etere) con un peso molecolare di circa 1900 (Jeffamine® J1900, Huntsman Petrochemical Corp.), acquistata tramite Sigma-Aldrich (Milano, Italy). Le cariche inorganiche sono state ottenute utilizzando tetraetossisilano (TEOS), titanio iso-propossido (TIP), zirconio iso-propossido (ZIP), acetilacetone, etanolo ossido dibutilstagno (DBTO), tutti acquistati tramite Sigma-Aldrich (Milano, Italy). Lastrine di policarbonato (PC) (Makroclear™ provided by Arla Plast, Sweden), tagliate in dimensioni 5X35X35mm, sono usate come substrato per l'applicazione dei coating. Tutti i materiali sono stati usati senza alcuna ulteriore purificazione.

La preparazione delle resine epossidiche modificate con generazione *in situ* di SiO_2 ha previsto la miscelazione di TEOS, acqua, etanolo e DBTO (rapporto molare 1:4:4:0.01) a temperatura ambiente per 10min con agitatore magnetico.

Tenendo conto della maggiore reattività degli alcossidi di titania e zirconia, rispetto al TEOS, la preparazione delle relative resine epossidiche modificate è avvenuta trattando TIP e ZIP con acetilacetone con lo scopo di diminuire la loro reattività [1]. In questa reazione, l'acqua non è stata aggiunta alla miscela reattiva ma è stata direttamente assorbita dall'atmosfera esterna in assenza di un catalizzatore sol-gel. TIP o ZIP sono stati mescolati con acetilacetone (rapporto molare 1:1) a temperatura ambiente per circa 40min. Prima della completa gelazione del sistema, in tutte le miscele viene aggiunta, sotto agitazione magnetica, Jeffamine ® J1900 sino all'ottenimento di una soluzione omogenea. La soluzione è stata poi mescolata a DER ® 332 e successivamente colata negli stampi in silicone o utilizzata per rivestire, attraverso un roll-coater, le lastre di PC. I materiali sono mantenuti a temperatura ambiente per 24hrs e successivamente portati a 120°C per 4hrs in forno. Jeffamine ® J1900 e DER ® 332 sono mescolate in rapporto stechiometrico, mentre le quantità di TEOS, TIP e ZIP sono variate in modo da ottenere un valore del contenuto nominale di ossido pari a phr 10, 30 e 50. In tabella 2 si riportano i codici e la composizione dei campioni preparati.

Tabella 2 Composizione nominale ed effettiva dei compositi preparati

Codice materiale	filler	Contenuto nominale di filler	
		(phr)	(wt%)
Ep	-	0	0
Ep/SiO ₂ 10	SiO ₂	10	9.1
Ep/SiO ₂ 30	SiO ₂	30	23.1
Ep/SiO ₂ 50	SiO ₂	50	33.3
Ep/TiO ₂ 10	TiO ₂	10	9.1
Ep/TiO ₂ 30	TiO ₂	30	23.1
Ep/TiO ₂ 50	TiO ₂	50	33.3
Ep/ZrO ₂ 10	ZrO ₂	10	9.1
Ep/ZrO ₂ 30	ZrO ₂	30	23.1
Ep/ZrO ₂ 50	ZrO ₂	50	33.3

2.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche

La sintesi delle particelle nanometriche di argento è stata eseguita attraverso differenti metodologie. Sono state sperimentate sintesi con e senza agente di capping ed utilizzando sia il metodo solvotermale in autoclave che quello tradizionale. Infine, le particelle sono state sintetizzate in diverse ammine sia monomeriche che polimeriche. Le sospensioni caratterizzate da particelle con alta stabilità nel sospendente e con caratteristiche dimensionali e forma desiderate, sono state scelte per la preparazione di materiali compositi a matrice epossidica.

2.2.1 Sintesi di Ag^0 con agente di capping

2.2.1.1 Sintesi idrotermale di Ag^0 in DETA

La sintesi delle nanoparticelle di argento è stata eseguita all'interno di dietilentriammina (DETA Sigma Aldrich, figura 6), che è sia sospendente che agente riducente del sale di argento (AgNO_3 , Carlo Erba). Infatti la DETA, una volta disciolto il sale di argento in essa, è in grado di ridurre gli ioni Ag^+ in Ag^0 e quindi di indurre la nucleazione e la crescita di nanostrutture di argento metallico. Lo studio bibliografico mostra che spesso l'ottenimento di una sospensione stabile necessita dell'utilizzo di un agente di capping, cioè un materiale che durante la fase di nucleazione e accrescimento delle particelle svolge azione di controllo sia sulla forma che sulle dimensioni. Gli agenti di capping utilizzati possono essere differenti, nel nostro caso specifico si è scelto il polivinilpirrolidone (PVP Sigma Aldrich, figura 6). Benjamin Wiley et al. [2] verificarono che il PVP svolge un ruolo critico nella produzione di nanostrutture di argento con buona uniformità e stabilità nel rapporto dimensione/forma. Infatti, l'ossigeno e l'azoto presenti nel monomero di PVP sono unità in grado di promuovere l'adsorbimento delle catene di polimero sulla superficie delle particelle di argento. Inoltre, è stato suggerito un possibile legame tra il PVP e la crescita anisotropa dell'argento.

Nella sperimentazione qui presentata sono stati valutati due pesi molecolari del monomero di PVP con MW=10000 e 40000 (rispettivamente nominati PVP1 e PVP4) ed il loro contributo alle caratteristiche morfologiche e granulometriche delle particelle ottenute in sospensione.

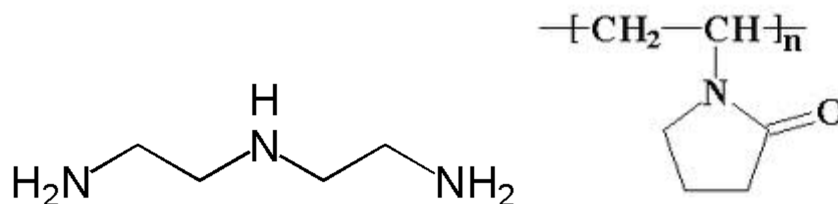


Figura 6 Formula di DETA e PVP

La preparativa prevede che le sospensioni siano preparate miscelando DETA e PVP sotto agitazione magnetica a 100°C. Alla completa dissoluzione del polimero si inserisce l'argento nitrato. Le quantità di DETA (50ml) e di AgNO_3 (0.3541 g) vengono mantenute invariate mentre viene cambiata la quantità di PVP (tutte le informazioni per tempi, temperature e rapporti molari sono indicati in tabella 3). La soluzione viene posta in un vessel di teflon e sistemata in autoclave a 160°C per tempi compresi tra 1 e 24 ore.

Tabella 3 Condizioni di preparazione delle sospensioni di Ag in DETA e caratteristiche macroscopiche (P=precipitato, Y= yellow, B=black).

	PVP/AgNO ₃ frazione molare (mM) in 50ml di DETA																					
	5	10	50	65								75	80	85								
Tempo (hrs)	4	4	4	1		2		4		24		4		4		1		2		4		24
PVP (MW)	1	1	1	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	4
Colore	X	X	Y	B	B	B	B	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	B	B	B	B	Y	Y	Y
Stabilità (gg)	P	P	2	15	15	15	15	7	7	2	2	7	7	7	7	15	15	15	15	7	7	2

Le sospensioni con una maggiore stabilità nel tempo, sono utilizzate per la preparativa dei materiali compositi a matrice epossidica. In tabella 4 si riporta la lista dei campioni di sospensione preparati e dei relativi materiali compositi.

Tabella 4 Lista delle sospensioni e dei compositi preparati e rispettive caratteristiche.

SOSPENSIONE	COMPOSITO	PVP/AgNO₃	PVP (MW)	TEMPO reazione (hrs)	Ag° (wt %, composito)
S1065_1 BIANCO	E1065_1 BIANCO	-	10000	1	-
S1065_1	E1065_1	65	10000	1	0.07
S1065_2	-	65	10000	2	-
S1065_4	-	65	10000	4	-
S1065_24	-	65	10000	24	-
S1085_1 BIANCO	E1085_1 BIANCO	-	10000	1	-
S1085_1	E1085_1	85	10000	1	0.06
S1085_2	-	85	10000	2	-
S1085_4	-	85	10000	4	-
S1085_24	-	85	10000	24	-
S4065_1 BIANCO	E4065_1 BIANCO	-	40000	1	-
S4065_1	E4065_1	65	40000	1	0.07
S4065_2	-	65	40000	2	-
S4065_4	-	65	40000	4	-
S4065_24	-	65	40000	24	-
S4085_1 BIANCO	E4085_1 BIANCO	-	40000	1	-
S4085_1	E4085_1	85	40000	1	0.06
S4085_2	-	85	40000	2	-
S4085_4	-	85	40000	4	-
S4085_24	-	85	40000	24	-

I materiali compositi sono caratterizzati da una matrice a base epossidica (DER332 -Sigma Aldrich), reticolata con la sospensione di ammina. DETA e DER332 sono stati miscelati assieme con un rapporto equivalente 1:1. La miscela viene posta in ultrasuoni per 10 minuti e successivamente in forno a 55°C sino a reticolazione (30 min). Il completamento del processo di reticolazione avviene con un trattamento successivo di post curing a 120°C per 1hrs. Infatti, tramite misure DSC si verifica che il processo di reticolazione inizia a circa 45°C per terminare a circa 120°C. Dopo diverse prove di reticolazione si è verificata la necessità iniziale di un processo di pre curing a bassa temperatura (55°C) per evitare la formazione di bolle e la comparsa di una forte colorazione bruna della matrice. Al pre curing viene fatto seguire un post curing a 120°C, in modo da ultimare la reticolazione. In figura 7 si mostra la prima scansione DSC da 10-200°C (10°C/min), della miscela di DER332 e DETA nelle quantità stabilite, come è possibile osservare il picco esotermico ha il massimo a 86°C. Esso sparisce in seconda scansione.

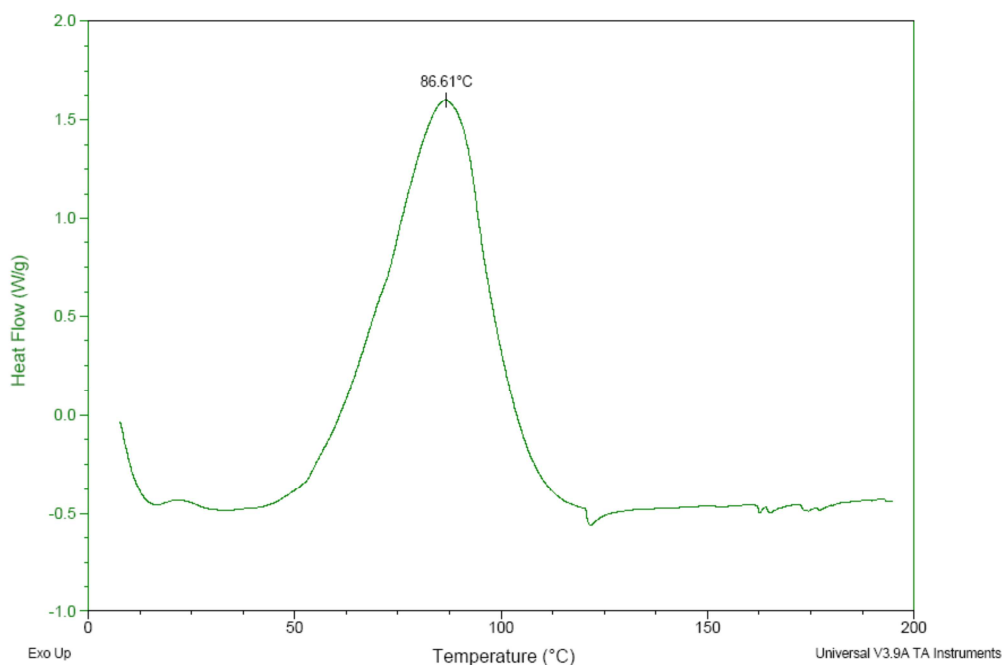


Figura 7 Scansione DSC DETA+DER332 non reticolate, scansione da 10-200°C (10°C/min).

In figura 8 si riporta la prima scansione della miscela DER332+DETA parzialmente reticolata a 55°C per 1hrs, dalla quale si osserva una banda esotermica con massimo a 116°C, indice della incompleta reticolazione.

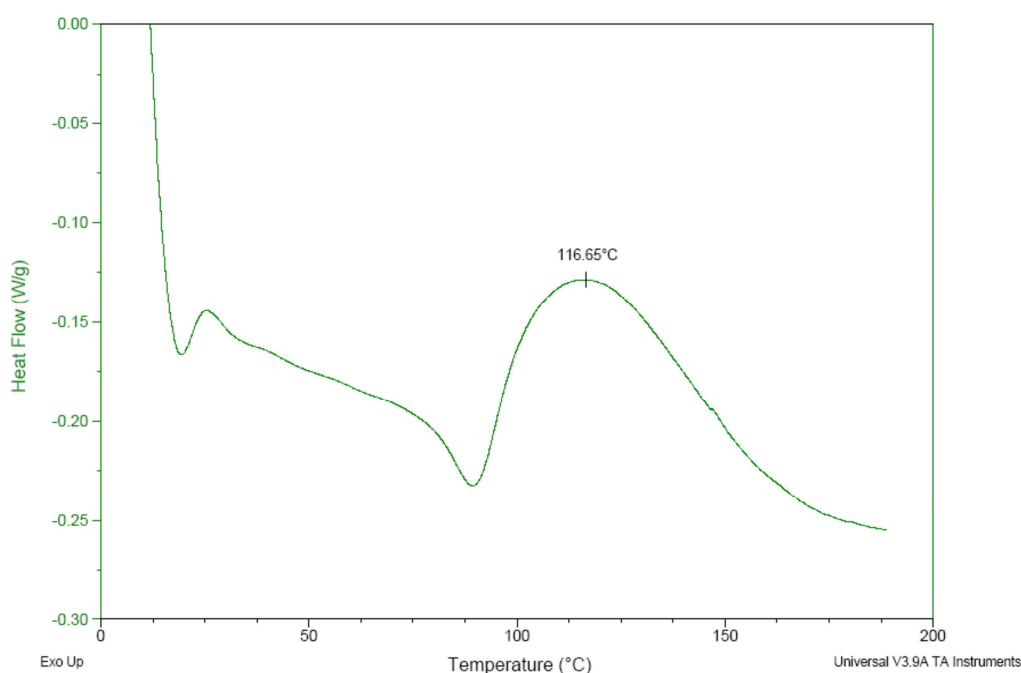


Figura 8 Scansione DSC del campione DETA+DER332 BIANCO reticolato a 55°C 1h, prima scansione.

Dopo 1hrs di trattamento post curing a 120°C, le misure DSC definiscono la resina completamente reticolata in quanto sparisce completamente la banda esotermica.

2.2.1.2 Sintesi tradizionale di Ag⁰ in DETA

Alla metodica in autoclave è stata affiancata la sintesi per via tradizionale. La preparazione delle nanoparticelle di argento è stata eseguita all'interno di dietilentriammina (DETA Sigma Aldrich), sospendente ed agente riducente del sale di argento (AgNO₃, Carlo Erba). Anche in questo caso è stato utilizzato il PVP come agente di capping polimerico, in due differenti pesi molecolari (MW=10000 e MW=40000, rispettivamente abbreviati con PVP1 e PVP4). La preparativa prevede che DETA e PVP vengano miscelati sotto agitazione magnetica a 160°C. Alla completa dissoluzione del polimero si inserisce l'argento nitrato. Le quantità di DETA (50ml) e di AgNO₃ (0.3541 g) vengono mantenute invariate mentre viene cambiata la quantità di PVP (tutte le informazioni per tempi, temperature e rapporti molari sono indicati in tabella 5).

Tabella 5 Sospensioni sintetizzate tramite metodica tradizionale

SOSPENSIONE	S1065B	S1085B	S4065B	S4085B
PVP/AgNO ₃ *	65	85	65	85
Tempo (min)	10	10	10	10
PVP (MW)	10000	10000	40000	40000
Colore	Nero	Nero	Verde scuro	Verde scuro
Stabilità (days)	10	10	10	10

*PVP/AgNO₃ frazione molare (mM) in 50ml di DETA

Il rapporto PVP/AgNO₃ utilizzato in questa metodica è stato scelto in modo da ottenere dei campioni confrontabili con quelli, maggiormente stabili, ottenuti dalla metodica in autoclave.

I materiali compositi preparati sono caratterizzati da una matrice a base epossidica (DER332 - Sigma Aldrich) reticolata con la sospensione di poliammina. Analogamente ai preparati precedenti, la metodica per la preparativa dei compositi prevede la miscelazione tramite agitazione magnetica di DETA e DER332, rispettivamente con un rapporto equivalente 1:1. Il tutto viene poi posto in ultrasuoni per 10 minuti, ed infine in forno a 55°C sino a reticolazione (30 min). Il completamento del processo di reticolazione avviene con un trattamento successivo di post curing a 120°C per 1hrs.

Le sospensioni preparate sono state utilizzate per la preparazione di compositi a base epossidica, una lista dei campioni è riportata in tabella 6.

Tabella 6 Sospensioni e compositi preparati

Sospensione	Composito	PVP (MW)	PVP/AgNO₃
S1085B BIANCO	E1085B BIANCO	10000	-
S1065B	E1065B	10000	65
S1085B	E1085B	10000	85
S4085B BIANCO	E4085B BIANCO	40000	-
S4065B	E4065B	40000	65
S4085B	E4085B	40000	85

2.2.2 Sintesi di Ag⁰ senza agente di capping

L'azione degli agenti di capping è bene nota, ed alcune proprietà del PVP sulla sintesi di nanoparticelle di argento sono state verificate nei metodi di sintesi precedentemente introdotti. Con lo scopo di ottenere maggiori informazioni riguardanti l'azione dell'agente di capping su forma, dimensione e stabilità delle particelle in sospensione, si sono standardizzate metodiche di preparazione di argento nanometallico colloidale in poliammine senza l'utilizzo di alcun agente ricoprente. Per la preparazione di argento colloidale si sono prese in considerazione DETA e due differenti poliammine polimeriche a differente peso molecolare, impiegate sia come agente riducente di Ag⁺ che come reticolante dell'eossidica nella preparazione della matrice del composito.

Il peso molecolare delle poliammine polimeriche e non scelte influisce sulle caratteristiche meccaniche del composito finale. Infatti, passando da DETA, triammina non polimerica, alle poliammine J400 e J1900 si aumenta progressivamente il peso molecolare del reticolante con il conseguente aumento dell'elasticità della resina finale. Da DETA (Mw=103.1) a Jeffamine® J1900 (Mw=2000, figura 9) si ottengono matrici epossidiche che da rigide e fragili, a temperatura ambiente, divengono elastiche e gommose.

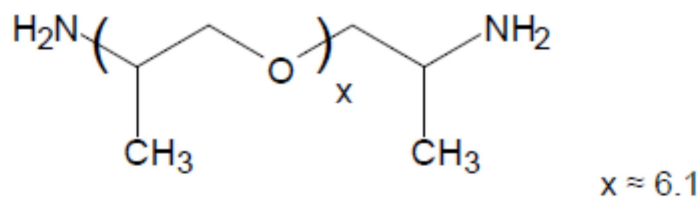


Figura 9 Formula di struttura della Jeffamine® D-1900

Le sospensioni ottenute sono state caratterizzate studiando morfologia e distribuzione granulometria delle particelle. In ultima analisi le sospensioni maggiormente interessanti in termini di stabilità e con particelle a granulometria nanometrica sono state utilizzate per la preparazione dei materiali compositi a base di resina epossidica DER332.

Di seguito vengono discussi i metodi di sintesi delle particelle nelle tre differenti ammine.

2.2.2.1 Sintesi idrotermale di Ag⁰ in DETA

Il metodo in autoclave ha previsto le stesse condizioni di temperatura e lo stesso rapporto in peso DETA/AgNO₃ utilizzate per le sospensioni con PVP. Sono stati, invece, variati i tempi di reazione. L'argento nitrato, macinato finemente in mortaio d'agata è stato posto in DETA mescolando il tutto con agitatore magnetico per 10 min. La miscela è infine stata inserita nel vessel di teflon, successivamente posizionato in forno a 160°C per 30 min, 1hrs e 2hrs. In tabella 7 si riportano le condizioni di sintesi utilizzate.

Tabella 7 Elenco dei campioni preparati

SIGLA	DETA/AgNO ₃ (wt/wt)	T (°C)	TEMPO (hrs)	COLORE	STABILITÀ (days)
SA1	135	160	1/2	giallo	-
SA2	135	160	1	grigio	1
SA3	135	160	2	grigio	deposito

2.2.2.2 Sintesi tradizionale di Ag⁰ in DETA

Sospensioni di argento sono preparate con il metodo tradizionale tramite cui si sono variate le condizioni di tempo e il rapporto DETA/AgNO₃ rispetto alla sintesi in autoclave. La motivazione del cambiamento di tutti i parametri di processo è dovuta a vari fattori:

1. concentrazione di argento nei compositi preparati con PVP molto bassa;
2. temperatura utilizzata con il metodo in autoclave troppo alta per un buon controllo della fase di nucleazione e accrescimento delle particelle senza l'utilizzo di un agente di capping.

Il metodo prevede l'inserimento di DETA e di AgNO₃, preventivamente macinato in mortaio d'agata, all'interno di un pallone immerso in un bagno ad olio termostato. I campioni preparati e le relative condizioni di reazione, vengono elencati in tabella 8.

Tabella 8 Sospensioni preparate tramite metodo tradizionale

SOSPENSIONI	DETA/AgNO₃ (wt/wt)	T °C	TEMPO (days)	MATERIALE	COLORE	STABILITÀ (days)
SD30_50	30	50	6	soluzione	giallo	-
SD6_50	6	50	6	soluzione	giallo	-
SD30_70	30	70	3	sospensione	grigio chiaro	1
SD6_70	6	70	3	sospensione	grigio chiaro	1
SD30_100	30	100	10min	deposito	grigio	3hrs
SD6_100	6	100	15min	deposito	grigio	3hrs
SD30_50/80*	30	50/80	6	sospensione	grigio chiaro	2
SD6_50/80*	6	50/80	6	sospensione	grigio chiaro	2
SD30_50/100*	30	50/100	6	deposito	grigio scuro	-
SD6_50/100*	6	50/100	6	deposito	grigio scuro	-

*Utilizzo di due step (dissoluzione-riduzione) a temperature diverse.

2.2.2.3 Sintesi tradizionale di Ag⁰ in J400

La preparazione di particelle di argento in sospensione con Jeffamine® D-400 (abbreviata con J400) è molto simile a quella già discussa per la preparazione delle particelle in DETA. In questo caso si abbandona il metodo in autoclave per procedere con il solo metodo tradizionale, in modo da eseguire un più semplice ed accurato controllo dello stato di avanzamento della reazione.

I campioni preparati sono elencati in tabella 9. Il rapporto J400/AgNO₃ e la temperatura di reazione sono le variabili di processo studiate nel corso della sperimentazione.

Tabella 9 Sospensioni preparate e parametri di processo

SIGLA	J400/AgNO ₃ (wt/wt)	T (°C)	TEMPO dopo dissoluzione (hrs)	PRODOTTO	COLORE	STABILITÀ (days)
SJ41_55	30	55	6	sospensione	arancio	15
SJ42_55	13	55	6	sospensione	arancio	15
SJ44_55	7.5	55	6 e 30 min	sospensione	arancio	15
SJ45_55	6	55	6 e 30 min	sospensione	arancio	15
SJ41_70	30	70	4	sospensione	arancio	6
SJ42_70	13	70	4	sospensione	arancio	6
SJ44_70	7.5	70	6	sospensione	arancio	6
SJ45_70	6	70	6	sospensione	arancio	6
SJ41_85	30	85	4	Sospensione + deposito	Grigio verde	2hrs
SJ45_85	6	85	4	Sospensione + deposito	Grigio verde	2hrs
SJ41_105	30	105	3	Sospensione + deposito	Grigio scuro	2hrs
SJ45_105	6	105	4	Sospensione + deposito	Grigio scuro	2hrs

2.2.2.4 Sintesi tradizionale di Ag° in J1900

La preparativa per le particelle di argento in Jeffamine® 1900 (Sigma Aldrich, Milano) prevede la dissoluzione di J1900 in etanolo ed il successivo inserimento del sale di argento. La preparazione della soluzione di ammina ed alcool è necessaria per diminuire la viscosità di J1900, in modo da ottenere una ottimale miscelazione. Ammina ed alcool, vengono miscelati a 55°C sino a completa fusione di J1900, con un rapporto in peso 1:1. L'argento nitrato è inserito nella soluzione di poliammina ed alcool con un rapporto in peso J1900/AgNO₃, indicato in tabella 10. Vengono inoltre testate due temperature, 55°C e 100°C. La soluzione viene lasciata in agitazione magnetica e alla temperatura scelta sino al viraggio di colore.

Tabella 10 Sospensioni preparate con J1900

SIGLA	J19/EtOH (wt/wt)	J19/AgNO ₃ (wt/wt)	T (°C)	PRODOTTO	COLORE	STABILITÀ (days)
SJ1960_55	1	60	55	sospensione	arancio	20
SJ1930_55	1	30	55	sospensione	arancio	20
SJ196_55	1	6	55	sospensione	arancio	20
SJ193_55	1	3	55	sospensione	arancio	20
SJ1930_100	1	30	100	deposito	-	-
SJ196_100	1	6	100	deposito	-	-

Le sospensioni di nanoparticelle di argento in J1900 che hanno mostrato migliori caratteristiche di stabilità sono state utilizzate per la preparazione di materiali compositi a base di resina epossidica DER332. La modalità di preparazione dei compositi segue questo iter: si pone la sospensione di argento, J1900 e alcool in un bagno ad ultrasuoni per 30min. Le quantità necessarie di resina ed indurente (sospensione) vengono miscelate assieme sotto agitazione magnetica per 10min. Infine la miscela viene colata in stampi teflonati posti in forno ad 80°C per una notte, in modo da far evaporare l'alcool rimasto. La reazione di reticolazione viene eseguita a 120°C per 4hrs. In tabella 11 vengono mostrati i campioni preparati. I compositi aventi rapporto J19/AgNO₃ inferiore a 6 non reticolano, non sono per questo motivo menzionati in tabella.

Tabella 11 Compositi preparati

SIGLA	J1900/AGNO ₃ (wt/wt)	DER332/J1900 (wt/wt)	Ag°% nominale
Ej19BIANCO	-	0.37	0
EJ1960_55	60	0.37	0.65
EJ1930_55	30	0.37	1.3
EJ196_55	6	0.37	6.5

2.3 Caratterizzazioni

2.3.1 Epossidica caricata con ossidi metallici generati in situ

Lo studio della morfologia è stata eseguita tramite un microscopio elettronico a scansione (SEM Quanta 200, FEI, USA) applicando un voltaggio di 15 kV. I campioni sono stati indagati in sezione trasversale, dopo essere stati ricoperti con oro tramite il metodo di elettrodeposizione, in modo tale da renderli conduttivi.

Analisi termo gravimetriche (TGA) sono state eseguite con lo strumento Perkin Elmer TGA7 in aria, con incremento di temperatura di $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sino a 700°C .

La trasparenza dei materiali ibridi applicati come film su vetrini da microscopio, tramite roll-coating (spessore del film circa $80\mu\text{m}$), è stata valutata tramite spettrofotometria UV-Vis (Perkin-Elmer, Lambda 19), nella regione tra 400-800nm.

Misure di resistenza al graffio (scratch tests) sono state eseguite con CSM Micro-Combi Tester utilizzando un indentatore Rockwell C al diamante (tip radius $R = 200\mu\text{m}$) e progressivamente incrementando la forza da 0.1N a 20N con una velocità di $6.6\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$, per una lunghezza del graffio di 3 mm. Questa tipologia di indentazione è stata scelta per produrre un graffio netto sulla superficie. È stato effettuato un pre-scan con un piccolo carico, durante il quale è stato misurato il profilo della superficie di partenza per poi sottrarlo al profilo caricato, in modo da determinare la profondità di penetrazione (Pd).

Su ogni campione vengono eseguiti tre graffi in aree diverse, dai quali viene calcolato il valore medio del primo carico critico (LC1), cioè il carico corrispondente alla prima zona in cui è visibile il graffio. Tali dati vengono determinati con metodi ottici attraverso l'utilizzo del microscopio ottico integrato di cui è equipaggiato lo strumento.

2.3.2 Epossidica carica con particelle nanometalliche

Le sospensioni, sono state caratterizzate attraverso diversi metodi analitici. La formazione di nanoparticelle di argento metallico è in primo luogo verificata tramite misure in spettrofotometria UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 19) nel range tra 400-700nm. La stabilità delle sospensioni è stabilita, tramite spettrofotometria UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 19) nel range tra 400-700nm, seguendo nel tempo il picco tipico dell'argento nanometrico: dalla sua formazione sino alla sua scomparsa.

Le nanopolveri di argento, opportunamente trattate in modo da eliminare la frazione organica in cui sono in sospensione (separazione di sospendente e particelle tramite centrifugazione e successivo lavaggio con etanolo, eliminazione completa della frazione organica tramite decomposizione termica in muffola sino a 600°C in crogiolo chiuso), sono analizzate tramite diffrazione a raggi X (XRD) con lo scopo di caratterizzarne la componente mineralogica. Il diffrattometro utilizzato ha geometria Bragg-Brentano (X'Pert Philips, Panalytical) con filtri al Ni per la radiazione monocromatica di $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5418\text{ \AA})$. I diffrattogrammi da raggi X (XRD) sono stati raccolti a temperatura ambiente ed in un range dai 10 - 80° , con una velocità di $0.005^{\circ}/\text{s}$ ed uno step size di 0.02°C .

Le indagini morfologiche delle particelle preparate sono state eseguite tramite SEM EDS, per le particelle submicrometriche e micrometriche, e tramite TEM per particelle nanometriche.

Le indagini al SEM-EDS (Quanta-200, Fei Company-Oxford Instruments) sono eseguite su campioni preparati solubilizzando parte della sospensione ottenuta in etanolo, in modo da

eliminare per quanto possibile la frazione organica, ponendola poi in forno a 50°C sino alla sua completa asciugatura.

La morfologia delle particelle nanometriche presenti nelle sospensioni è stata caratterizzata attraverso microscopia elettronica a trasmissione (TEM) JEM 2010 Jeol-Oxford Instruments, dotato di un sistema per microanalisi Oxford INCA 100. La preparativa del campione ha previsto l'immersione dei retini in una soluzione di alcool etilico (5ml) in cui si sono disperse 4 gocce della sospensione in esame. La soluzione ottenuta viene miscelata tramite agitazione magnetica e passata agli ultrasuoni per 15 minuti.

Le immagini ottenute, sono state analizzate tramite ImageJ (National Institutes of Health) in modo da determinare statisticamente la distribuzione granulometrica nelle sospensioni.

I materiali compositi sono stati sottoposti a caratterizzazioni morfologiche tramite varie tecniche analitiche. I campioni, previa lappatura e lucidatura superficiale, vengono analizzati al microscopio a forza atomica (AFM, Multimode Nanoscope IIIa).

La superficie di frattura dei campioni è indagata tramite microscopia elettronica a scansione ESEM-EDS (Quanta-200, Fei Company-Oxford Instruments).

I campioni bulk opportunamente lucidati sono stati sottoposti a prove di trasparenza con l'utilizzo della spettrofotometria UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 19) nel range tra 400-700nm.

Misure di conducibilità sono state portate a termine grazie all'elettrometro (Elettrometro 6517A Keithley), dotato di una cella di misura appositamente realizzata (Keithley 8009) che permette il corretto set-up sperimentale per misure di alte resistenze e basse correnti (utili per materiali semi-conduttori o isolanti); in particolare la cella garantisce un ottimo contatto (mediante gomma conduttiva) sulle facce del campione, un completo isolamento elettrico del campione (per evitare l'ingresso di correnti esterne), il controllo dell'area del campione (per calcoli di resistività) e, mediante un apposito elettrodo ad anello, permette di eseguire misure di resistenza superficiale.

Analisi termiche sono state eseguite tramite analisi termica a scansione differenziale DSC (DSC2010 TA Instruments) nel range di temperatura da 0-200°C con un incremento di a 10°C/min, eseguendo due scansioni.

Le proprietà meccaniche dei compositi sono state valutate tramite analisi dinamico termo-meccanico DMTA (DMTA 3E), con il seguente set up sperimentale: 3Pt bending, frame medium, 1 Hz, 3°C/min, $\epsilon = 0.05\%$, Static Force Tracking Dynamic Force, static > dynamic 10%, initial static 101.9 g; min static force 12.2 g; autostrain off. Le prove DMTA in multifrequenza hanno seguito il seguente set up sperimentale: 3Pt bending, frame medium, $\epsilon = 0.05\%$, Static Force Tracking Dynamic Force, static > dynamic 10%, initial static 101.9 g; min static force 10 g; autostrain off; da 20 a 200 °C, step di 5°C, ad ogni step di temperatura hold 5 min. prima dell'avvio dell'acquisizione dei dati; frequency sweep da 0.3 a 30 Hz, log mode 5 punti per decade.

Infine per definire le proprietà antibatteriche dei materiali compositi, sono state eseguite misure di attività antibatterica.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Epossidica caricata con ossidi metallici generati *in situ*

I compositi preparati sono stati investigati in modo da determinare l'effettivo contenuto di ossido di metallo all'interno della matrice e verificarne la stabilità termica ossidativa, attraverso analisi termogravimetriche (TG). Il valore del contenuto effettivo di filler per SiO₂ (tabella 12) è veramente vicino al valore atteso. Questo dato indica che le condizioni sperimentali utilizzate sono appropriate per indurre una quasi completa conversione di TEOS in silice. Al contrario, il valore del contenuto di filler effettivo per i materiali ibridi a base di titania e zirconia sono significativamente bassi rispetto ai valori attesi, con una conversione di TIP in titania tra 80-84% e di ZIP in zirconia tra 60-75%. Si suppone che la presenza di acetilacetone, come legante complessante bidentato per TIP e ZIP, e l'assenza di acqua, direttamente aggiunta alla miscela, possano diminuire significativamente la reattività degli alcossidi di titania e zirconia con la conseguente limitazione della loro completa conversione nei rispettivi ossidi. Termogrammi rappresentativi delle resine epossidiche Ep e dei materiali ibridi preparati con rapporto nominale di filler 30phr, vengono mostrati in figura 10.

Tabella 12 Contenuto nominale ed effettivo di filler

Codice materiale	filler	Contenuto nominale di filler		Contenuto effettivo di filler* (wt%)
		(phr)	(wt%)	
Ep	-	0	0	0.0 (-)
Ep/SiO ₂ 10	SiO ₂	10	9.1	11.8 (130%)
Ep/SiO ₂ 30	SiO ₂	30	23.1	22.7 (98%)
Ep/SiO ₂ 50	SiO ₂	50	33.3	30.8 (93%)
Ep/TiO ₂ 10	TiO ₂	10	9.1	7.3 (80%)
Ep/TiO ₂ 30	TiO ₂	30	23.1	19.1 (83%)
Ep/TiO ₂ 50	TiO ₂	50	33.3	28.0 (84%)
Ep/ZrO ₂ 10	ZrO ₂	10	9.1	6.8 (75%)
Ep/ZrO ₂ 30	ZrO ₂	30	23.1	13.8 (60%)
Ep/ZrO ₂ 50	ZrO ₂	50	33.3	22.0 (66%)

*da analisi termiche TG

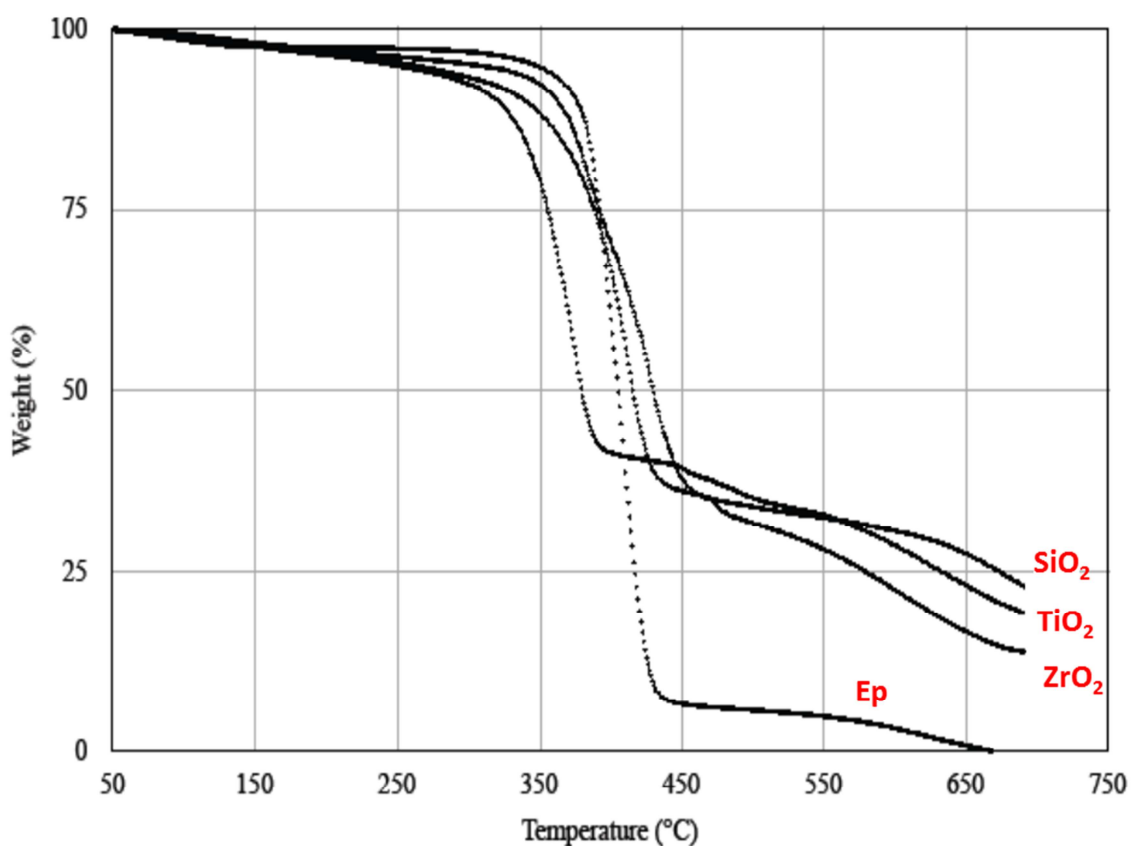


Figura 10 Termogrammi dei compositi contenenti 30phr dei diversi ossidi in confronto alla curva della resina (Ep).

Si osserva che la perdita in peso di tutti i campioni avviene in tre distinti step. Nel primo step, alla temperatura attorno ai 100-250°C, si osserva una perdita in peso riconducibile sia all'evaporazione di acqua assorbita che alla condensazione dei sottoprodotti dell'alcossido di metallo. Il secondo, corrispondente alla più alta perdita in peso ed osservabile nel range tra 300-450°C, è attribuibile alla decomposizione delle catene polimeriche. Il terzo step presenta una perdita in peso attorno alla temperatura di 450-700°C, riconducibile alla combustione dei residui formatisi nello step precedente.

I valori di temperatura di inizio (T_{ONSET}) dello step di degradazione del network del polimero organico, nel range tra circa 300-450°C, sono riportati in tabella 13.

Tabella 13 Risultati TGS dei materiali preparati: temperatura ONSET (T_{ONSET}) calcolata alla massima perdita di peso nel range tra 300-450°C

Codice materiale	T_{ONSET} (°C)
Ep	379
Ep/SiO ₂ 10	383
Ep/SiO ₂ 30	378
Ep/SiO ₂ 50	383
Ep/TiO ₂ 10	370
Ep/TiO ₂ 30	339
Ep/TiO ₂ 50	326
Ep/ZrO ₂ 10	375
Ep/ZrO ₂ 30	377
Ep/ZrO ₂ 50	369

I valori di T_{ONSET} per le resine epossidiche caricate con silice e zirconia rimangono praticamente invariati rispetto al valore della resina epossidica pura, al contrario la presenza di titania all'interno del polimero organico ha portato ad una significativa diminuzione delle temperature di onset con valori che decrescono con l'incremento del contenuto di filler, raggiungendo il valore minimo di 326°C per Ep/TiO₂ 50.

Oltre ai valori di T_{ONSET} , un'analisi più dettagliata del comportamento termico-ossidativo può essere fatta esaminando le figure 11-13, nelle quali si riportano i termogrammi espansi nel range di temperatura tra 300-500°C per tutte e tre le serie di campioni.

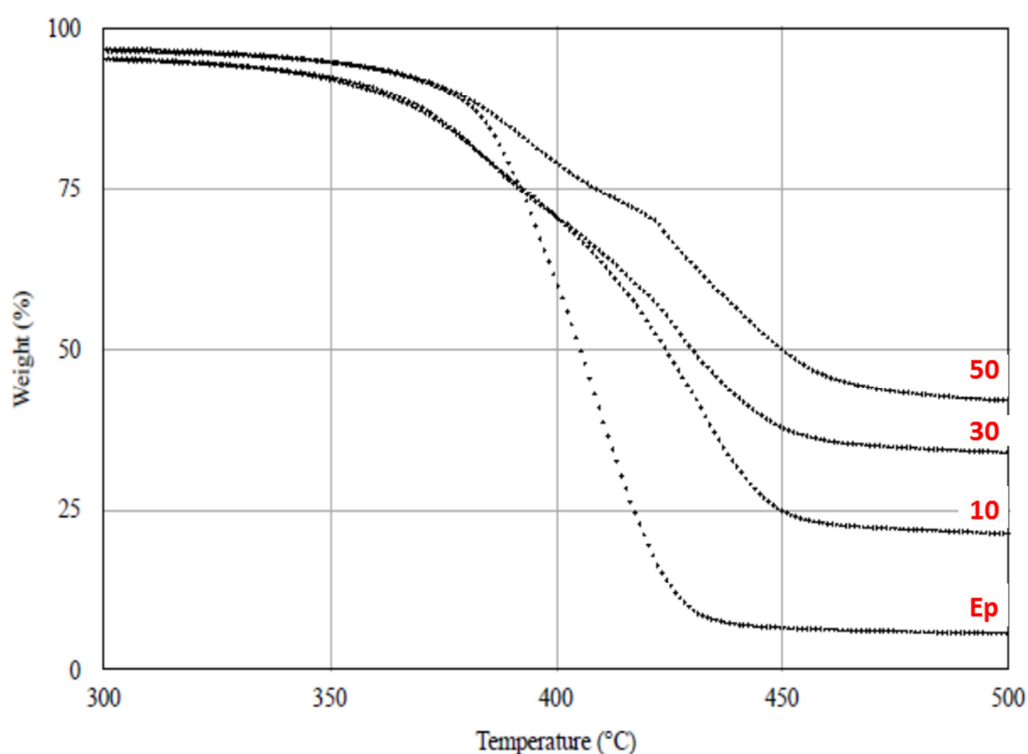


Figura 11 Termogrammi dei compositi contenuti SiO₂ con differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep)

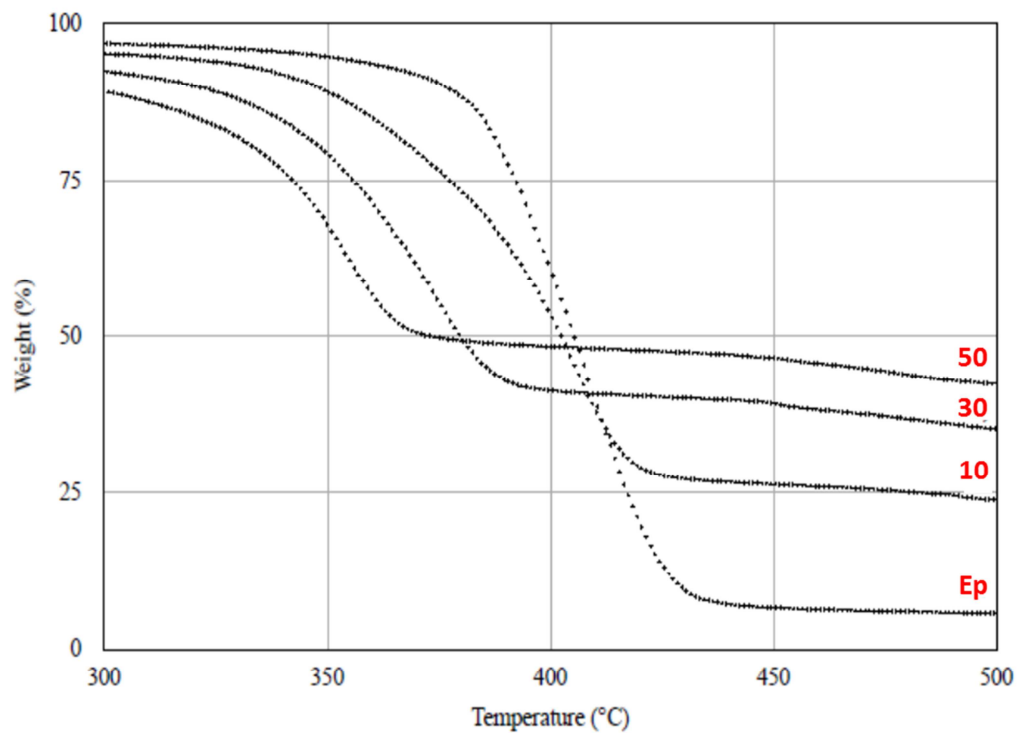


Figura 12 Termogrammi dei compositi contenuti TiO₂ con differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep).

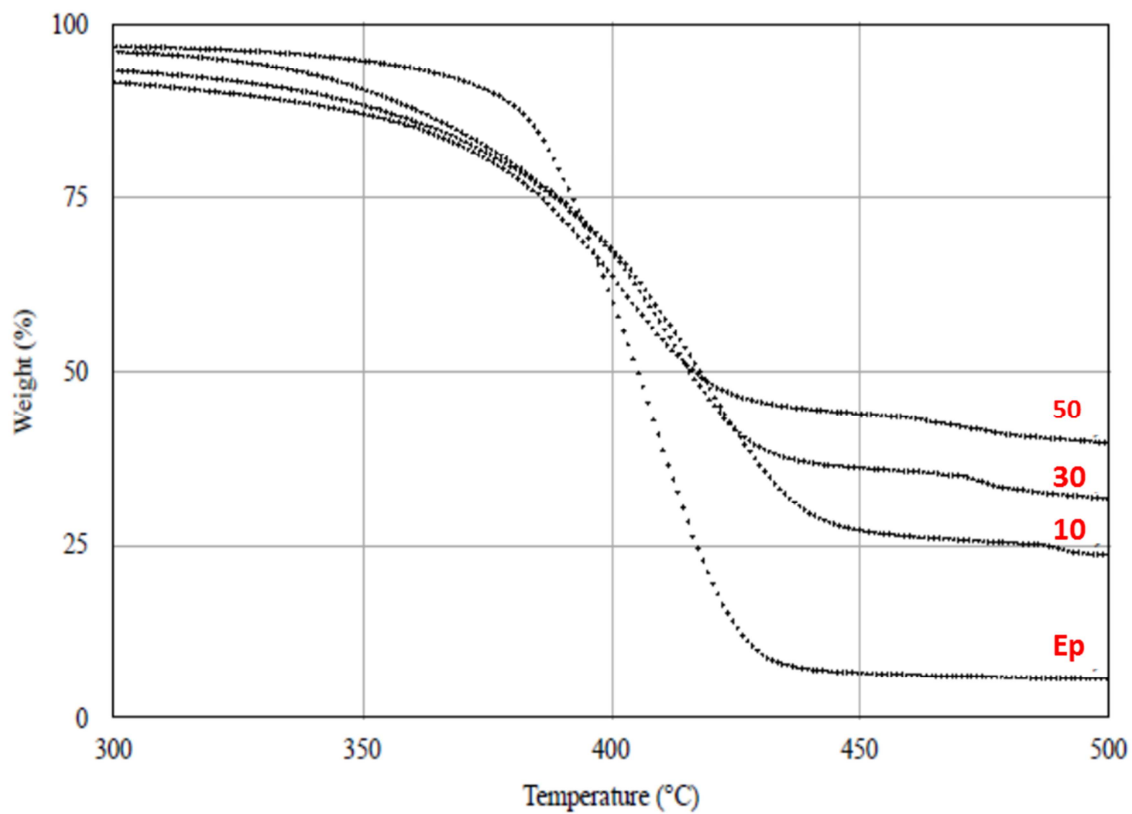
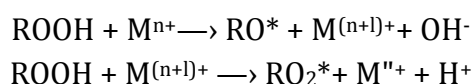


Figura 13 Termogrammi dei compositi contenuti ZrO₂ in differenti phr in confronto alla curva della resina pura (Ep).

Nel caso dei materiali ibridi Ep/SiO₂ e Ep/ZrO₂, la temperatura di onset non è completamente esaustiva nel descrivere la stabilità termica. Infatti, come precedentemente detto, il valore di T_{ONSET} per le resine caricate con silice e zirconia è molto vicino alla temperatura della resina pura Ep. Rispetto ad Ep, i termogrammi degli ibridi con silice e zirconia indicano che il processo di degradazione è addirittura anticipato a più basse temperature, continuando a più alte temperature. Il fenomeno è indicativo di un significativo aumento della stabilità termica attribuibile alla più alta stabilità termica delle fasi di silice e zirconia.

I termogrammi dei campioni di Ep/TiO₂, d'altro canto, sono chiaramente spostati verso più basse temperature. Quindi l'introduzione di titanio nella matrice epossidica causa una forte diminuzione della stabilità termica dell'ibrido epossidica/titanio, rispetto ad Ep. Questo forte decremento della stabilità termica può essere attribuito alla decomposizione ossidativa metallo-catalizzata più volte osservata nei compositi polimero/metallo e in particolare polimero/titanio [3]. L'ossidazione metallo catalizzata è caratterizzata dal seguente meccanismo:



Questa reazione è strettamente dipendente dalle specifiche del sistema in cui avvengono le reazioni ma genericamente gli idroperossidi (ROOH) che si formano in molti polimeri durante la reazione di ossidazione vengono coinvolti in successive reazioni di produzione radicalica se in presenza di metalli di transizione.

In figura 14-17 si riportano le immagini SEM della superficie di frattura dei campioni preparati. Il campione di resina non caricato Ep (figura 14), riporta una superficie di frattura molto liscia ed uniforme, in accordo con la natura omogenea delle resine non caricate.

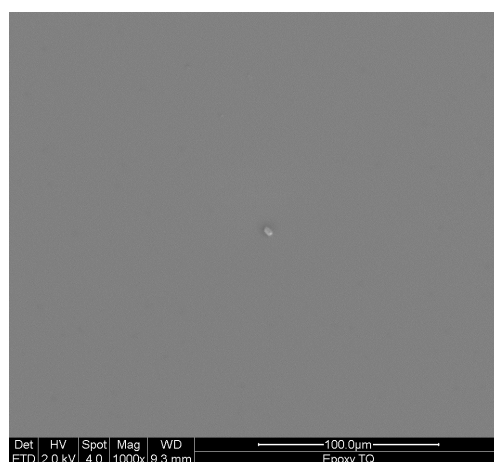


Figura 14 Immagine SEM del campione Ep

Al contrario, la figura 15 permette di valutare come la fase dispersa di silice, caratterizzata da particelle submicrometriche, sia distribuita nella matrice. Questa particolare morfologia si ritrova solo per i contenuti nominali di 10 e 30 phr di SiO₂ (la natura silicatica di queste fasi disperse è confermata dalle immagini SEM in elettroni retrodiffusi e da analisi EDS).

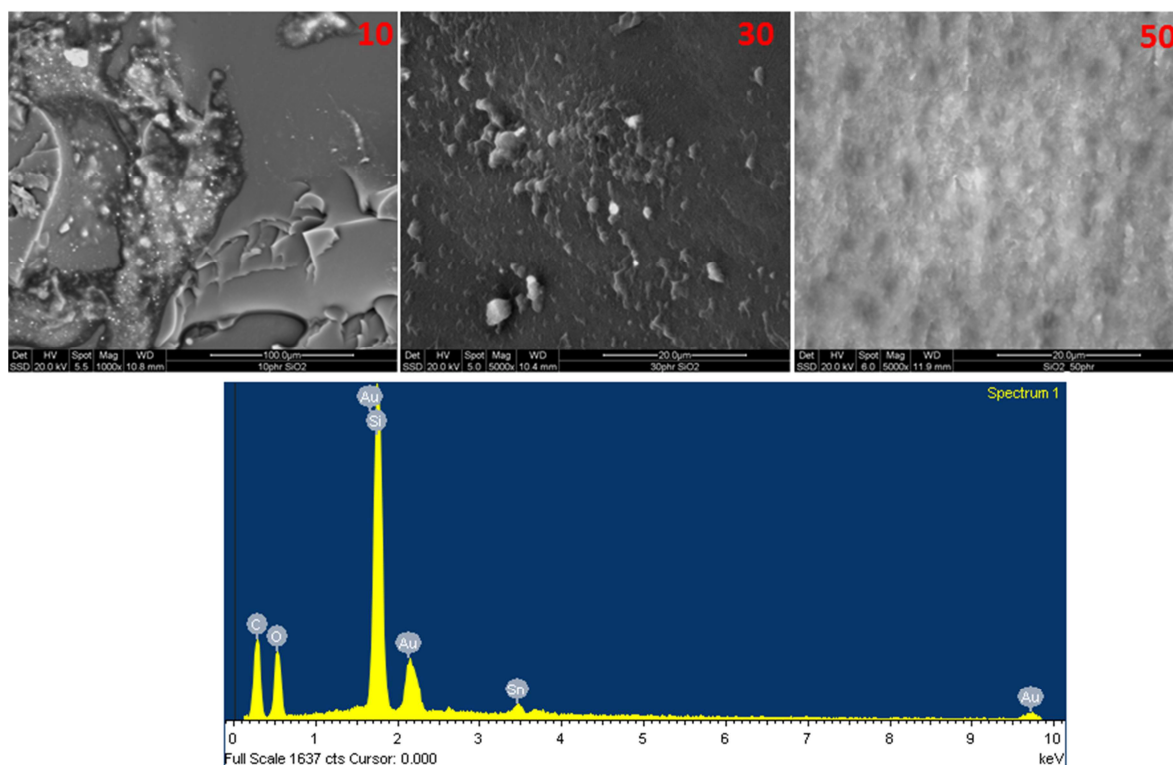


Figura 15 Immagini SEM a elettroni retrodiffusi del campione Ep/SiO₂ a contenuti differenti di phr

Aumentando invece la concentrazione del filler (Ep/SiO₂ 50, figura 14) non è più evidente la presenza di una fase dispersa, in questo campione è infatti evidente una superficie ruvida ma chimicamente omogenea. La scomparsa di una morfologia a distinte fasi, aumentando il contenuto di silice, è attribuito al passaggio da una morfologia dispersa in una co-continua, come evidenziato da Matějka et al. per materiali ibridi a base di epossidica contenente silice con concentrazioni dal 6% al 25% in peso[4].

Una morfologia analoga è mostrata dai materiali ibridi a base di titania per i quali le particelle disperse di titania sono evidenti solo a basso contenuto di filler (Ep/TiO₂ 10), mentre è osservata una morfologia omogenea ad alte concentrazioni (Ep/TiO₂ 50, figura 16).

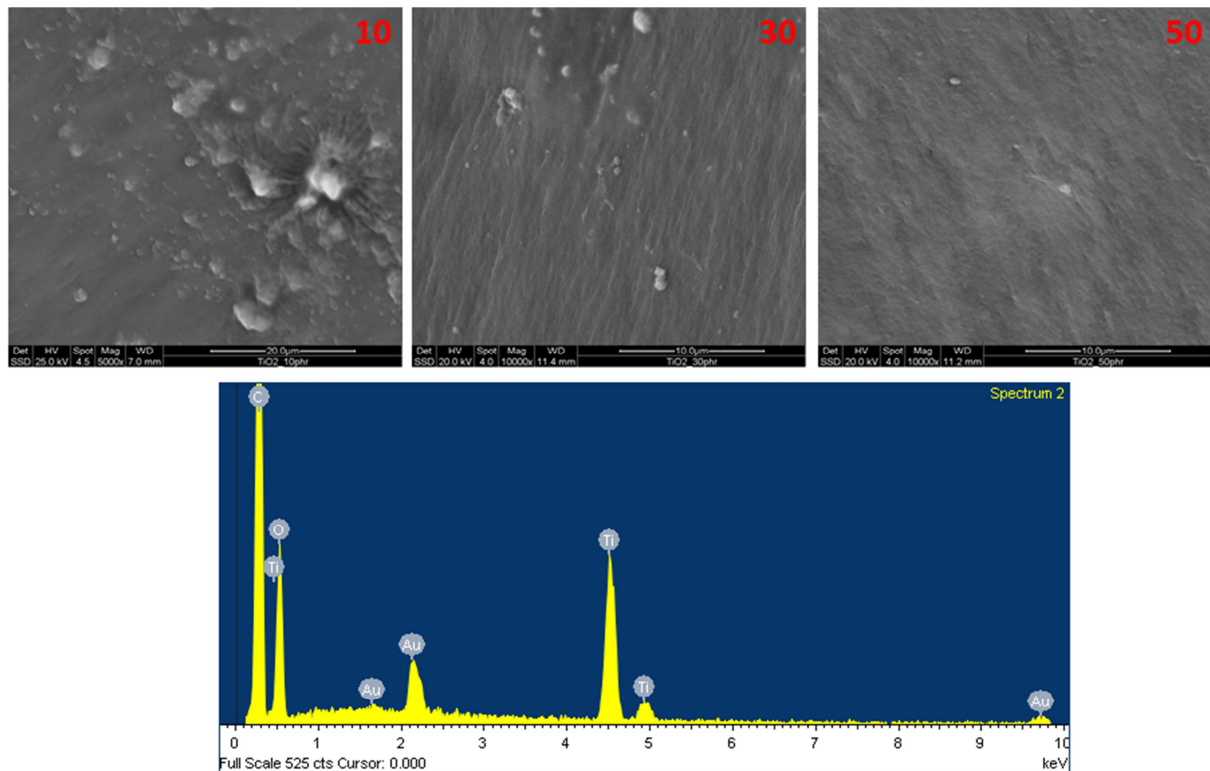


Figura 16 Immagini SEM a elettroni retrodiffusi del campione Ep/TiO₂ a contenuti differenti di phr

Un differente comportamento è osservato negli ibridi a base di zirconia, per i quali a basse concentrazioni di riempitivo la superficie di frattura è liscia ed uniforme (Ep/ZrO₂ 10), al contrario sono osservate fasi particellari ad alti phr (Ep/ZrO₂ 50, figura 17).

Tale comportamento può essere spiegato attraverso due meccanismi, eventualmente da verificare con opportune indagini TEM:

1. a basse concentrazioni di filler il composito è caratterizzato da un'ottima dispersione della carica in matrice e da particelle di dimensioni nanometriche, non rilevabili al SEM. Aumentando la concentrazione, la fase dispersa tende ad agglomerarsi risultando a questo punto osservabile;
2. a basse concentrazioni il filler è legato chimicamente alle catene della matrice organica e quindi la porzione inorganica si disperde omogeneamente all'interno del polimero risultando osservabile al SEM EDS una unica fase. Aumentando la concentrazione la porzione inorganica in eccesso crea domini particellari submicrometrici.

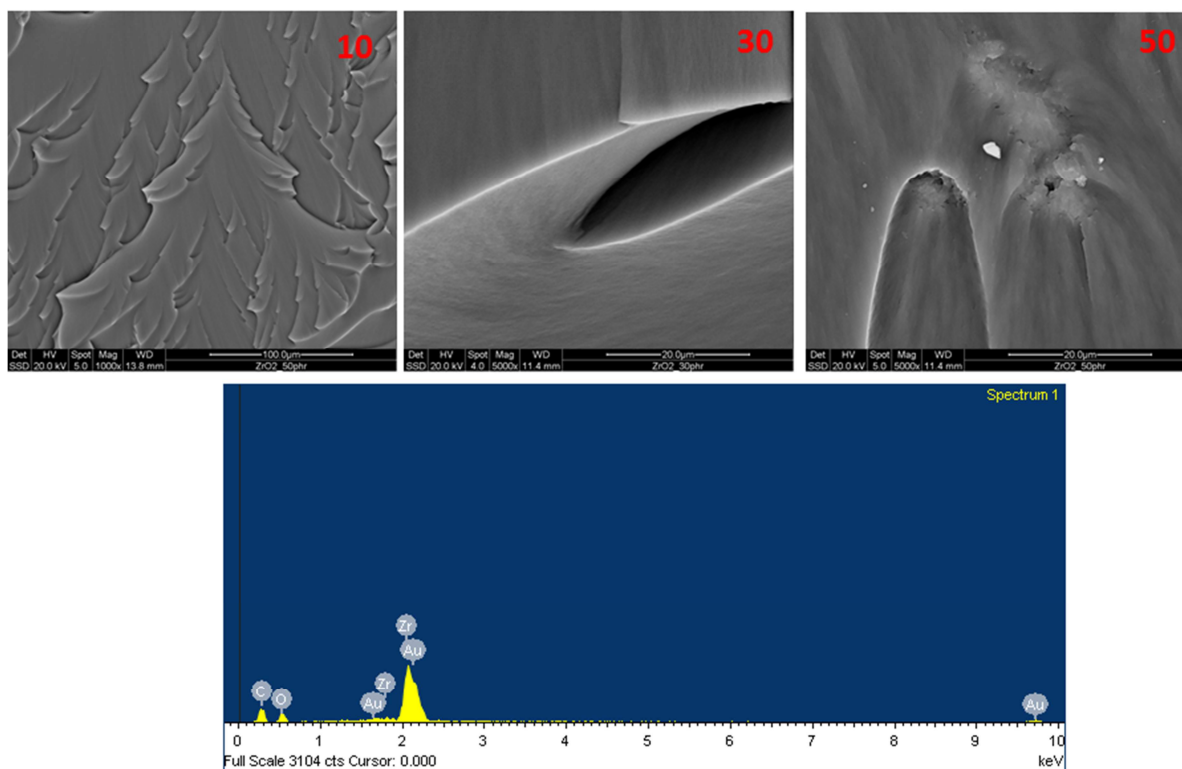


Figura 17 Immagini SEM a elettroni secondari e retrodiffusi per il campione Ep/ZrO₂ 50

La morfologia dei materiali ottenuti è decisiva nella definizione delle caratteristiche ottiche del composito. In particolare le caratteristiche di trasparenza di film sottili rappresenta un parametro chiave per l'uso di questi materiali ibridi come coating protettivi. Pertanto si è valutata la trasparenza dei film applicati su vetrino da microscopio, aventi uno spessore comparabile (circa 80µm). Le misure eseguite in trasmittanza, nel range spettrale tra 400-700nm, sono acquisite tramite spettrofotometro UV-Vis. I valori di trasmittanza a lunghezza d'onda scelta arbitrariamente, vengono riportati in tabella 14.

Tabella 14 Spettrofotometria UV-Vis: valori di trasmittanza (T) a 450, 550 e 750nm dei materiali preparati.

CAMPIONE	T (%) a 450 nm	T (%) a 550 nm	T (%) a 750 nm
Ep	34.7	49.4	65.1
Ep/SiO ₂ 10	90.8	93.8	94.8
Ep/SiO ₂ 30	77.5	79.9	82.9
Ep/SiO ₂ 50	73.9	75.1	77.2
Ep/TiO ₂ 10	79.4	97.7	99.8
Ep/TiO ₂ 30	58.0	82.6	89.4
Ep/TiO ₂ 50	55.7	80.6	88.6
Ep/ZrO ₂ 10	90.5	94.8	97.1
Ep/ZrO ₂ 30	89.7	95.2	97.1
Ep/ZrO ₂ 50	93.2	98.0	99.2

La resina non caricata Ep appare anche dal punto di vista visivo e macroscopico leggermente opaca e questa limitata trasparenza è confermata dai relativi bassi valori di trasmittanza riportati nelle figure 18-20.

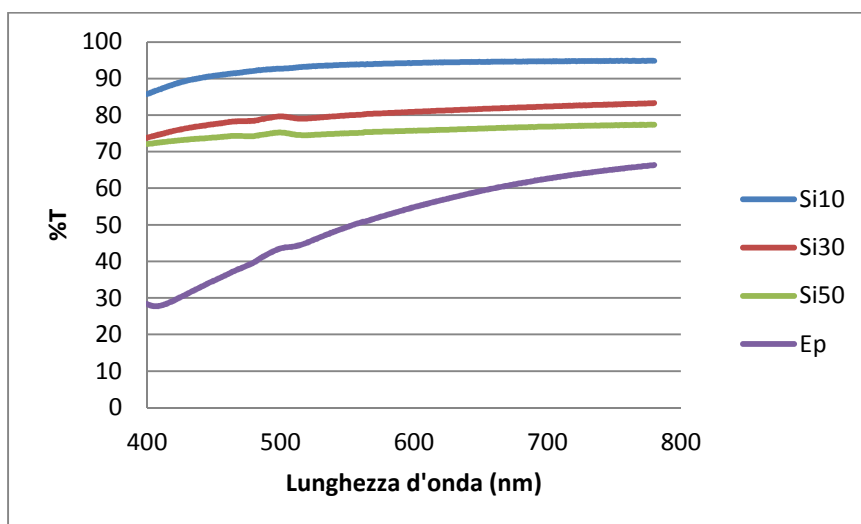


Figura 18 Spettri UV-Vis dei campioni Ep/SiO₂

L'opacità del campione può essere ragionevolmente spiegata dalla tendenza alla cristallizzazione dell'indurente amminico Jeffamine® poly(oxypropylene), anche dopo la fase di cross linking. Per questo motivo non risulta sorprendente che i campioni di resina caricata mostrino un più alto grado di trasparenza, proprio a causa della presenza delle particelle inorganiche generate *in situ* che possono agire da agenti nucleanti, diminuendo la dimensione dei cristalliti sotto la lunghezza d'onda del range visibile, o da inibitori del processo di cristallizzazione.

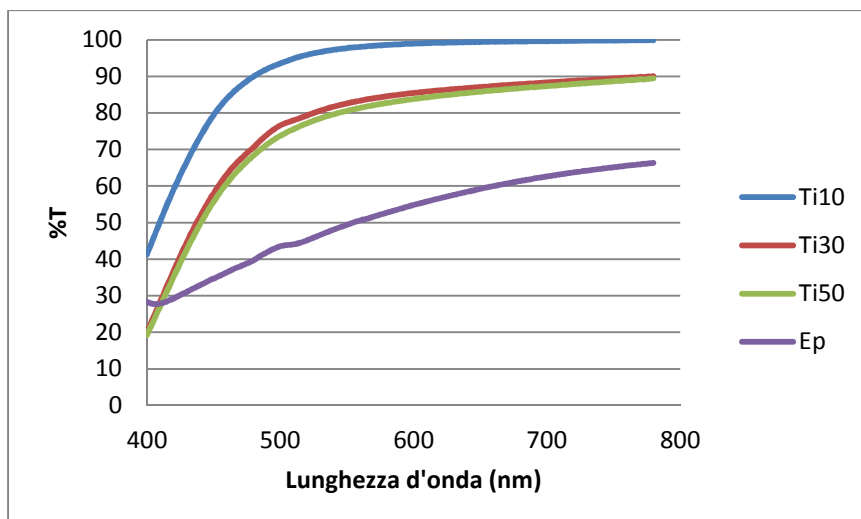


Figura 19 Spettri UV-Vis dei campioni TiO₂

I valori di trasmittanza dei materiali ibridi di silice e titania mostrano un leggero decremento con l'aumentare del contenuto di filler. Al contrario, i risultati delle misure di trasparenza degli ibridi a base di zirconia, mostrano valori di trasmittanza molto alti indipendentemente dal contenuto nominale di ZrO₂ (figura 20).

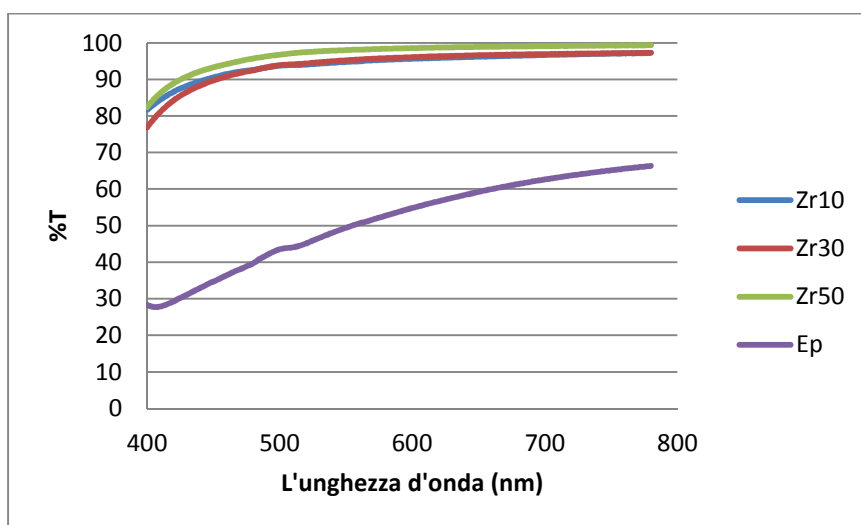


Figura 20 Spettri UV-Vis dei campioni Ep/ZrO₂

Il comportamento ottico di questi materiali ibridi deve essere relazionato alle loro caratteristiche morfologiche. Infatti, i compositi contenuti SiO₂ e TiO₂ mostrano un'aumentata trasparenza in corrispondenza di una concentrazione di filler minore poiché, in queste condizioni, nella matrice sono presenti fasi inorganiche abbastanza grandi da non divenire dei centri di diffusione della radiazione visibile. Aumentando la concentrazione di filler, la dimensione della fase inorganica diminuisce sino a scomparire e con essa diminuisce anche la trasparenza del composito poiché in questo modo la fase inorganica interagisce maggiormente con la radiazione incidente. Nelle resine contenenti ZrO₂ non si apprezza una variazione considerevole di trasparenza variando la concentrazione di riempitivo, ma rispetto alle due ipotesi esposte in relazione alle caratteristiche morfologiche, il comportamento ottico

rilevato sembra essere più coerente con l'ipotesi che ZrO_2 , a basse concentrazioni, sia presente in forma nanometrica (alta trasparenza). Aumentando la concentrazione, la fase inorganica si agglomera con domini di dimensioni abbastanza grandi da non divenire centri di diffusione della radiazione visibile (alta trasparenza).

Infine, l'utilizzo dei coating nanostrutturati risulta interessante per aumentare le caratteristiche meccaniche superficiali del substrato sui cui viene applicato.

Misure di resistenza al graffio sono eseguite sui materiali ibridi depositati su lastre di polycarbonato (PC). In tabella 14 si riportano i valori di carico ai quali appare la traccia di graffio (primo carico critico, L_{c1} ; figure 21-23) e la profondità di penetrazione misurata ad un carico normale di 1N.

Tabella 15 Resistenza al graffio: primo carico critico(L_{c1}) e profondità di penetrazione misurata ad 1N (Pd_{1N}) dei materiali preparati.

Codice materiale	L_{c1} (N)*	Pd_{1N} (μm)*
Ep	1.5±0.4	9.4±1.2
Ep/SiO ₂ 10	10.3±6.0	4.5±1.0
Ep/SiO ₂ 30	11.9±2.4	4.2±0.3
Ep/SiO ₂ 50	3.9±1.9	4.2±0.4
Ep/TiO ₂ 10	4.3±0.6	3.6±0.6
Ep/TiO ₂ 30	6.1±0.7	7.5±4.7
Ep/TiO ₂ 50	9.5 ±1.3	9.8±4.3
Ep/ZrO ₂ 10	7.9 ±4.4	5.7±1.2
Ep/ZrO ₂ 30	6.2±0.4	4.8±0.1
Ep/ZrO ₂ 50	4.4±0.3	4.3±0.1

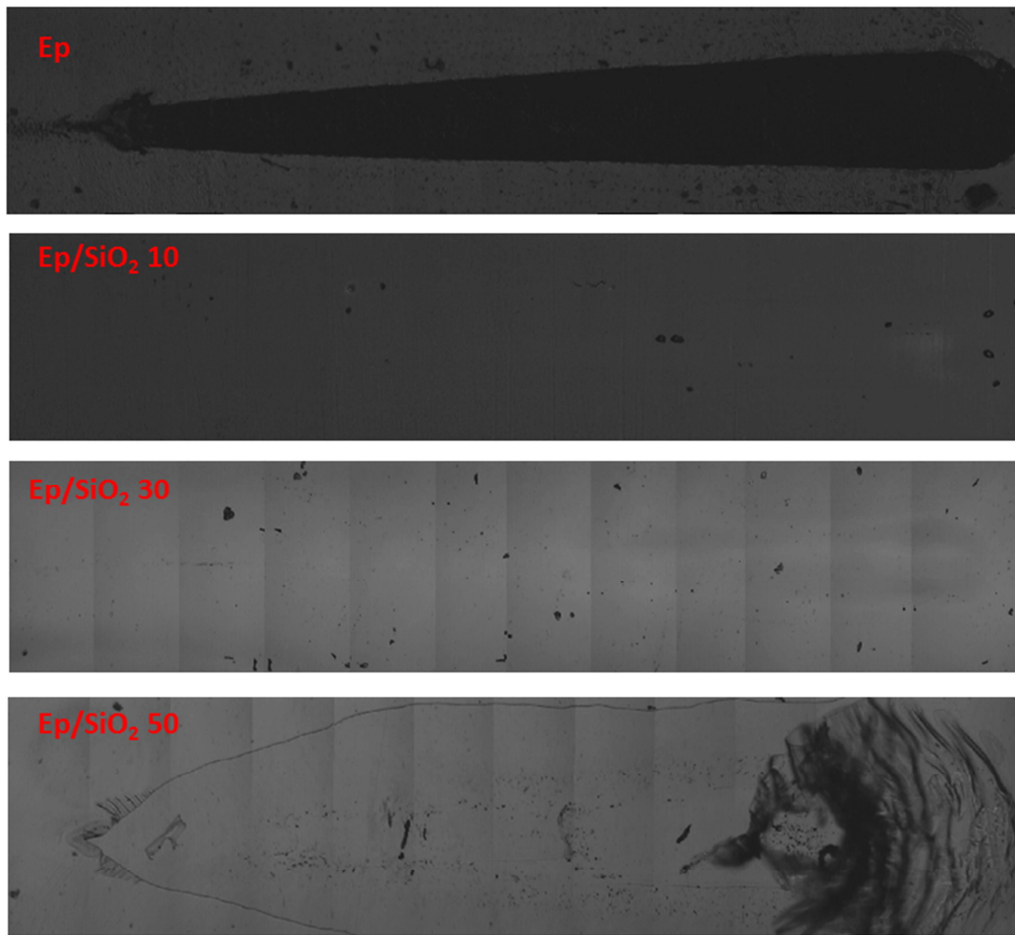


Figura 21 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep ed Ep/SiO₂

La più alta resistenza al graffio è mostrata da ibridi a base di silice per i quali i valori di L_{C1} sono superiori a 10N (Ep/SiO₂ 10' e 'Ep/SiO₂ 30), circa un ordine di grandezza superiore a quello della resina epossidica non caricata (L_{C1} per 'Ep' di 1,5 N). Una differenza significativa si osserva per il campione altamente caricato Ep/SiO₂ 50 per il quale si ritrova un valore L_{C1} pari a 3,9N. Aumentando il contenuto di filler diminuisce la resistenza al graffio e quindi passando da una struttura a fasi distinte ad una co-continua le proprietà anti graffio decrementano. Un decremento della resistenza al graffio all'aumentare della quantità di filler è osservato anche nei compositi a base di ZrO₂. Questi materiali sono caratterizzati da una morfologia nettamente differente rispetto ai primi, dalla quale possiamo ipotizzare che a basse concentrazioni di filler la fase inorganica in forma nanometrica comporta una migliorata resistenza al graffio rispetto ai compositi con aumentate concentrazioni.

Nel caso dei materiali ibridi a base di titania è osservato un significativo incremento della resistenza al graffio rispetto ad Ep, con il valore più alto di L_{C1} mostrato da Ep/TiO₂ 50 (L_{C1} = 9.5 N). In questo caso si verifica un trend opposto in funzione del contenuto di filler. Infatti, il valore di L_{C1} aumenta con l'aumentare della concentrazione di TiO₂. Riguardo a questi ultimi campioni, sarebbe opportuno valutare i legami esistenti tra la matrice organica e la fase inorganica in modo da riuscire a definire un collegamento certo tra concentrazione di filler, microstruttura del composito e resistenza al graffio.

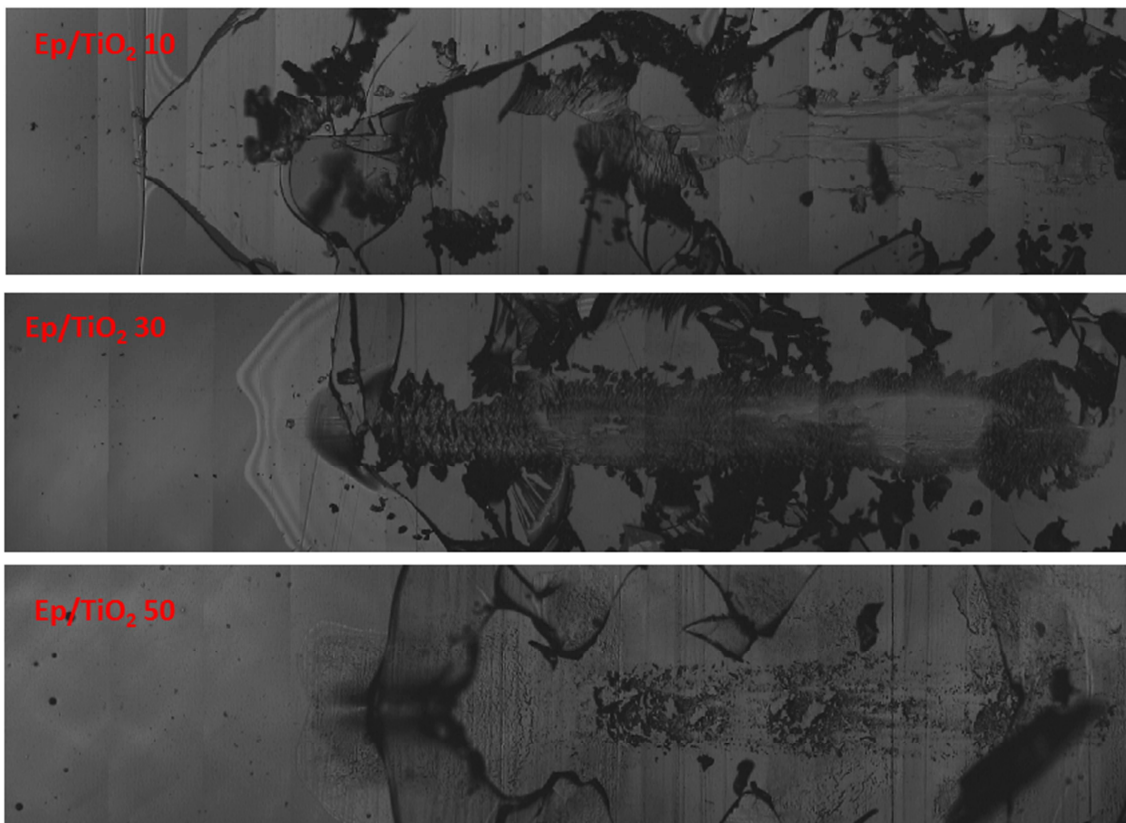


Figura 22 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep/TiO₂

La profondità di penetrazione (Pd) misurata prima del carico critico può essere considerata come un indicatore della rigidità del film contro la penetrazione dell'indentatore. I valori della profondità di penetrazione rilevati a 1000mN(Pd_{1N}) sono riportati in tabella 15. Analogamente ai dati sopra descritti, è molto difficile trovare una correlazione evidente tra resistenza alla penetrazione, carico critico e concentrazione di filler. Ad esempio, applicando una forza normale gli ibridi a base di silice e zirconia mostrano un valore di Pd_{1N} approssimativamente più basso del 50% della resina non caricata Ep(Pd_{1N} = 9.4 μm), indipendentemente dal contenuto di SiO₂ e ZrO₂. Abbastanza sorprendenti sono i valori Pd_{1N} dei campioni di Ep/TiO₂, che incrementano con l'incremento del contenuto di titania, anche se deve essere segnalata una deviazione standard molto alta per questi dati.

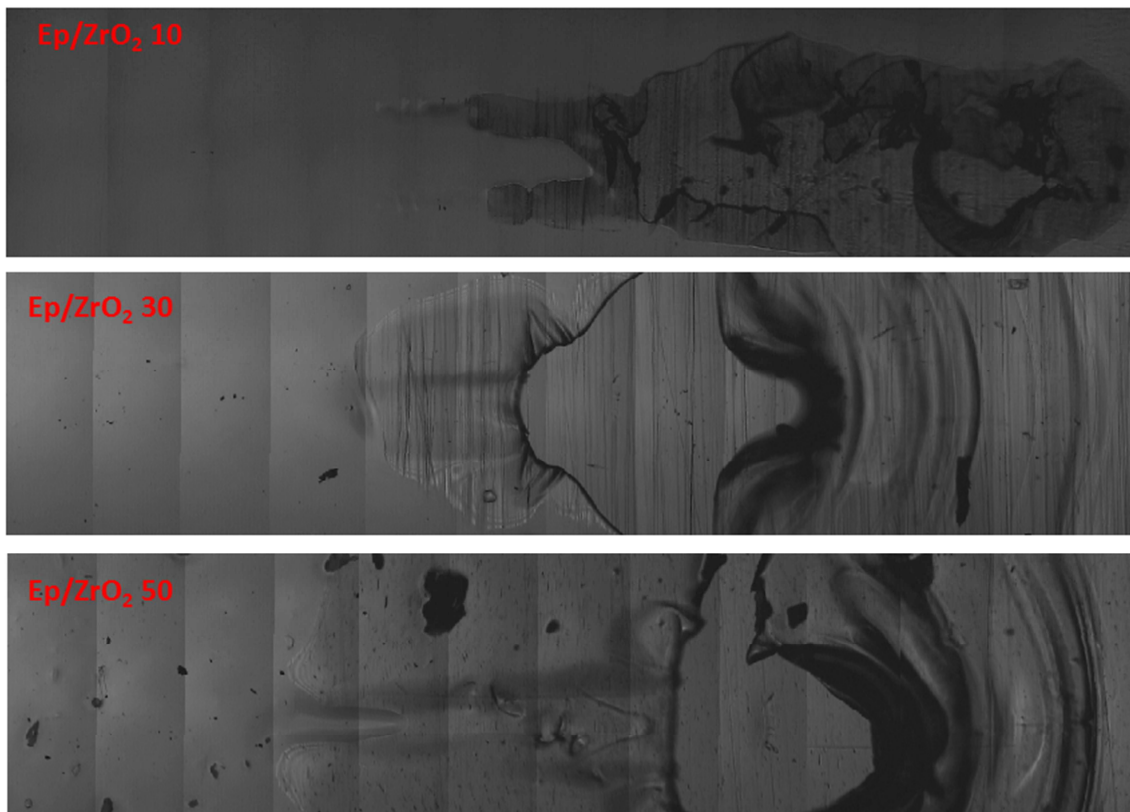


Figura 23 Immagini della resistenza al graffio per i campioni Ep/ZrO₂

3.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche

3.2.1 Sintesi idrotermale di Ag⁰ con agente di capping in DETA: caratterizzazione delle sospensioni

Il tempo di reazione ed il rapporto PVP/AgNO₃ sono i parametri che agiscono sulle caratteristiche delle sospensioni e delle particelle ottenute. Le sospensioni si presentano macroscopicamente differenti per colore e per stabilità a seconda del tempo di reazione e a seconda del rapporto PVP/AgNO₃. Infatti, dal punto di vista macroscopico il colore delle sospensioni varia da giallo a nero in relazione al tempo di reazione. Sino a 2hrs di reazione in autoclave, le sospensioni si presentano nere o grigio scure. Aumentando il tempo di trattamento, la colorazione cambia divenendo sempre più chiara e più tendente al giallo. Al cambiamento di colore si associa la stabilità della sospensione sintetizzata. Infatti, sino a 2 hrs le sospensioni sono stabili per circa 15 giorni, aumentando il tempo di reazione diminuisce la stabilità sino ad ottenere particelle completamente precipitate. Pertanto, con l'aumento del tempo di trattamento l'accrescimento delle particelle prosegue con la conseguente diminuzione di stabilità delle sospensioni che decantano velocemente (tabella 16).

Tabella 16 campioni preparati tramite Sintesi idrotermale (P=precipitato, Y=yellow, B= black)

	PVP/AgNO ₃ frazione molare (mM) in 50ml di DETA																						
	5	10	50	65								75	80		85								
Tempo (hrs)	4	4	4	1		2		4		24		4		4		1		2		4		24	
PVP (MW)	1	1	1	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4	1	4
Colore	X	X	Y	B	B	B	B	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	B	B	B	B	Y	Y	Y	Y
Stabilità (gg)	P	P	2	15	15	15	15	7	7	2	2	7	7	7	7	15	15	15	15	7	7	2	2

Al tempo di trattamento in autoclave non è però associato un cambio di fase mineralogica. Infatti, su tutti i campioni ottenuti sono state eseguite misure di diffrazione a raggi X (XRD su polveri). Le misure hanno verificato la presenza in tutti i campioni di argento metallico in accordo con i file ICSD (Ref. Code 01-087-0717, Silver 3C). In figura 24 si riporta a titolo d'esempio lo spettro ottenuto sulle polveri della sospensione S1065_4.

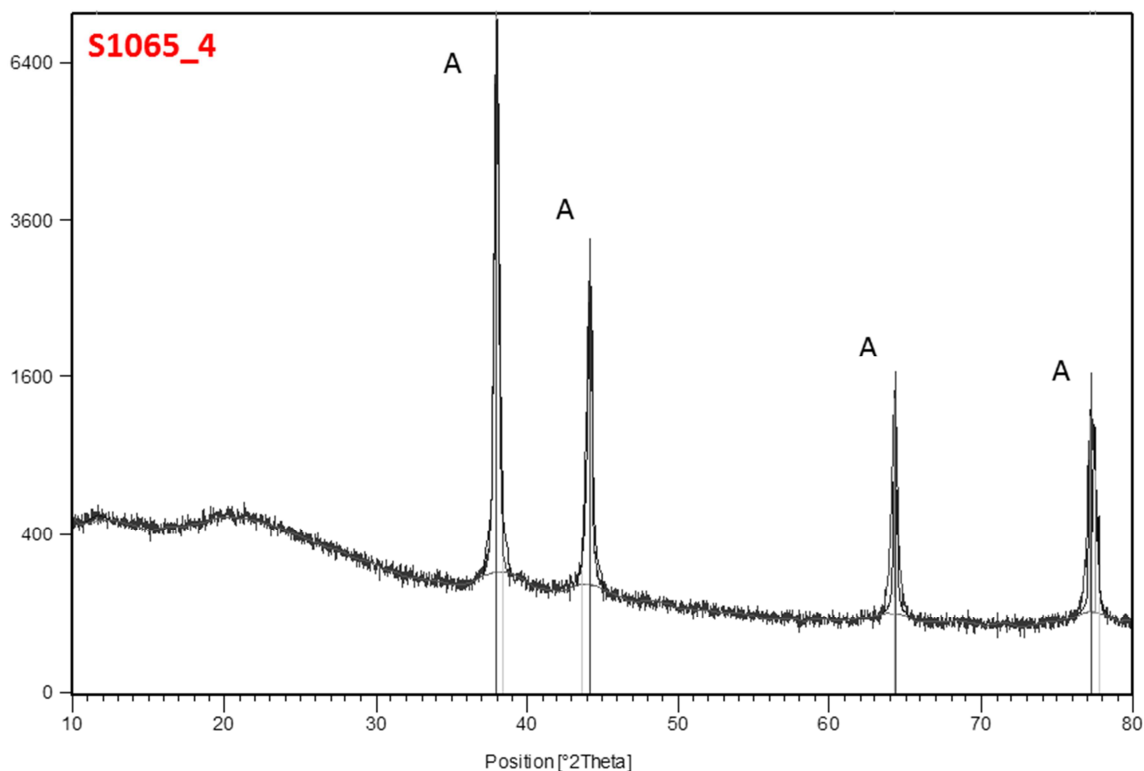


Figura 24 Diffrattogramma del campione S1065_4

La presenza di argento nanometrico è anche sostenuta dalle indagini UV-Vis eseguite direttamente sulle sospensioni, nel range di misura tra 200-700nm. Infatti, la presenza di nanoparticelle di argento è riscontrabile per le bande ottenute nel range di lunghezze d'onda tra 400-480nm, il cui valore è in relazione alle dimensioni e forma delle particelle [5-6].

Nei campioni preparati, segnali significativi della presenza di Ag^0 nanometrico sono forniti solo dalle sospensioni che macroscopicamente appaiono di colore scuro con un massimo del picco di assorbimento a circa 420nm, caratteristico di nanoparticelle a forma sferoidale. Le sospensioni che macroscopicamente appaiono di colore giallo, non forniscono spettri con segnali considerevoli in questi range di misura (figura 25).

In figura 25 si riportano: gli spettri del sale di argento solubilizzato in acqua deionizzata, la soluzione di DETA e PVP4 (preparata nelle stesse concentrazioni della sospensione di S4085 senza la presenza del sale di argento), gli spettri caratteristici di S4085_1 e S4085_4.

Si osserva che all'aumentare del tempo di trattamento la banda caratteristica della presenza di Ag^0 sparisce, come evidenziato dagli spettri in figura 25.

Inoltre, la determinazione della stabilità della sospensione viene eseguita monitorando la banda caratteristica di Ag^0 nanometrico nel tempo, sino alla sua completa scomparsa. Infatti, al trascorrere del tempo, l'argento metallico nanometrico presente tende a formare aggregati che progressivamente si depositano sul fondo, decantando. A questo corrisponde una progressiva diminuzione del segnale di assorbanza in corrispondenza delle bande caratteristiche. Inoltre, ad una maggiore concentrazione di PVP in soluzione corrisponde un segnale tipico della presenza di argento minore.

In figura 26 si mostra un particolare dello spettro UV-Vis per il campione S4085_1.

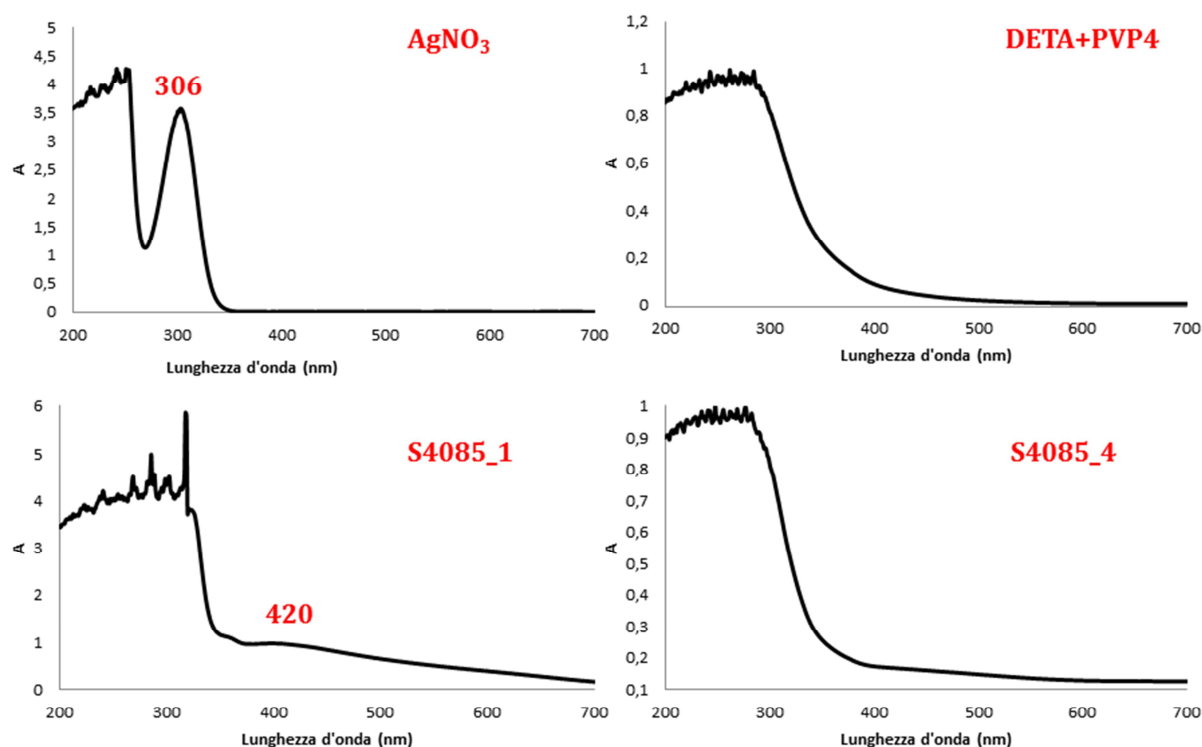


Figura 25 Spettri UV-VIS di AgNO₃ in H₂O, DETA+PVP4, S4085_1 e S4085_4

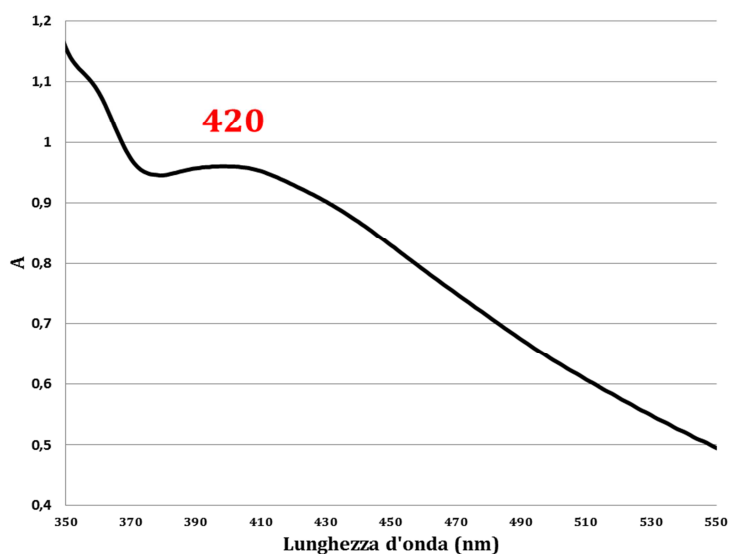


Figura 26 Particolare dello spettro UV-VIS di S4085_1

Le sospensioni che hanno dimostrato una maggior stabilità nel tempo sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico tramite microscopio elettronico a scansione. Nella tabella successiva (tabella 17) si riporta la lista delle sospensioni analizzate. La scelta dei campioni ha anche riguardato la possibilità di indagare gli effetti di:

1. rapporto PVP/AgNO₃;
2. tipologia di PVP (MW);
3. tempo di trattamento in autoclave.

Tabella 17 Elenco delle sospensioni analizzate al TEM

SIGLA	PVP/AgNO ₃ (mM)	PVP (MW)	TIME (hrs)
S1065_1	65	10000	1
S1085_1	85	10000	1
S4065_1	65	40000	1
S4085_1	85	40000	1
S4065_2	65	40000	2
S4085_2	85	40000	2
S4085_4	85	40000	4

1. Effetto del rapporto PVP/AgNO₃

La quantità di PVP all'interno della sospensione influenza la forma e la grandezza delle particelle di argento nanometrico [7-8]. In generale i dati ottenuti sottolineano che all'aumentare del rapporto PVP/AgNO₃ le particelle mostrano una minor tendenza ad accrescersi. Quindi il PVP agisce direttamente come controllo nella fase di accrescimento. Inoltre, con un aumento della quantità di PVP si favorisce una forma più regolare ed omogenea delle particelle (figura 27).

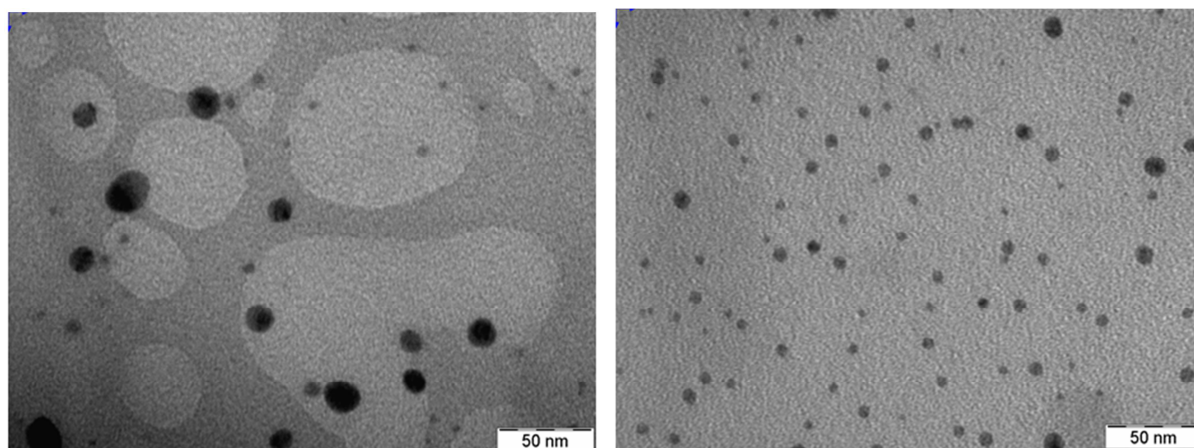


Figura 27 Immagini TEM di S1065_1 e S1085_1

Nelle sospensioni S4065_1 e S4085_1 è stato possibile verificare che all'aumento della concentrazione di PVP la distribuzione granulometrica è più omogenea (figura 28-29). Infatti il primo di questi campioni (S4065_1), seppur costituito da particelle leggermente più grandi, è caratterizzato da una distribuzione granulometrica meno varia con il 50% della popolazione di particelle con una dimensione dell'ordine dei 5nm ed un 20% con una dimensione dei 8nm. Nel campione S4065_1, al contrario, la dimensione più rappresentativa di 3nm caratterizza appena il 35% della popolazione totale.

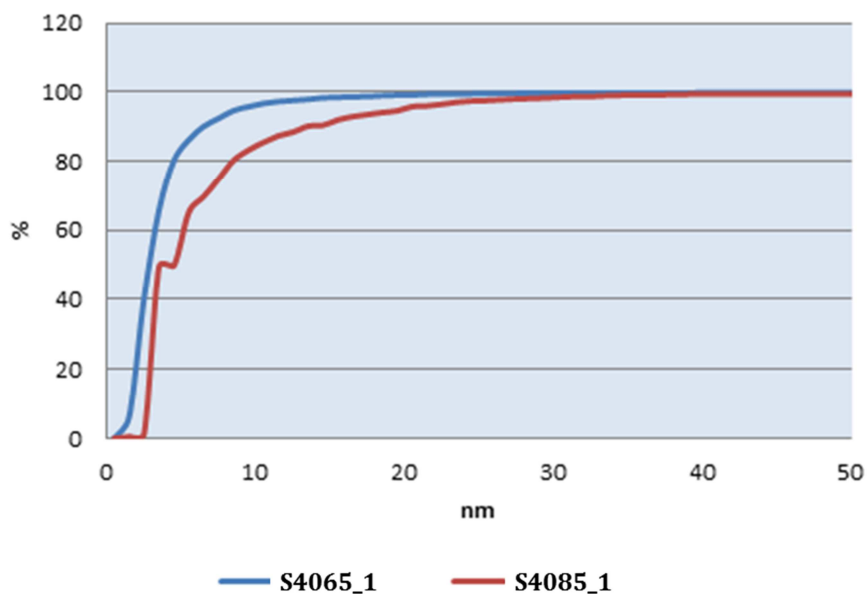


Figura 28 Effetto del rapporto PVP/ AgNO_3 e confronto curve cumulative tra S4065_1 e S4085_1

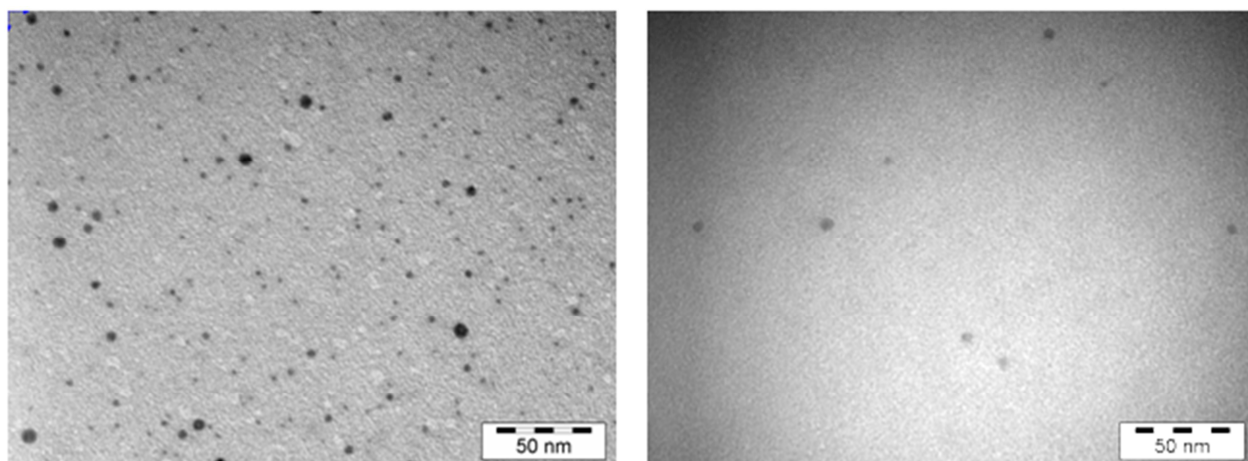


Figura 29 Immagini TEM eseguite su S4065_1 e su S4085_1

2. Effetto della tipologia di PVP

L'effetto dell'utilizzo di un PVP a diverso peso molecolare influisce sull'omogeneità della forma delle particelle e sulla distribuzione granulometrica. Pastoriza-Santos e L. M. Liz-Marzan [8] studiarono l'effetto dell'utilizzo di PVP a diversi pesi molecolari nella sintesi di particelle nanometriche d'oro e d'argento riducendo i sali metallici in N,N-dimetilformamide (DMF) in sintesi da microonde. Essi verificarono che l'utilizzo di una catena polimerica più lunga ($\text{PVP}_{\text{MW}=40}$) consentiva una aumentata stabilità delle particelle in sospensione e un miglior controllo di forma e dimensione che si esplicava nella preparazione di particelle con forma omogeneamente più regolare e piccola, rispetto all'utilizzo di PVP a più basso MW. Le sospensioni di Ag° ridotto in DETA con la presenza di PVP, così come descritto sopra, forniscono dati in accordo con quanto osservato [8]. Un esempio viene riportato in figura 30, nella quale si mettono a confronto le curve cumulative di S1065_1 e S4065_1.

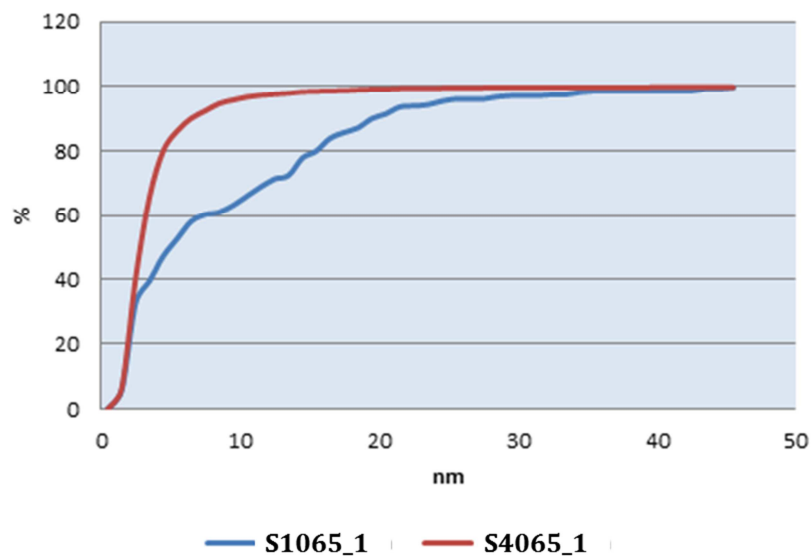


Figura 30 Effetto del tipo di PVP e confronto curve cumulative tra S1065_1 e S4065_1

In figura 31 si presentano due immagini a confronto delle particelle sintetizzate con PVP a diverso peso molecolare.

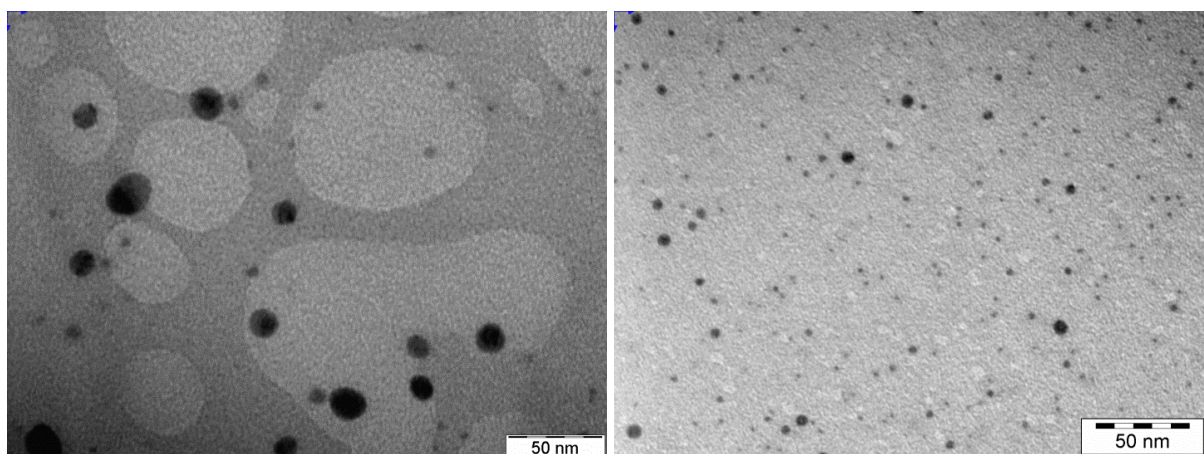


Figura 31 Immagini TEM delle particelle appartenenti a S1065_1 e S4065_1

3. Effetto del tempo di trattamento

Quanto osservato macroscopicamente e attraverso spettroscopia UV-Vis è confermato dalle indagini morfologiche al TEM, riguardo all'effetto del tempo di trattamento su forma e dimensioni delle particelle.

In figura 32 sono riportate le immagini delle sospensioni S4085, trattate rispettivamente a 1, 2 e 4 hrs. Come si può osservare aumentando il tempo di trattamento si incentiva l'accrescimento delle particelle.

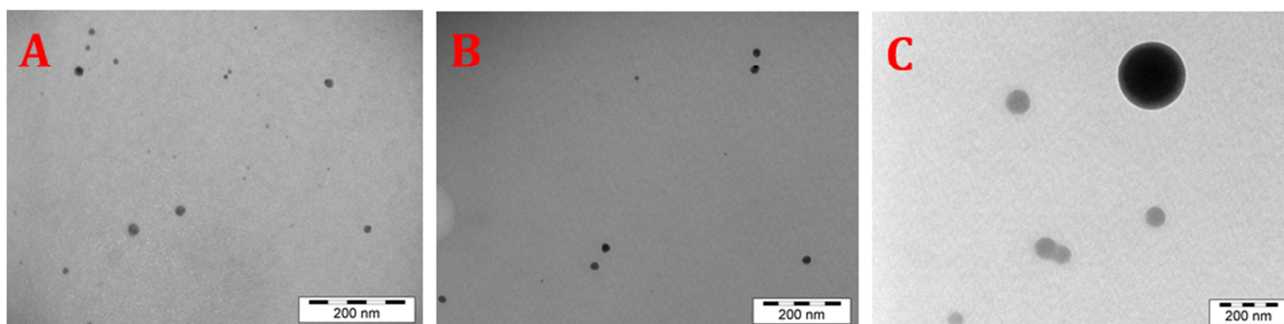


Figura 32 Immagini TEM di S4085_1 A), S4085_2 B) e S4085_4 C)

Inoltre, proseguendo il trattamento nel tempo, la granulometria delle particelle in sospensione tende a diversificarsi maggiormente. In figura 33 si evidenziano i confronti tra le curve cumulative e distributive per il trattamento a 1 e 2 hrs.

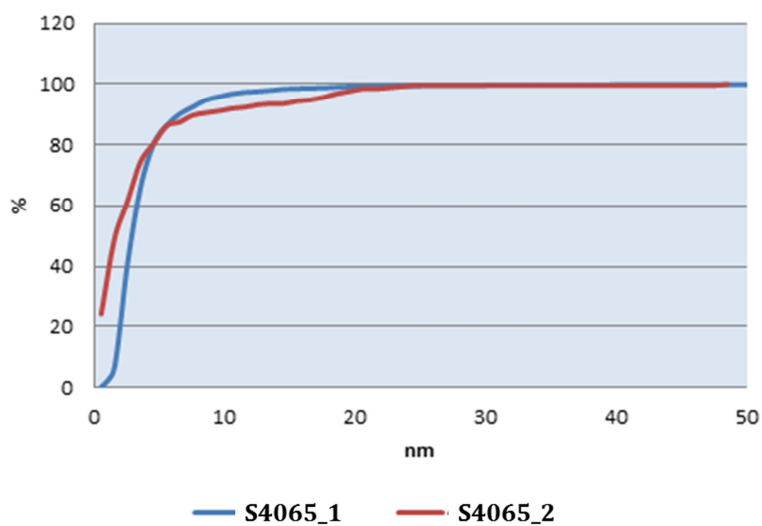


Figura 33 Effetto del tempo e confronto curve cumulative per i campioni S4065_1 e S4065_2

3.2.2 Sintesi idrotermale di Ag⁰ con agente di capping in DETA: caratterizzazione dei compositi

Dal punto macroscopico i campioni di materiale composito preparati sono caratterizzati da buone caratteristiche ottiche che si manifestano tramite un'elevata trasparenza e una matrice quasi incolore per i campioni con PVP1 e di color verde chiarissimo per PVP4. Queste prime osservazioni potrebbero essere collegate ad una elevata isotropia della dispersione del filler in matrice anche dopo il processo di curing della resina, studiata tramite indagini morfologiche di diverso tipo: AFM e SEM-EDS.

In primo luogo è stato verificato se le particelle inserite all'interno della matrice, dopo il processo di curing, mostrano caratteristiche equiparabili a quelle in sospensione. In molti studi infatti è riportato che il processo di curing agisce sull'agglomerazione e la dispersione delle nanocariche. Per i campioni di composito sottoposti a microscopio a forza atomica AFM si osservano particelle che mantengono forma sferoidale, acquisita durante il processo di sintesi, ma con una tendenza ad agglomerare. In figura 34 e 35 si mostrano, a titolo d'esempio, i risultati ottenuti per i campioni E1065_1 ed E4065_1, nei quali sono evidenti zone a densità differente all'interno della matrice (in figura le zone chiare sono da riferirsi alle particelle). La forma sferoidale, così come le dimensioni osservate, ben si adattano alle osservazioni TEM precedentemente fatte per le particelle in sospensione. Come mostrato in figura 34, nelle immagini relative alla fase, sono osservabili particelle singole con diametro di circa 20nm, dimensione paragonabile alle particelle più grandi della sospensione utilizzata per la preparazione del composito.

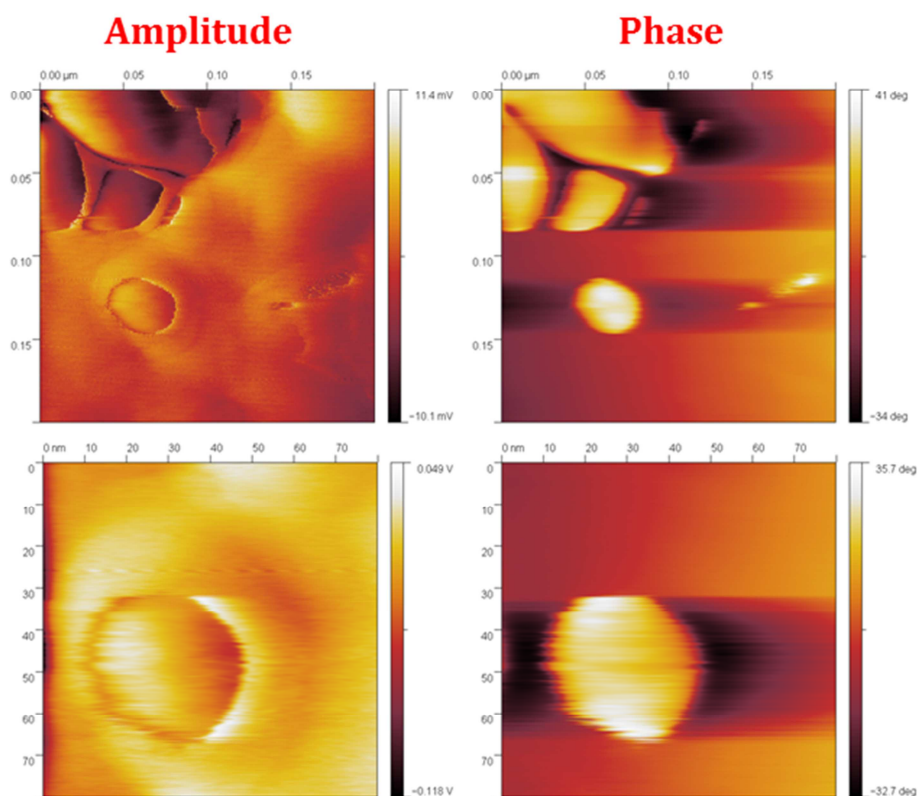


Figura 34 Immagini AFM del campione E1065_1

In figura 35 si osserva una minor tendenza all'agglomerazione delle particelle per i compositi preparati con PVP4, nei quali le cariche immerse nella matrice sono ben distanziate le une dalle altre.

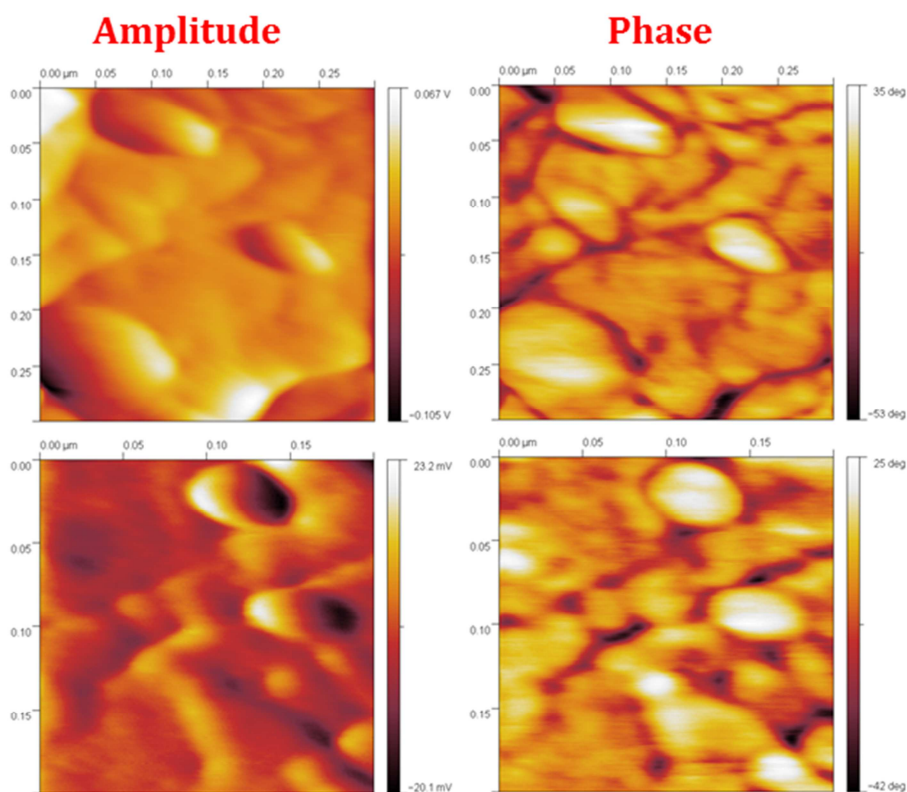


Figura 35 Immagini AFM del campione E4065_1

La verifica che la sintesi *in situ* dell'argento nanometrico, sia andata a buon fine e abbia consentito la produzione di compositi in cui la fase nanometrica è dispersa omogeneamente all'interno della matrice è stata valutata anche tramite indagini al microscopio elettronico a scansione. I campioni sono stati indagati sulla superficie di frattura fragile.

Le immagini raccolte mostrano che non sono presenti depositi preferenziali di particelle lungo la sezione e quindi che la dispersione delle cariche è isotropa. All'interno della matrice sono evidenti anche particelle agglomerate con dimensioni da 1-5 μ m (figura 36) che si ritiene si siano formate durante la fase di curing della resina. Questo processo termico, necessario per la reticolazione dell'epossidica, agisce dunque anche nel nostro caso sulla tendenza all'agglomerazione delle particelle nel composito.

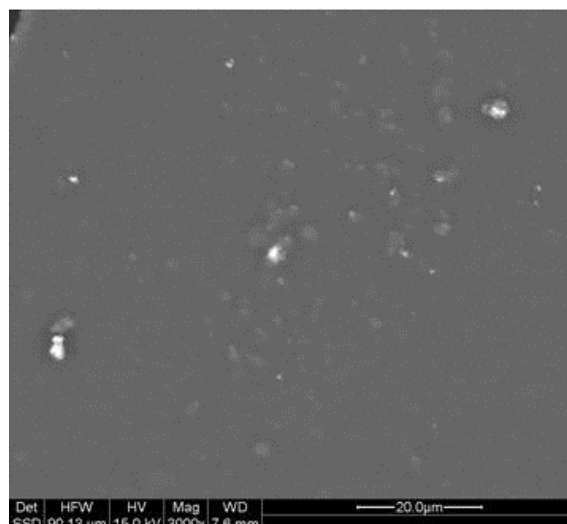


Figura 36 Immagini SEM del campione E1085 1h in sezione

Le caratteristiche morfologiche e microstrutturali si riflettono sul comportamento ottico di questi materiali. Per questo motivo, sui compositi massivi preparati sono state eseguite misure di trasparenza tramite spettrofotometro UV-Vis.

I campioni di resine epossidiche analizzati, mostrano spettri con valori di assorbanza molto simili lungo tutto il range spettrale senza la presenza di bande di assorbimento preferenziale. La quantità di PVP non influisce significativamente sulla trasparenza del materiale, come può essere verificato dal grafico in figura 37, dove i campioni E1085_1 ed E1065_1 mostrano valori di assorbanza pressoché simili. Diversamente, rispetto al campione BIANCO i provini caricati con argento mostrano un aumento significativo di assorbanza in tutto il range spettrale. Dato da riferirsi alla presenza di Ag^0 nanometrico e sub-micrometrico e della sua naturale interazione con la radiazione visibile incidente.

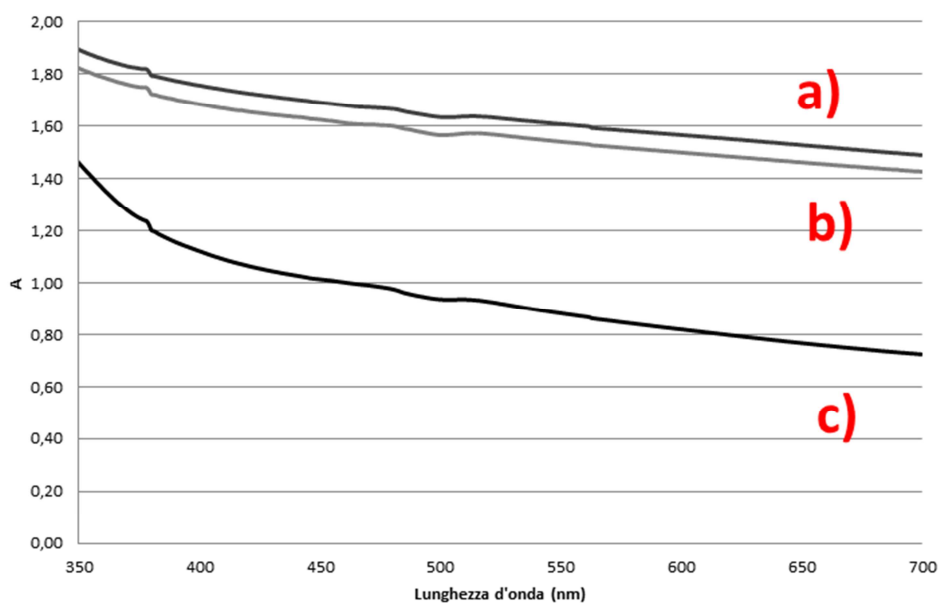


Figura 37 Spettri UV-Vis dei compositi E1065_1 a), E1085_1 b), E1085 BIANCO c),

Diversamente, il peso molecolare del monomero di PVP influisce sulle caratteristiche ottiche di trasparenza. In figura 38 si riportano gli spettri delle resine E1085_1 e E4085_1 BIANCHI (senza argento), nei quali è evidente che in relazione al peso molecolare di PVP le caratteristiche di trasmittanza del campione variano. Infatti, composti con PVP a più alto peso molecolare assorbono maggiormente e quindi sono meno trasparenti; campioni con PVP a minor peso molecolare risultano essere caratterizzati da migliori caratteristiche ottiche.

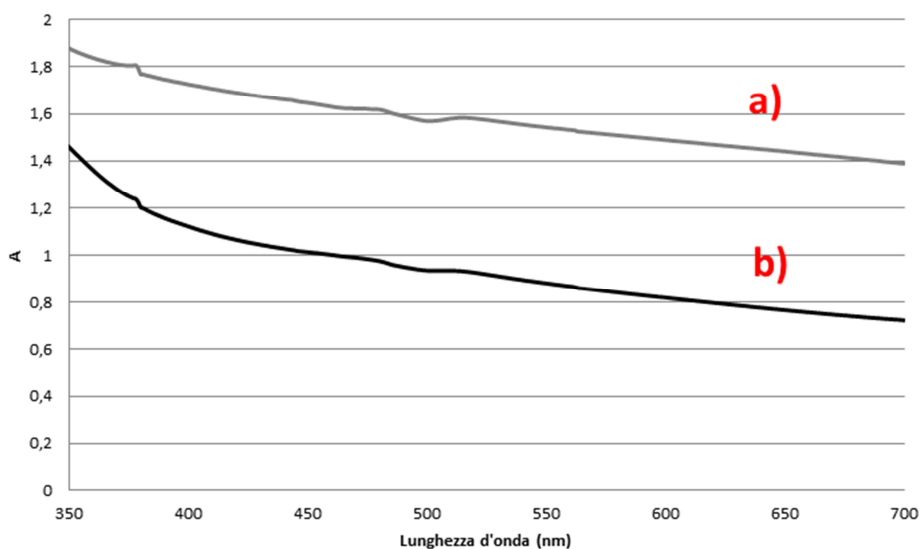


Figura 38 Spettri UV-Vis dei composti E4085_1 BIANCO a), E1085_1 BIANCO b)

In questo caso tale comportamento è associato alla differente dimensione delle catene polimeriche di PVP utilizzate per la preparazione dei composti. Maggiori sono le dimensioni delle catene polimeriche e maggiore è la tendenza a creare strutture in cui le catene si dispongono in modo casuale, raggomitolandosi su se stesse ed interferendo maggiormente con la luce incidente.

La presenza di argento nanometrico, anche in basse concentrazioni all'interno della matrice dei composti, potrebbe comportare migliorate caratteristiche elettriche del composito finale. L'analisi delle caratteristiche di conducibilità dei composti in esame sono mostrati in tabella 18. La presenza di PVP, nella formulazione del composito, incrementa di tre ordini di grandezza la resistività dei campioni rispetto alla composizione della sola resina con ammina (DER332+DETA).

La presenza di argento nella composizione, invece, non apporta sostanziali variazioni nei valori di resistività del composito e questo è probabilmente imputabile alla sua modesta quantità in matrice.

Tabella 18 Misure di conducibilità

CAMPIONE	RESISTIVITÀ (MOhm*cm)
DER332+DETA (no PVP e no Ag)	$1.24 \pm 0.47 * 10^{10}$
E4085 BIANCO	$1.74 \pm 0.81 * 10^{13}$
E4085_1	$4.44 \pm 0.57 * 10^{13}$
E4065 BIANCO	$5.81 \pm 0.34 * 10^{13}$
E4065_1	$2.38 \pm 0.49 * 10^{13}$
E1085 BIANCO	$7.79 \pm 0.29 * 10^{13}$
E1085_1	$1.14 \pm 0.1 * 10^{13}$
E1065 BIANCO	$4.37 \pm 0.24 * 10^{13}$
E1065_1	$5.18 \pm 2.84 * 10^{13}$

Se da un lato la modesta quantità di argento nanometrico nel polimero non consente di migliorare le caratteristiche elettriche della matrice non rinforzata, dall'altro la sua quantità è sufficiente per esprimere buone qualità antibatteriche. Infatti, sui materiali compositi (tabella 19) sono state eseguite prove di antibattericità, condotte con *S. aureus* 8325-4 ed *E. coli*, su provini di 1x1cm², in tre replicati. Si valuta la vitalità dei batteri e l'attività antibatterica dei campioni massivi dopo 3 e 24hrs di incubazione.

Tabella 19 Compositi su cui sono state condotte prove di antibattericità

CAMPIONE
E1085 BIANCO
E4065_1
E4085_1
E1085_1
E1065_1

In figura 39 sono mostrati i risultati della percentuale di vitalità batterica di *S. aureus* 8325-4 dopo 3 e 24hrs, rispettivamente figura A e B. I dati vengono espressi come percentuale di crescita batterica sul film rispetto a quelli cresciuti sulla plastica (controllo positivo). I dati sono rappresentativi di tre esperimenti replicati, che conducono a risultati simili. Le barre indicano gli errori associati al valore medio. Dopo le prime 3hrs di trattamento, tutti i provini caricati con nanoparticelle d'argento mostrano una leggera attività nel ridurre la vitalità batterica percentuale. Inoltre, il provino di confronto E1085_1 BIANCO non modifica per nulla la vitalità, mantenendola al 100%. Il risultato migliore lo si ottiene con E1085 1h che dopo 3hrs diminuisce la vitalità batterica del 20%. Passate 24hrs il composito E1085 1h si dimostra ancora una volta quello maggiormente performante, diminuendo di più del 60% la percentuale di vitalità batterica.

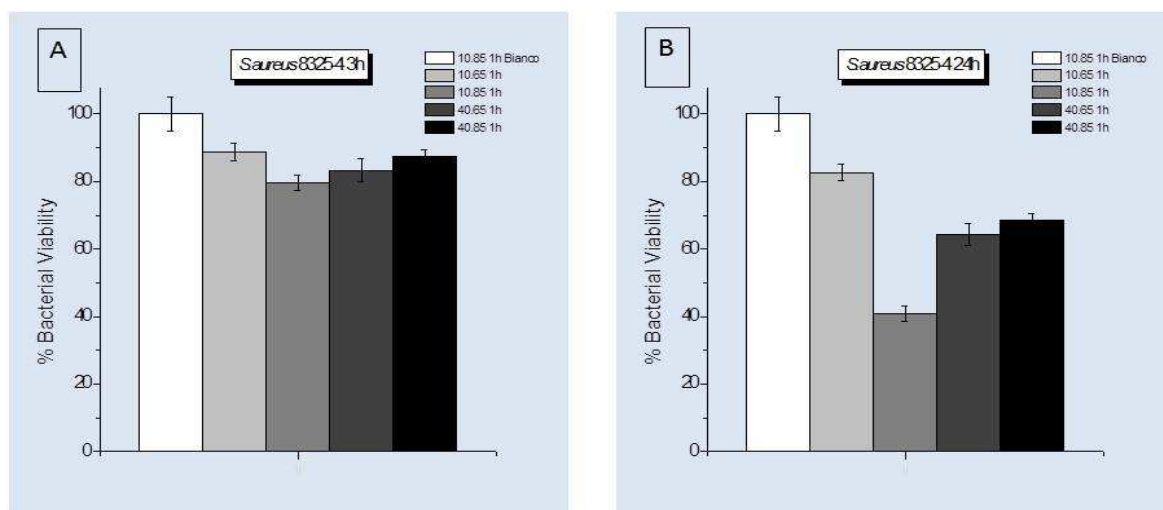


Figura 39 Vitalità dei batteri di *S. aureus* 8325-4 dopo 3hrs a), 24hrs b) di incubazione

In figura 40 si espongono i dati relativi all'attività antibatterica dei materiali in esame, dopo 3 e 24hrs di incubazione di *S. aureus* 8325-4. I dati vengono espressi come percentuale di batteri cresciuti sul film rispetto a quelli cresciuti sulla plastica di controllo (controllo positivo). Dopo appena tre ore di incubazione il provino E1085_1 presenta un'attività antibatterica del 20% circa (figura 34-A), mentre dopo 24hrs del 60% circa (figura 34-B).

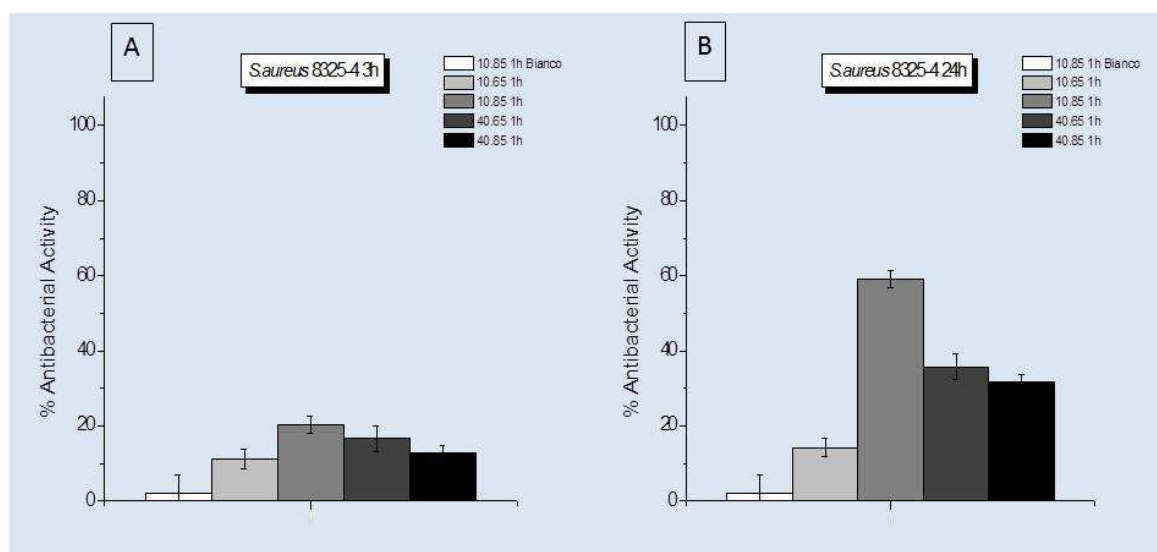


Figura 40 Attività antibatterica contro *S. aureus* 8325-4 per 3 e 24hrs.

Gli stessi controlli sui gram positivi, per i quali si prende come esempio *S. aureus* 8325-4, vengono svolti su *E. coli*, utilizzato come controllo per i gram negativi. In figura 41 sono mostrati i risultati dopo 3 e 24hrs di incubazione, rispettivamente figura A e B. Dopo 3hrs di incubazione i compositi che danno risposta migliore e che abbattano maggiormente la vitalità sono E1085_1 ed E4065_1, portando la vitalità batterica intorno all'80%. Dopo 24hrs, ancora una volta il campione E1085_1 è quello che mostra risultati più significativi, abbassando la vitalità batterica al 55% circa.

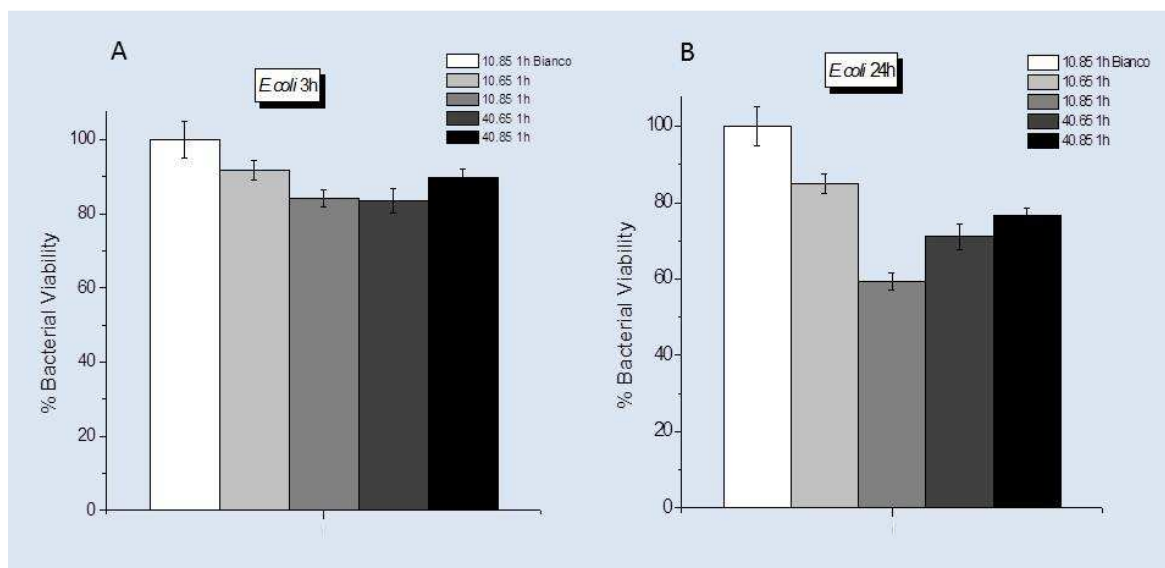


Figura 41 Vitalità di *E. coli* dopo 3hrs a) e 24hrs b) di incubazione

Riguardo all'attività antibatterica percentuale dei provini, in figura 42 si mostrano i risultati. Dopo 3hrs di incubazione con *E. coli* i composti E1085_1 e E4065_1 presentano un'attività antibatterica pari a circa 20%. Dopo 24hrs l'attività antibatterica arriva sino al 45% per il composto E1085_1, mentre rimane pressoché invariata per gli altri campioni.

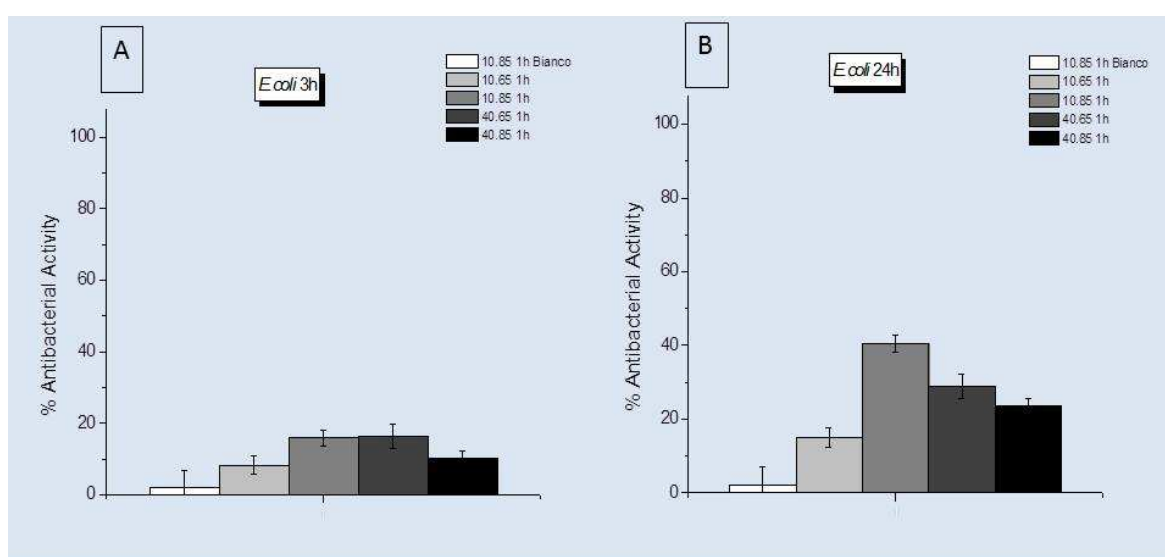


Figura 42 Attività antibatterica dopo 3 e 24hrs di incubazione.

Lo studio di antibattericità ha verificato che i composti in esame esprimono una buona attività antibatterica. Tutti i provini analizzati mostrano un'azione inibitoria nei confronti della crescita delle popolazioni batteriche in esame. In particolare, i risultati migliori si ottengono sui gram positivi e quindi su *S. aureus* 8325-4. In entrambe i casi però la migliore attività antibatterica è svolta dal campione E1085_1 che nel caso di *S. aureus* 8325-4 arriva a circa il 60% mentre nel caso di *E. coli* sino a circa il 40%.

L'attività antibatterica dell'argento in questi composti può essere spiegata attraverso due fenomeni. Un primo aspetto potrebbe essere ricondotto all'ipotesi che l'argento svolga una migliore attività antibatterica qualora la sua superficie sia il più libera possibile dal polimero

PVP, in secondo luogo che la tipologia di particelle all'interno del composito sia maggiormente uniforme in dimensioni e forma. In questo modo potrebbe essere spiegata la successione dei compositi studiati in relazione alla loro attività antibatterica, per cui dal più performante al meno attivo si ha E1085_1 > E4065_1 > E4085_1 > E1065_1 > E1085_1 BIANCO. L'ipotesi sostenuta definisce che i compositi preparati con PVP4 siano caratterizzati da particelle più omogenee rispetto a quelle preparate con PVP1 ma, di contro, il polimero con peso molecolare del monomero maggiore (PVP4) operando un maggior controllo di forma e dimensione va anche a rivestire la superficie delle particelle di argento in misura sensibilmente maggiore rispetto al PVP1. Il miglior compromesso viene quindi ritrovato con il composito E1085_1 che ha in sé sia un ottimo controllo di forma e dimensione delle nanoparticelle che una superficie delle stesse abbastanza libera da poter agire sulla crescita della carica batterica. Tali ipotesi sarebbero però da confermare attraverso analisi TEM.

Infine, i materiali compositi preparati sono stati caratterizzati anche dal punto di vista meccanico attraverso le analisi dinamico termo-meccaniche (DMTA). I risultati ottenuti dalle prove DMTA sono stati confrontati con le scansioni DSC eseguite nel range tra 10-200°C a 10°C/min. Per quanto riguarda le temperature di Tg ottenute, si riscontra un buon accordo tra i due metodi di misura (tabella 19) anche se alcuni campioni mostrano in DMTA più massimi di $\tan\delta$ che al DSC non sono visibili come ad esempio nel campione E4085_1 bianco, dove il picco di $\tan\delta$ a 147°C è meno intenso rispetto a quello a 78°C e per questo probabilmente non visibile al DSC.

Tabella 20 Confronto risultati temperature di Tg da DSC e DMTA

SIGLA	Tg (°C, picco $\tan\delta$)	Tg (°C, DSC)	Tg (°C, picco E")
E4085_1 BIANCO	78-147	91	71-134
E4085_1	147	146	126
E4065_1	56-116-143	116	49-109
E1085_1 BIANCO	133	129	122
E1085_1	114	109	101
E1065_1	146	145	133

I dati ottenuti sottolineano un comportamento differente tra i compositi contenuti PVP1 e PVP4. Infatti, mentre per i compositi a con PVP4 la quantità di polimero all'interno della formulazione influisce sul comportamento del materiale finale, per i compositi con PVP1 questo non è evidente. Infatti, con PVP4, passando da un rapporto PVP/AgNO₃ da 65 a 85 si incrementa la temperatura di transizione vetrosa con una corrispondente migliorata prestazione meccanica a più alte temperature all'aumentare della quantità di polimero (figura 43).

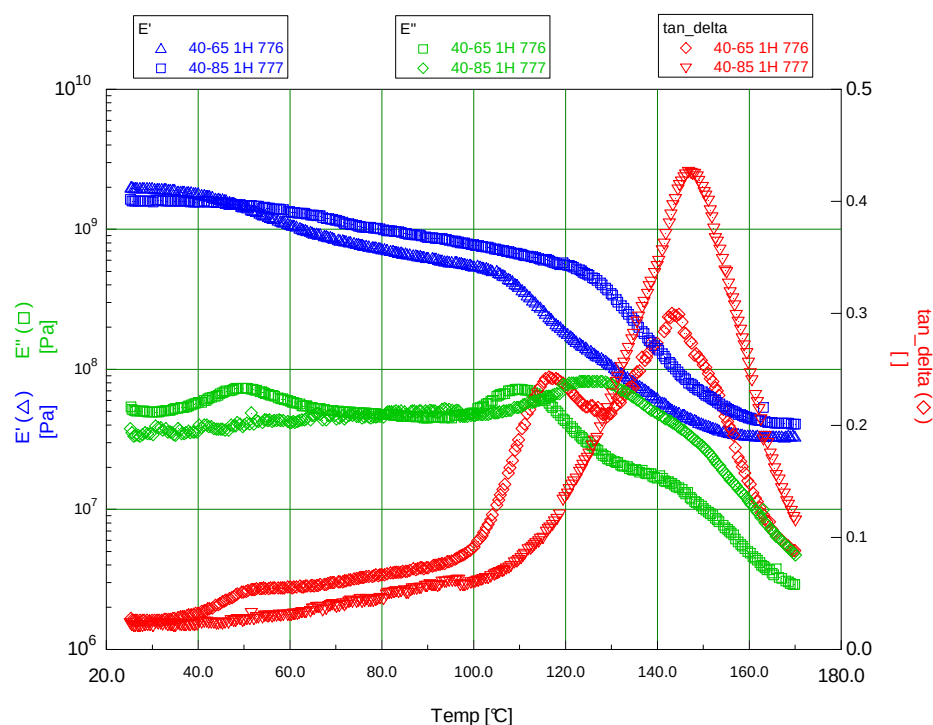


Figura 43 Misure DMTA, confronto tra E4065 e E4085 1h

Di seguito nella tabella 21 si riportano i valori di E' misurati a tre diverse temperature (la scelta è arbitraria) dove il comportamento prima descritto viene messo bene in evidenza.

Tabella 21 Valori di E' da misure DMTA

Campione	E' (GPa) @ 30 °C	E' (GPa) @ 100 °C	E' (GPa) @ 165 °C
E4085 1h bianco	1.6	0.11	0.017
E4065 1h	1.9	0.54	0.033
E4085 1h	1.6	0.77	0.042
E1085 1h bianco	1.6	0.89	0.036
E1065 1h	1.4	0.64	0.033
E1085 1h	1.6	0.52	0.024

Sono state eseguite anche prove in multifrequenza sui campioni preparati che mettono in evidenza un singolo picco di $\tan\delta$. Si osserva che, come previsto dalla teoria, al crescere della frequenza il picco di $\tan\delta$ si sposta a temperatura più alta. In tabella 22 nella quale sono riportati i dati ottenuti.

Tabella 22 Risultati misure in multifrequenza DMTA

Frequenza (Hz)	E1085_1 tan δ (°C)	E1085_1 bianco tan δ (°C)	E4085_1 tan δ (°C)	E1065_1 tan δ (°C)
0.3	109.85	129.71	144.98	139.97
0.4755	109.91	129.92	144.97	145.00
0.7536	114.66	130.13	145.01	144.99
1.1943	114.70	130.47	149.98	144.95
1.8929	114.83	130.60	149.95	144.95
3	114.92	135.74	149.93	150.00
4.7547	120.13	135.62	149.92	150.01
7.5357	120.16	135.42	155.25	150.03
11.943	120.07	140.16	155.22	154.89
18.929	125.02	140.03	155.20	154.93
30	125.08	139.74	159.99	155.03

Per ogni campione si può costruire il grafico di $\ln f$ in funzione di $1/T$ e ricavare da esso l'energia di attivazione E_a (regressione lineare) secondo un'eq. tipo Arrhenius:

$$\ln f = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

in cui ΔH rappresenta l'energia di attivazione per la transizione. Sono stati elaborati due diversi set di dati per ogni campione. Scegliendo tutti i punti, l'interpolazione lineare dà un coefficiente di correlazione R^2 più basso, ma è possibile individuare quali valori scegliere nelle varie "classi" per ottenere un grafico "best fit". In questo caso i valori di R^2 per la regressione lineare sono decisamente più elevati. Come esempio, nelle figure 44 e 45 si riportano i grafici ottenuti per il campione E1085 1h nei due modi appena descritti. I valori di E_a determinati nei due modi per tutti i campioni sono invece riportati nella tabella 23.

Tabella 23 Valori di E_a

SIGLA	T_g (°C) tan δ @ 1Hz	E_a (kJ mol⁻¹) "tutti i punti"	E_a (kJ mol⁻¹) "best fit"
10-85 bianco	133	462	451
10-85	114	353	343
40-85	147	439	413
10-65	146	428	407
40-65 T ₁	116	351	376
40-65 T ₂	143	127	125
40-85 bianco T ₁	78	199	175
40-85 bianco T ₂	147	399	393

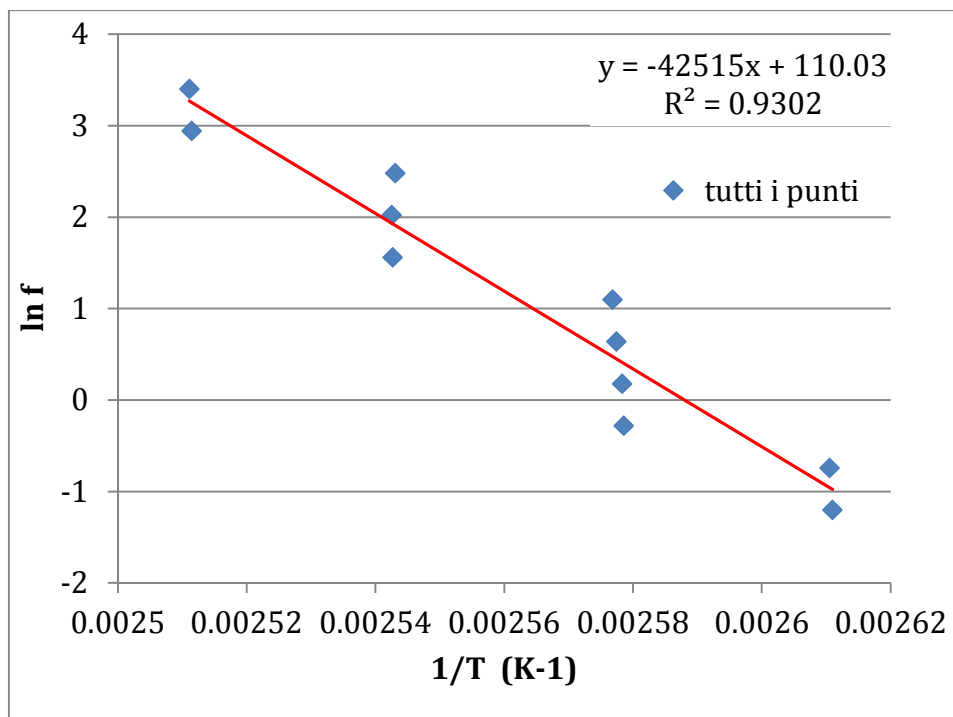


Figura 44 Regressione lineare campione E1085

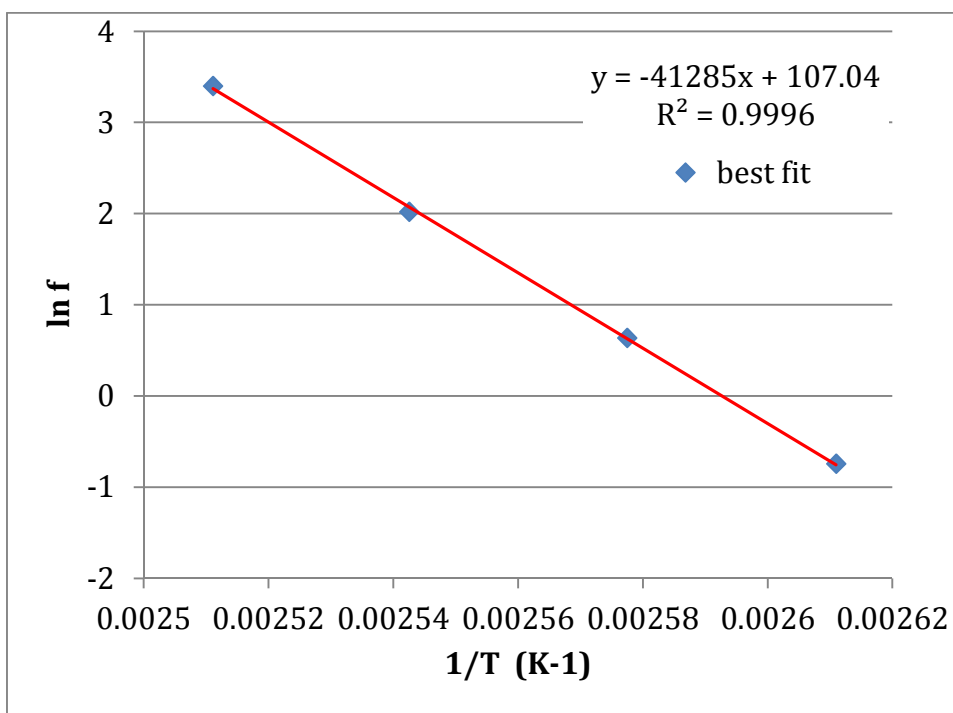


Figura 45 Regressione lineare campione E1085 per "best fit"

Per riferimento, in un lavoro del 2000 [10] sono riportati valori di 490 – 520 kJ/mol per un epossido novolacca reticolato con ammine aromatiche. I valori per i campioni riportati nelle prime quattro righe della tabella (E1085_1, E1085 BIANCO, E4085_1 e E1065_1) sono abbastanza confrontabili con il valore riportato nel lavoro citato.

Come riferimento, nella stessa tabella sono stati inseriti anche i valori di T_g misurati a 1 Hz. Si può notare che per i primi quattro campioni c'è una corrispondenza più che accettabile tra il valore di T_g a 1 Hz e il valore misurato nelle prove multifrequenza a 0.75 o 1.2 Hz.

Le prove multifrequenza sono state poi effettuate sui campioni E4085 BIANCO e E4065_1 per i quali nella prova a 1 Hz erano stati rilevati due picchi di $\tan\delta$ in modo da identificare meglio i picchi, dalle quali sono state riscontrate piccoli scarti dalle misure precedenti che meglio spiegano i valori di E_a . Per identificare meglio i picchi, le curve alle diverse frequenze sono state rielaborate con FFT smoothing.

3.2.3 Sintesi tradizionale di Ag° con agente di capping in DETA: caratterizzazione delle sospensioni

Una prima osservazione riguarda le caratteristiche macroscopiche delle sospensioni in base alla tipologia di PVP. Infatti, come mostrato in figura 46, i campioni S1065B e S1085B mostrano una colorazione nera, diversamente quelle con PVP4 una colorazione verde scuro.



Figura 46 Sospensioni di Ag° sintetizzate attraverso metodo tradizionale

L'analisi UV-Vis verifica la presenza di Ag° nanometrico all'interno delle sospensioni. La colorazione delle sospensioni con PVP4 è da riferire alle maggiorate dimensioni delle particelle.

Tutti i campioni preparati mettono in evidenza la banda caratteristica dell'argento nanometrico (circa 420nm). In figura 47 si mostrano gli spettri UV-Vis della sospensione S1085B subito dopo la sintesi, dopo una settimana e dopo 15 giorni.

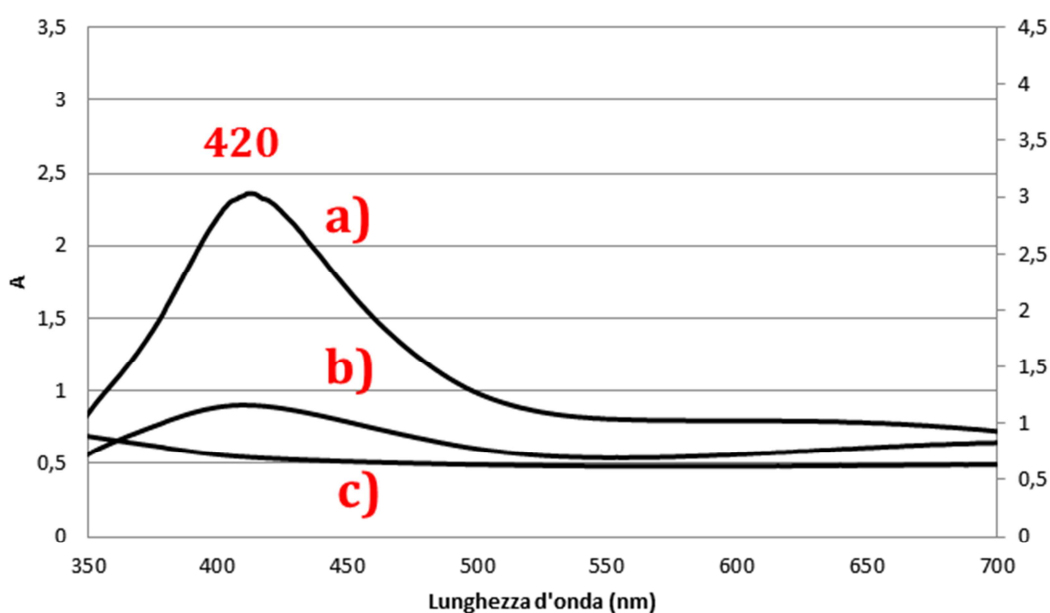


Figura 47 Spettri UV-Vis della sospensione S1085B subito dopo sintesi a), dopo una settimana b), dopo 15 giorni c)

Le misure morfologiche al TEM permettono di verificare che le particelle preparate tramite la metodica tradizionale sono caratterizzate da dimensioni sensibilmente più grandi rispetto a

quelle preparate con metodo idrotermale. Le particelle osservate hanno dimensioni anche vicine ai 100nm e si presentano parzialmente agglomerate (figura 48-49).

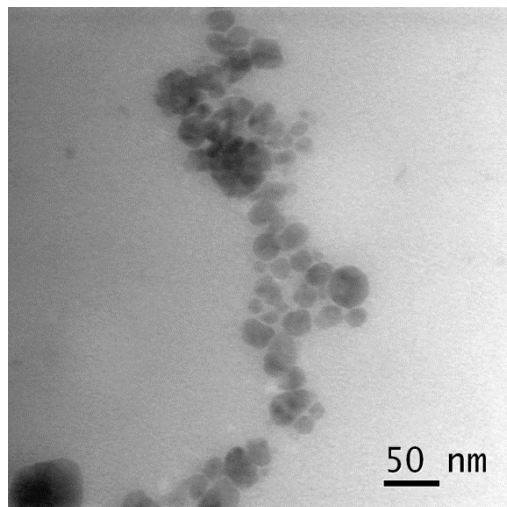


Figura 48 Immagini TEM del campione S1065B

In PVP1 aumentando il rapporto PVP/AgNO₃ la dimensione e la forma delle particelle sintetizzate diventa più omogenea. In figura 49 si mostrano le immagini del campione S1085B nelle quali sono ben visibili particelle abbastanza sferoidali con diametro abbastanza regolare compreso tra 40-70nm.

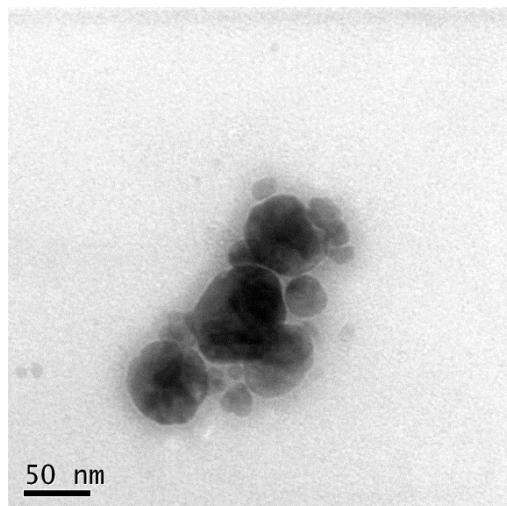


Figura 49 Immagini TEM del campione S1085B

I campioni sintetizzati con PVP4 mostrano particelle con forma sferoidale ben regolare con diametro compreso tra 10-70nm ed in questo caso non sono visibili differenze apprezzabili tra le sospensioni sintetizzate con rapporto PVP/AgNO₃ differente (figura 50).

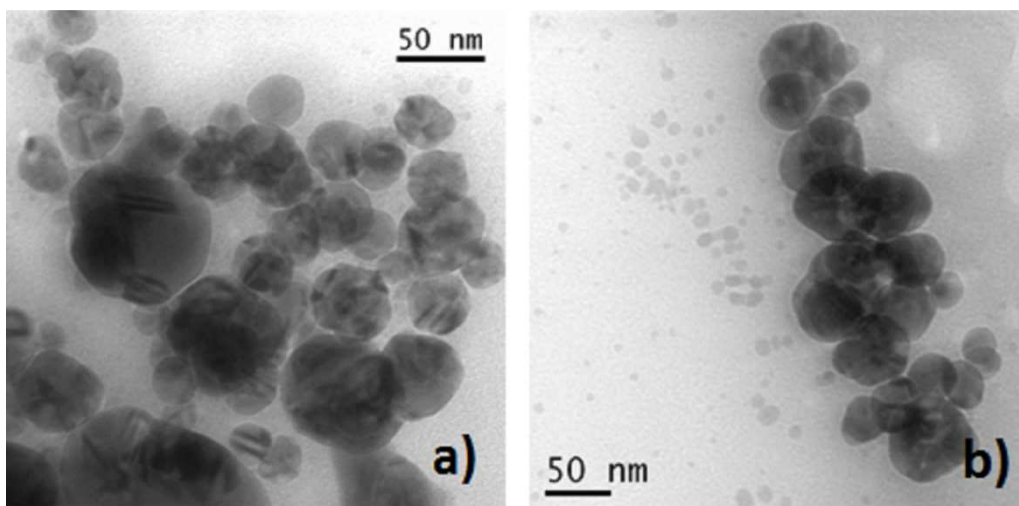


Figura 50 Immagine TEM del campione S4065B a) e del campione S4085B b)

Le analisi morfologiche eseguite sono in accordo con l'evidenza macroscopica riguardante il colore delle sospensioni. Infatti, i campioni preparati con PVP4 risultano di colorazione verde scuro a causa delle dimensioni aumentate delle particelle rispetto a quelle preparate con PVP1.

3.2.4 Sintesi tradizionale di Ag⁰ con agente di capping in DETA: caratterizzazione dei compositi

I compositi sono caratterizzati macroscopicamente da una colorazione ambrata (PVP1) e verde scuro (PVP4). Come mostrato in figura 51, la colorazione si differenzia in relazione al peso molecolare di PVP utilizzato; come in parte già discusso per le sospensioni preparate. Inoltre, i compositi preparati con PVP4 non risultano essere trasparenti al contrario di quelli preparati con PVP.

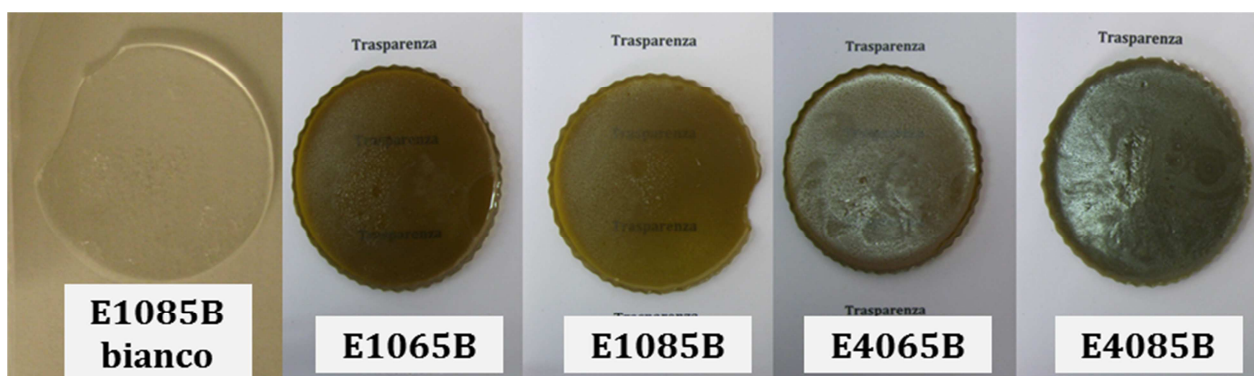


Figura 51 Immagini relative ai campioni di composito preparati

Queste osservazioni macroscopiche sono confermate dalle misure in trasmittanza eseguite per i campioni massivi preventivamente lucidati (figura 52). Anche in questo caso le particelle a maggiori dimensioni osservate nei campioni preparati con PVP4 comportano una sostanziale diminuzione di trasmittanza.

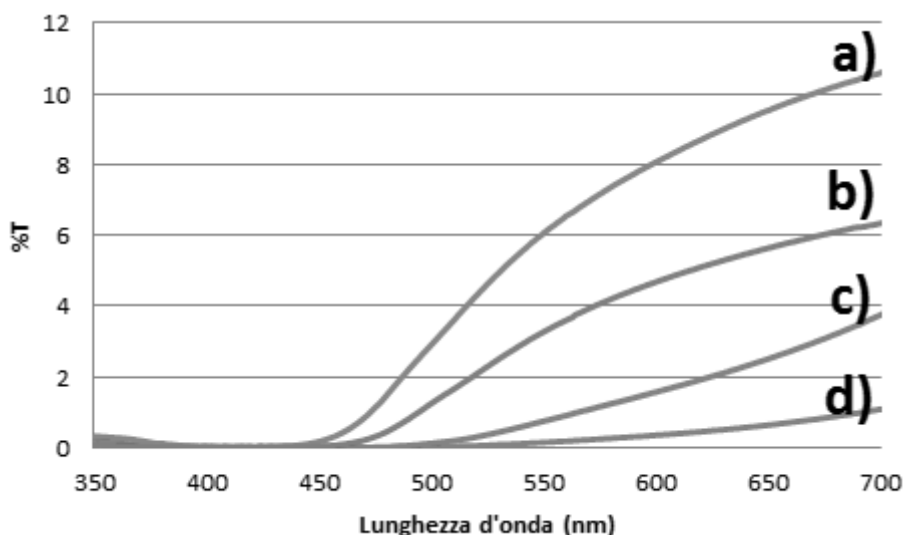


Figura 52 Spettri di percentuale di trasmittanza dei campioni E1085B a); E1065B b); E4065B c) ed E4085B d)

Dal punto di vista termico, i compositi preparati sono stati sottoposti ad analisi DSC per valutarne la temperatura di transizione vetrosa (T_g). I risultati sono mostrati in tabella 24.

Tabella 24 Risultati analisi DSC sui compositi e confronto con metodo in autoclave

Codice campione	Tg (°C) II	Tg (°C) idrotermale	Tg (°C, picco tan δ) idrotermale
E1085 BIANCO	135	129	78, 147
E1085B	143	109	56, 116, 143
E1065B	147	145	147
E4085B BIANCO	129	91	133
E4085B	112	146	146
E4065B	130	116	114

I risultati mostrano in primo luogo una differenza di valori di Tg in relazione al peso molecolare di PVP utilizzato, per cui i campioni preparati con PVP1 mostrano Tg a temperature maggiori rispetto agli altri. Questo risultato non è stato invece osservato per i campioni preparati con il metodo in autoclave. Il tipo di trattamento idrotermale o tradizionale non influisce sembra influire sulle caratteristiche termiche dei compositi preparati con PVP1. Infatti si riscontrano piccoli scarti tra le scansioni eseguite sui provini differenti provini. Significative variazioni sono invece da segnalare nei campioni con PVP4, nei quali la diminuzione di Tg osservata al diminuire del rapporto PVP/AgNO₃ con una conseguente diminuzione delle caratteristiche termiche, per i polimeri preparati con sintesi in autoclave, viene invertita per quelli preparati con il metodo tradizionale.

Dal punto di vista elettrico la conducibilità dei campioni è descritta attraverso l'utilizzo di un elettrometro. I dati registrati (tabella 25) mostrano che il PVP incrementa la resistività dei campioni rispetto alla composizione della sola resina con ammina (DER332+DETA), dato già verificato per i campioni preparati con il metodo in autoclave. Inoltre, rispetto alla preparativa in autoclave si osserva un aumento della resistività di un ordine di grandezza. Si potrebbe ipotizzare che il PVP trattato a bassa pressione, con la metodica tradizionale, non venga modificato e per questo motivo renda i compositi ancora più resistivi. Anche in questo caso non sono osservate differenze significative in resistività tra i provini BIANCHI e quelli caricati con argento a causa della scarsa quantità di Ag⁰ nel composito.

Tabella 25 misure di resistività registrate per i compositi preparati

Campione	Resistività (MΩ*cm)	RESISTIVITÀ (MΩ*cm) idrotermale
DER332+DETA (no PVP e no Ag)	$1.24 \pm 0.47 * 10^{10}$	$1.24 \pm 0.47 * 10^{10}$
E1085B BIANCO	$3.7 \pm 0.76 * 10^{14}$	$7.79 \pm 0.29 * 10^{13}$
E1065B	$2.3 \pm 0.54 * 10^{14}$	$5.18 \pm 2.84 * 10^{13}$
E1085B	$3.5 \pm 0.28 * 10^{14}$	$1.14 \pm 0.1 * 10^{13}$
E4085B BIANCO	$1.3 \pm 0.33 * 10^{14}$	$1.74 \pm 0.81 * 10^{13}$
E4065B	$2.6 \pm 0.11 * 10^{14}$	$2.38 \pm 0.49 * 10^{13}$
E4085B	$1.1 \pm 0.43 * 10^{14}$	$4,44 \pm 0.57 * 10^{13}$

Dal punto di vista morfologico i compositi sono stati caratterizzati tramite SEM-EDS per verificare l'eventuale presenza di aggregati di particelle lungo la sezione di frattura del campione. All'esame i compositi sono apparsi completamente omogenei e nei quali non sono evidenti aggregati contenenti argento. In figura 53 vengono mostrate a titolo d'esempio due immagini acquisite sul campione E4065B.

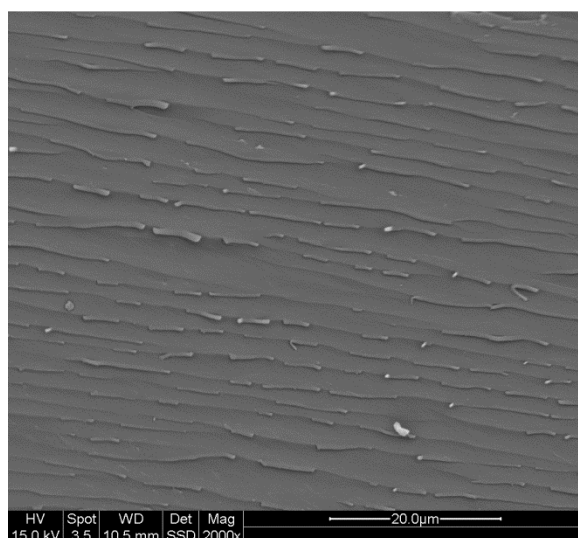


Figura 53 Immagine SEM-EDS del campione E4065B

3.2.5 Sintesi idrotermale di Ag° senza agente di capping in DETA

Le tempistiche di reazione prese in considerazione (tabella 8) sono più basse rispetto alla sintesi con capping. Infatti, dalle prime prove eseguite è stato chiaro che senza l'utilizzo di PVP la reazione di riduzione di Ag^+ e le successive fasi di nucleazione ed accrescimento di Ag° sono molto veloci. In relazione al tempo di reazione, le sospensioni ottenute variano la loro colorazione, passando dal giallo al grigio. Dopo 30 minuti (campione SA1) la sospensione presenta una colorazione giallo, dalla quale si ipotizza che la reazione di riduzione dell'argento non sia ancora avvenuto o che si sia verificata la sola dissoluzione dell'argento nitrato. Aumentando il tempo di reazione ad 1hrs il campione presenta una colorazione grigio chiaro, senza deposito. Tale sospensione è però stabile per pochissimo tempo, dopo appena un giorno, infatti, le particelle si depositano completamente. Aumentando ancora il tempo trattamento, ciò che si ottiene è un campione composto da un surnatante e un deposito di colorazione grigio (campione SA3). Dopo poche ore, le particelle presenti nella sospensione SA3 si agglomerano e precipitano sul fondo. I campioni ottenuti sono stati comunque analizzati all'UV-Vis. In figura 54 sono mostrati i dati da spettrofotometria UV-Vis.

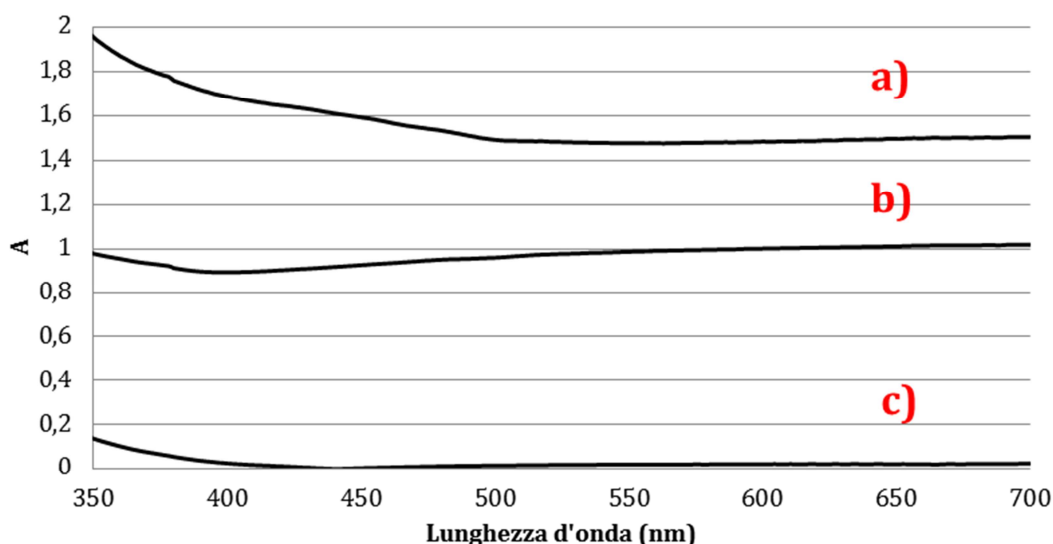


Figura 54 Spettri UV-Vis dei campioni SA3 a), SA2 b), SA1 c)

Negli spettri acquisiti non sono presenti i picchi caratteristici della presenza di nanoparticelle di argento. Il campione SA1, trattato per 30 minuti a 160°C in autoclave è il campione che mostra valori di assorbanza più bassi rispetto agli altri, lungo tutte le lunghezze d'onda del visibile. Mano a mano che si aumenta il tempo di reazione i valori di assorbanza aumentano, così come l'intensità di grigio delle sospensioni. Si può ritenere che le particelle di argento che si formano in seguito alla riduzione di Ag^+ sono di dimensioni micrometriche che, quindi, non danno luogo ad assorbimenti caratteristici nella zona visibile.

3.2.6 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in DETA

Dal punto di vista macroscopico i campioni preparati variano le loro caratteristiche in relazione alla temperatura di reazione utilizzata. Infatti, è evidente che 50°C è una temperatura troppo bassa per far avvenire la reazione di riduzione dell'argento in tempi ragionevoli (tabella 9). Dopo 6 giorni di reazione, infatti, il risultato è una soluzione di colore giallo chiaro, dalla quale si può ritenere che la reazione di riduzione non sia avvenuta ma che nella DETA si sia solo disciolto il sale d'argento. Aumentando la temperatura a 70°C la reazione è decisamente più veloce. Dopo tre giorni si ottengono sospensioni di colore grigio chiaro. Portando la temperatura a 100°C, la reazione termina in circa 10 minuti con la formazione di una sospensione di colore grigio scuro che però presenta già un piccolo deposito. Verificando che alla temperatura di 100°C la reazione è particolarmente veloce, e quindi poco controllabile, non si è proceduto ad aumentare la temperatura sino a 160°C, come paragone alle preparative idrotermali.

In ogni caso, la stabilità delle sospensioni preparate rimane comunque molto bassa. Infatti, per le preparative a 70°C la stabilità è di un solo giorno, mentre è poche ore per le preparative a 100°C.

Le sospensioni ottenute con un unico step di temperatura non presentano all'UV-Vis gli assorbimenti caratteristici dell'Ag° nanometrico indice del fatto che con questa preparativa, le particelle si accrescono maggiormente divenendo micrometriche.

L'utilizzo di una stessa temperatura sia per la fase di dissoluzione dell'argento nitrato nell'ammina che per la fase di riduzione di Ag⁺ in Ag° è il fattore che limita questo tipo di metodica. Infatti, eseguire in uno stesso step le fasi di dissoluzione e riduzione comporta che la temperatura utilizzata sia o troppo bassa (reazione di riduzione troppo lenta o che non avviene affatto) o troppo alta (troppo veloce e poco controllabile dall'operatore).

Si osserva sperimentalmente che, a temperature intermedie (70°C), al progredire della reazione le fasi di solubilizzazione del sale di argento e di nucleazione e successivo accrescimento avvengono in momenti susseguenti ben osservabili. Aumentando la temperatura (100°C), la reazione di dissoluzione e quella di riduzione sono praticamente sovrapposte e non controllabili. Tanto più, la fase di riduzione-nucleazione ed accrescimento è controllabile, tanto più la sospensione è stabile. Pertanto, definita la temperatura di dissoluzione adeguata (50°C) sono state testate le temperature per la reazione di riduzione. Alla completa dissoluzione del sale nella poliammina (50°C), la temperatura viene alzata per far avvenire la reazione di riduzione dell'argento.

I primi due campioni trattati ad 80°C (SD30_50/80 e SD6_50/80), durante la reazione di riduzione, portano alla formazione di una sospensione di colorazione grigio chiaro con una stabilità abbastanza ridotta ma comunque migliore rispetto ai campioni con un'unica temperatura di processo. Aumentando poi la temperatura di riduzione a 100°C, il prodotto ottenuto alla fine del trattamento è costituito da una sospensione con un piccolo deposito. Tale materiale non è stabile ed infatti in poche ore le particelle rimaste in sospensione si sedimentano sul fondo. Anche in questo caso sono state eseguite misure spettrofotometriche in UV-Vis per la verifica della presenza delle bande caratteristiche dell'argento nanometrico.

I risultati ottenuti mostrano negli spettri del campione ST5_50/80 piccole bande a circa 480nm. Questo assorbimento a numeri d'onda più alti rispetto a quelli osservati per le altre preparative (circa 420nm) è da imputare alla maggiorata dimensione delle nanoparticelle in

sospensione. Dai risultati UV-Vis si ritiene che le particelle presenti in queste sospensioni siano a granulometria mista tra nano e submicrometriche e dove le particelle più piccole continuano il loro accrescimento sino alla completa decantazione.

Al contrario, i campioni trattati con 100°C per la reazione di riduzione non mostrano nessun segnale in corrispondenza della bande caratteristiche, in questo caso le particelle sintetizzate si accrescono più velocemente formando sin da subito un deposito.

Dal punto di vista morfologico le particelle sintetizzate senza l'utilizzo di un agente di capping, sono state caratterizzate tramite SEM-EDS. I campioni osservati sono SD30_70, SD30_100 ed SD30_50/100.

Il campione SD30_70 (figura 55-56) mostra particelle a varie dimensioni, dove le più grandi risultano essere di circa 4-5µm. Sono altrettanto presenti particelle submicrometriche. Si vuole mettere in evidenza che la forma delle particelle non è regolare, esse potrebbero essere definite con forma nodulare, cioè irregolare ma arrotondata. Inoltre molti agglomerati mostrano le particelle che li compongono “fuse” assieme, pur rimanendo evidente la forma originaria di ogni singola particella contenuta.

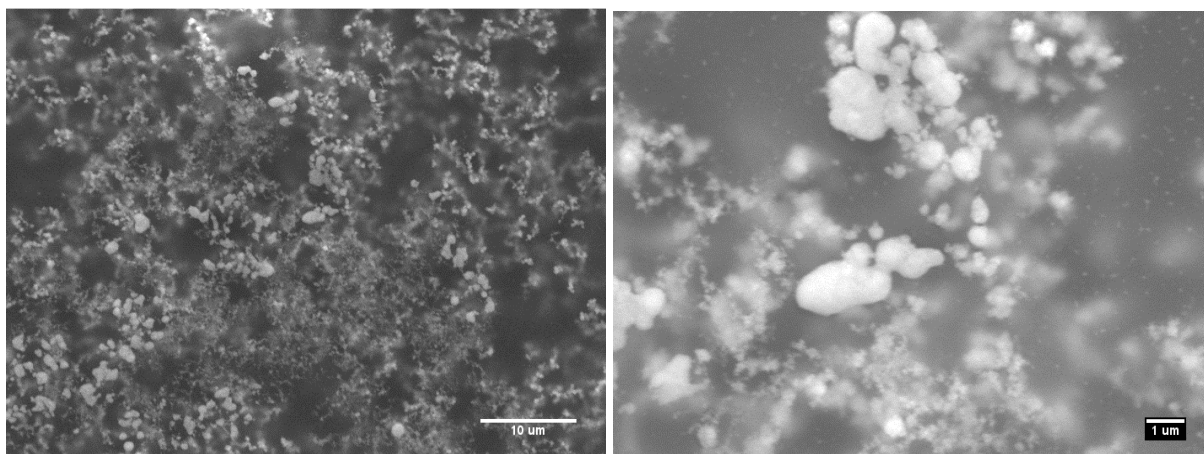


Figura 55 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_70 in DETA.

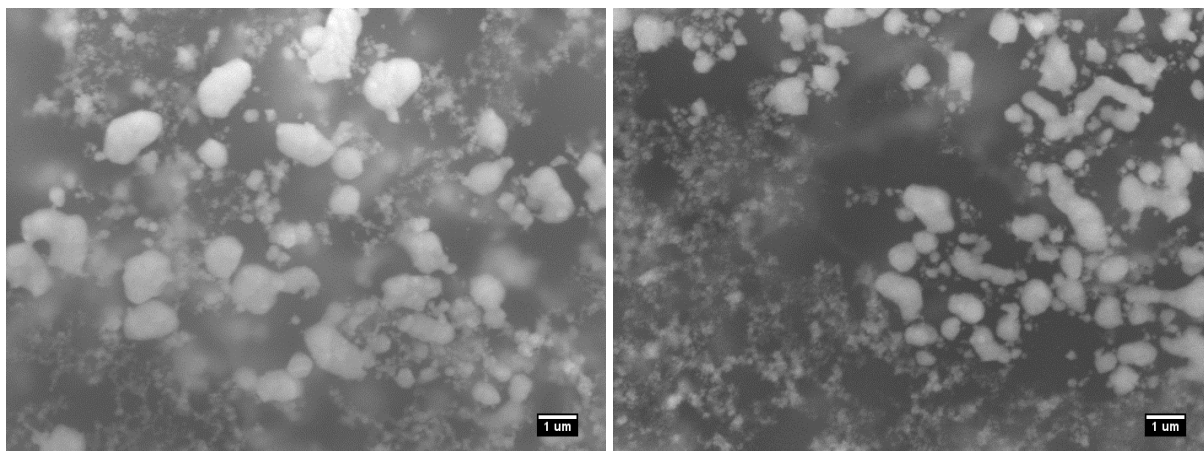


Figura 56 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_70 in DETA.

Le polveri di argento presenti nel campione SD30_100 (figura 57), osservate al SEM, mostrano agglomerati con dimensioni nell'ordine delle decine di micron, costituiti da particelle

tendenzialmente sferiche che durante la fase di accrescimento si agglomerano le une alle altre. Sono inoltre riconoscibili negli agglomerati le singole particelle che li compongono. Sono anche osservabili singole particelle con dimensioni al disotto del micron.

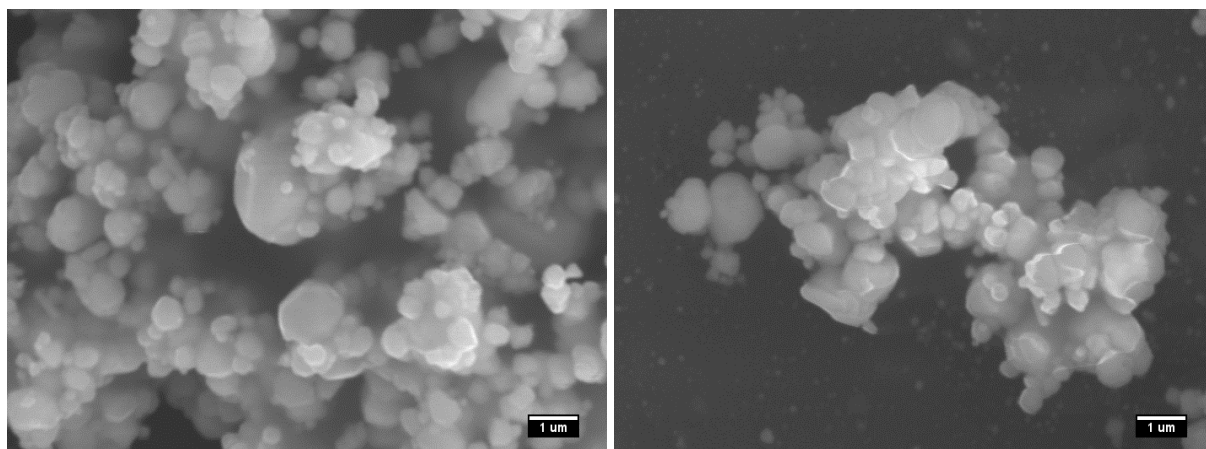


Figura 57 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_100 in DETA.

Le particelle che caratterizzano il campione SD30_50/100 sono anch'esse completamente aggregate, la dimensione delle quali è di decine di micron. Anche in questo caso, si intravedono le singole particelle facenti parte di tali aggregati, caratterizzate da forma sferica e per la maggior parte di dimensioni al disotto del micron (figura 58).

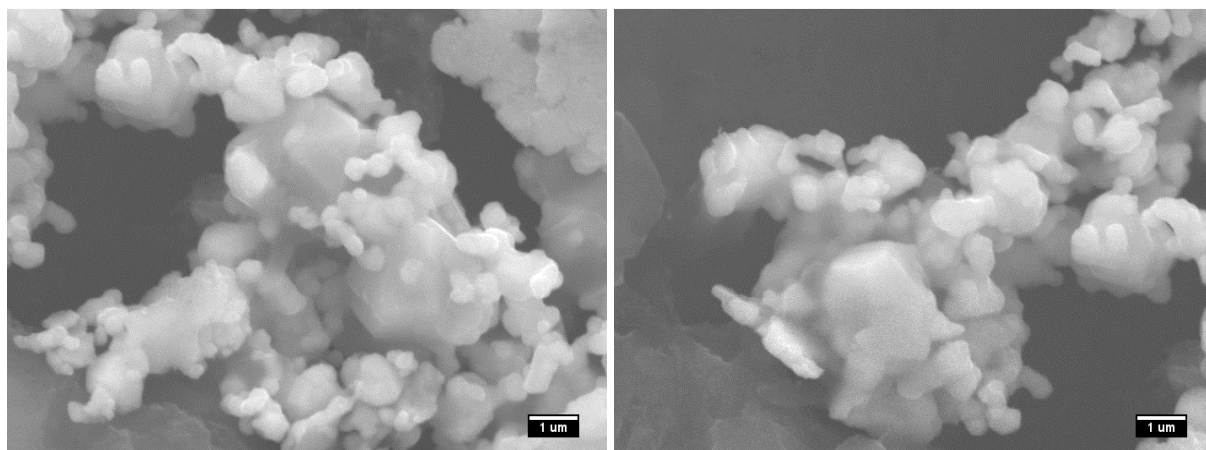


Figura 58 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione ST1_50/100 in DETA.

Utilizzando un singolo step per dissoluzione e nucleazione-accrescimento si osserva che aumentando la temperatura di processo interviene anche una variazione nella morfologia delle particelle ottenute, che da nodulari e sferoidali a basse temperature divengono poligonali e completamente aggregate ad alte temperature.

Inoltre, per i campioni in esame (ST1_70 ed ST1_100) aumentando la temperatura aumentano anche le dimensioni delle particelle.

Diversificando le temperature (preparativa in due step) per dissoluzione e nucleazione-accrescimento si osservano morfologie delle particelle sia sferoidali che nodulari anche ad alte temperature. Le particelle sono caratterizzate da dimensioni eterogenee e forte

agglomerazione. Date le caratteristiche delle particelle ottenute (non nanometriche, forte agglomerazione) non sono stati preparati i compositi corrispondenti.

3.2.7 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in J400

Nel momento in cui il sale di argento si discioglie nell'ammina, dal punto di vista macroscopico, è apprezzabile un netto cambiamento di colore della soluzione che da giallo paglierino passa ad un colore arancio intenso. Dalla tabella 9 appare chiaro che la temperatura utilizzata per far avvenire la reazione è importantissima per ottenere sospensioni stabili, analogamente a quanto osservato per le preparative con DETA in relazione a dimensione delle particelle e stabilità in sospensione. Ne sono un esempio evidente le sospensioni ottenute a 55°C rispetto a quelle ottenute a 70°C. Entrambe sono caratterizzate da una colorazione arancio ma le prime sono stabili per quindici giorni, mentre le seconde solo per sei. Aumentando ancora la temperatura a 85°C si ottiene una sospensione con un piccolo deposito iniziale, essa tende a decantare completamente nel giro di poche ore. A 105°C la reazione porta alla formazione di una sospensione con un deposito più consistente, la quale decanta anch'essa nel giro di poche ore.

In figura 59 si mostrano i risultati UV-Vis del campione SJ41_55 analizzato a step regolari di tempo durante il progredire della reazione di riduzione-nucleazione ed accrescimento. Come si può osservare, dal momento della dissoluzione completa di tutto il sale di argento all'interno dell'ammina, vi è un graduale aumento della banda a circa 430nm, il cui massimo in assorbanza lo si ottiene dopo 6 ore dalla dissoluzione del sale. Al procedere ulteriore della reazione, il picco con massimo a 430nm diminuisce in intensità, tale fenomeno è da riferirsi ad un proseguo nell'accrescimento delle particelle oppure alla loro aggregazione.

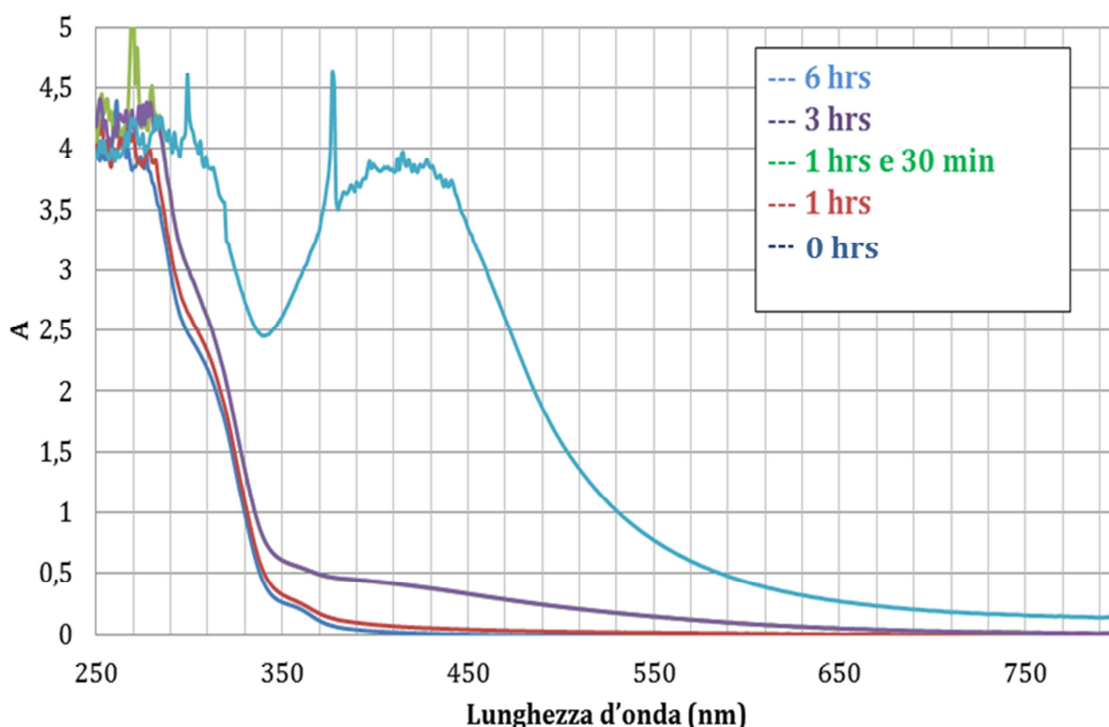


Figura 59 risultati analisi UV VIS per il campione SJ41_55

Tra i campioni ottenuti, per l'analisi al TEM sono stati scelti quelli a più alta concentrazione di argento nominale e con i migliori risultati in merito alla stabilità nel tempo (SJ45_55 e

SJ45_70). In figura 60 sono mostrate le particelle di argento appartenenti alla sospensione SJ45_55, le cui particelle sono caratterizzate da forma sferoidale non agglomerate. Dalle immagini acquisite è evidente che la granulometria è abbastanza variabile con particelle molto piccole 2-5nm sino a particelle più grandi intorno ai 20nm. L'analisi di immagine per lo studio della distribuzione granulometrica mette in luce che il valore di D90 è pari a 10nm, cioè che il 90% delle particelle osservate sono caratterizzate da una dimensione al di sotto di 10nm.

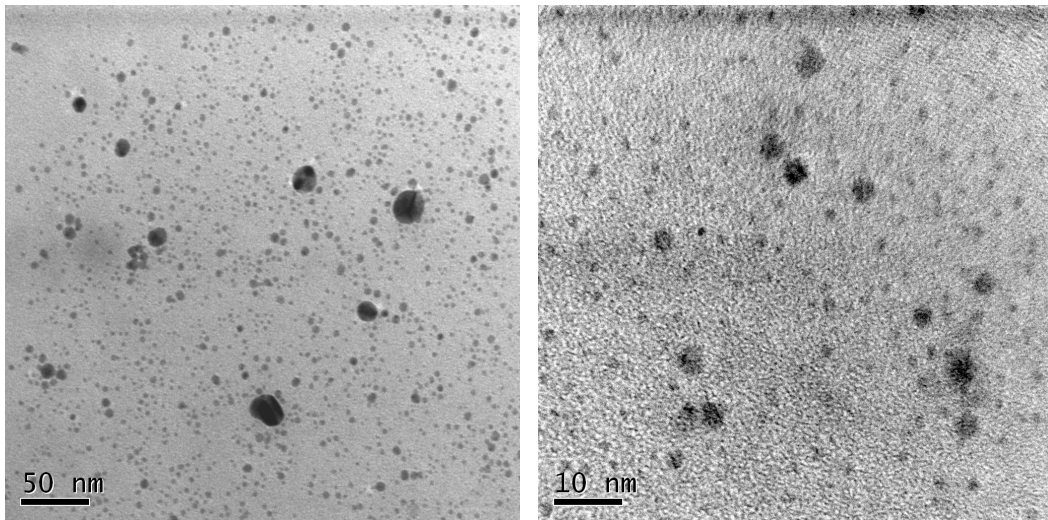


Figura 60 Immagini TEM per il campione SJ45_55

Il campione SJ45_70, dal punto di vista morfologico presenta particelle di piccole dimensioni abbastanza sferoidali e particelle con dimensioni maggiori (20-70nm) con contorni più irregolari. Rispetto alla sospensione SJ4_55 le particelle presentano una granulometria maggiormente variabile e una maggior tendenza all'agglomerazione (figura 61 e 62). L'analisi granulometrica mostra che il 90% delle particelle ha un diametro inferiore a 6nm.

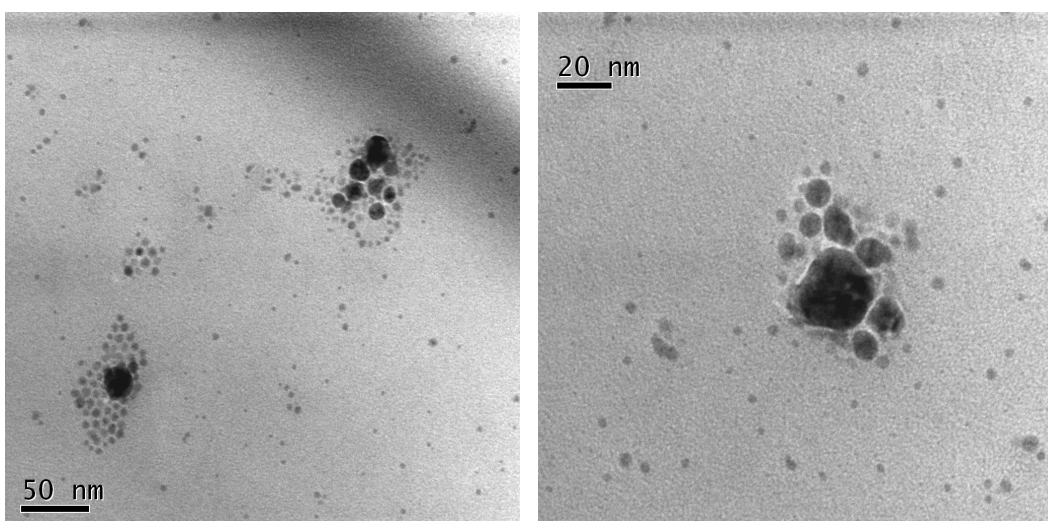


Figura 61 Immagini TEM per il campione SJ45_70

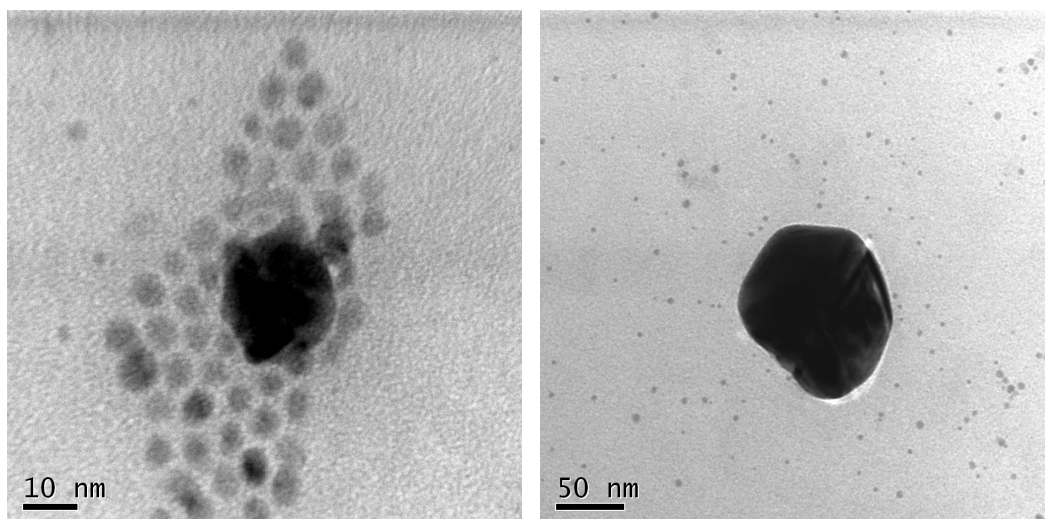


Figura 62 Immagini TEM per il campione SJ45_70

Dunque, la temperatura di processo agisce sulle caratteristiche dimensionali delle particelle per cui aumentandola si ottengono particelle più grandi e con una distribuzione granulometria maggiormente eterogenea a cui è associato anche un minor controllo di forma.

3.2.8 Sintesi tradizionale di Ag⁰ senza agente di capping in J1900: caratterizzazione delle sospensioni

Come appurato per le preparative con DETA e J400, la temperatura di sintesi delle nanoparticelle è molto importante nel determinare il prodotto finito. Anche nel caso di Jeffamine 1900, la temperatura di 100°C comporta l'ottenimento di prodotti con particelle non in sospensione ma decantate. Alla temperatura di 55°C, si ottengono delle sospensioni di colore arancio che rimangono stabili per circa 20 giorni. Analogamente agli altri campioni preparati, sono state eseguite misure di spettrofotometria UV-Vis a step regolari di tempo, in modo da valutare la presenza delle bande caratteristiche dell'argento nanometrico e la stabilità della sospensione. I campioni mostrano i massimi dei picchi caratteristici della presenza di argento nanometrico a circa 411nm.

Dal punto di vista morfologico, i campioni analizzati (SJ1960_55 e SJ1930_55) con microscopia elettronica a trasmissione, sono caratterizzati da particelle ben disperse e con forma sferoidale omogenea (figura 63).

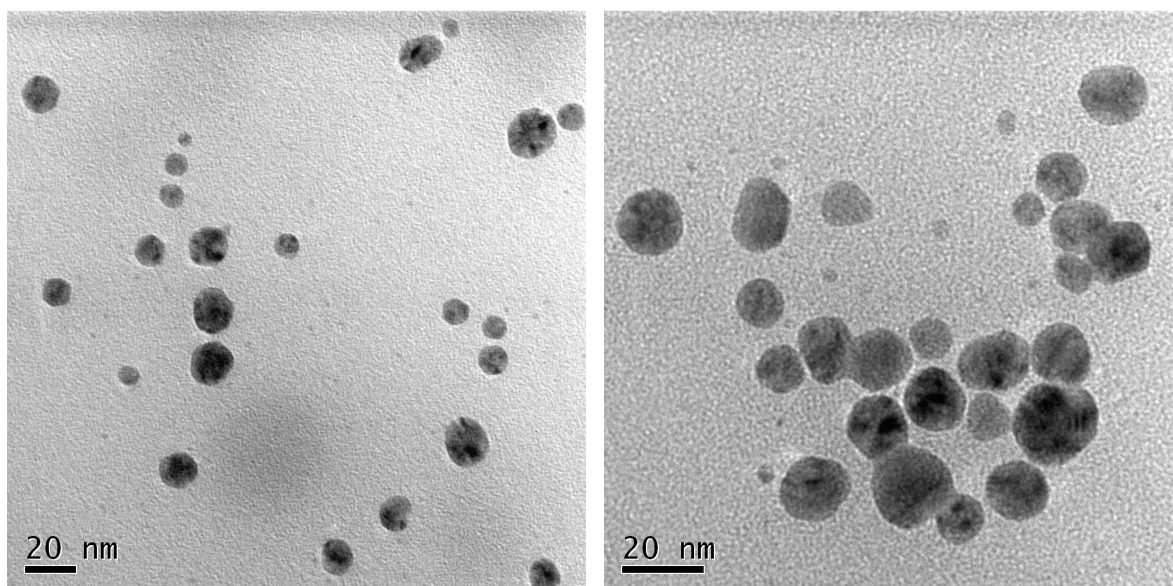


Figura 63 Immagini TEM del campione SJ1960_55

L'analisi granulometrica per immagini fornisce un valore di D₉₀ pari a 12nm, ma sono anche presenti particelle di più grande dimensione (15-22nm) che corrispondono a circa il 5% della popolazione.

Rispetto alle preparative con J400, le particelle ottenute con J1900 sono caratterizzate da una distribuzione granulometrica omogenea e da un miglior controllo di forma. L'utilizzo, quindi, di un più alto peso molecolare dell'ammina polimerica consente di agevolare il controllo delle fasi di nucleazione ed accrescimento in modo migliore con la conseguente migliorata stabilità delle particelle in sospensione.

3.2.9 Sintesi tradizionale di Ag° senza agente di capping in J1900: caratterizzazione dei compositi

I materiali compositi preparati sono stati caratterizzati per quanto riguarda le loro caratteristiche elettriche e morfologiche. Rispetto ai precedenti provini non è stata valutata la trasparenza in quanto essi si presentano tutti quanti completamente opachi e di colorazione nera.

Dal punto di vista della conducibilità elettrica, i campioni sono stati caratterizzati attraverso l'uso di un multimetro. I dati registrati (tabella 26) mettono in evidenza che la presenza di argento nanometrico nei materiali compositi comporta una lieve diminuzione della resistività rispetto alla resina senza filler (EJ19 BIANCO). La resistività diminuisce, infatti, da 527 a 105 MOhm*cm rispettivamente passando dalla resina tale e quale a quella con maggior contenuto di filler (EJ196_55).

Un altro dato interessante è senza dubbio la differente caratteristica elettrica di questi compositi reticolati con J1900, rispetto a quelli preparati con DETA. Infatti, per questa tipologia di compositi la resistività è di parecchi ordini di grandezza più bassa, fatto sicuramente da imputare all'agente reticolante che in questo caso è polimerico.

Infine, si è tentato di produrre compositi a contenuto di filler d'argento ancora maggiore per verificare i limiti delle caratteristiche elettriche di questa tipologia di materiali. Si è però constatato che oltre al rapporto J1900/AgNO₃ pari a 6 la resina non reticola, la cui causa è da riferirsi ai nitrati che rimangono in soluzione nella sospensione sintetizzata.

Tabella 26 Risultati resistività per i compositi preparati

Codice campione	Resistività (Ohm*cm)	J1900/AgNO ₃ (wt/wt)	Ag° wt% nominale
EJ19 BIANCO	527±38*10 ⁶	-	0
EJ1960_55	287.37±1*10 ⁶	60	0.65
EJ1930_55	124±1*10 ⁶	30	1.3
EJ196_55	105±0.3*10 ⁶	6	6.5

Dal punto di vista morfologico i compositi sono stati caratterizzati tramite SEM-EDS. Anche in questo caso si osserva una ottima omogeneità della superficie di frattura dal punto di vista composizionale, in tutti i campioni analizzati. Sono visibili solo sporadici agglomerati contenenti argento (figura 64).

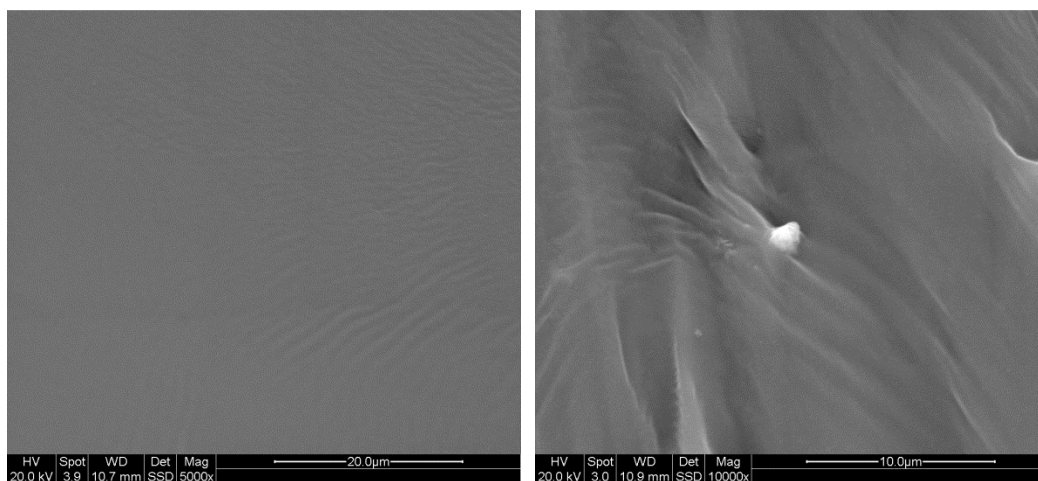


Figura 64 Immagini campione EJ1960_55 a elettroni retrodiffusi

3.2.10 Valutazione della tipologia di sintesi: idrotermale vs tradizionale

Nel corso della sperimentazione, descritta precedentemente, sono state valutate due vie di sintesi per la preparazione di nanoparticelle di argento all'interno del mezzo sospendente: idrotermale (solvotermale) e tradizionale.

Queste due metodiche differiscono per la pressione esercitata in fase di sintesi. Infatti, se nella via tradizionale la temperatura è l'unico parametro che apporta energia al sistema, in quella idrotermale la pressione è, insieme alla temperatura, parametro determinante la cinetica delle fasi di dissoluzione, nucleazione e accrescimento. La via di sintesi scelta comportata, inevitabilmente, differenze ben caratterizzabili nei prodotti ottenuti. Infatti, per le sospensioni preparate con PVP, un primo importante fattore da sottolineare è il tempo di trattamento. Le sospensioni da metodo idrotermale possono essere trattate sino a 4hrs mentre sono necessari solo pochi minuti per la via tradizionale. Tramite il metodo idrotermale si ottiene un miglior controllo di forma e dimensione delle particelle non realizzabile con il metodo tradizionale. In entrambe i casi, aumentando il tempo di trattamento aumentano le dimensioni delle particelle (figura 65).

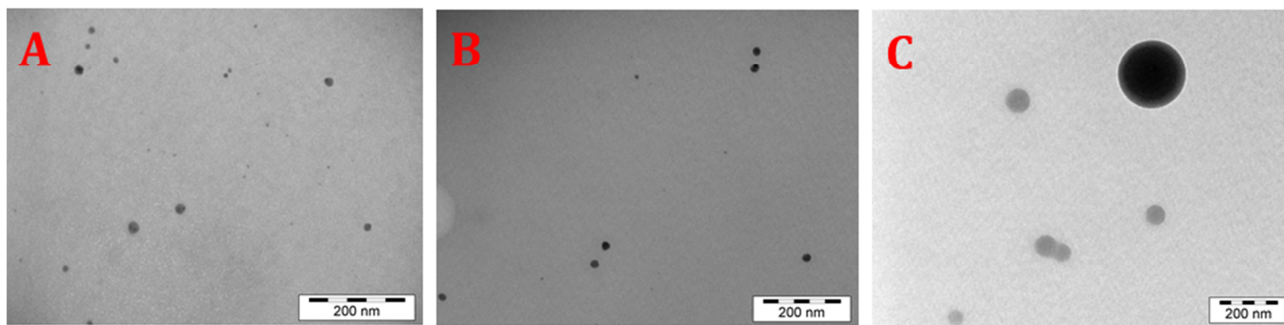


Figura 65 Immagini TEM di S4085_1 A), S4085_2 B) e S4085_4 C)

Con il metodo tradizionale e a parità di temperatura, le particelle sono ottenute in soli pochi minuti di trattamento termico, ma sono osservabili caratteristiche morfologiche meno regolari, anche se la forma è tendenzialmente sferoidale. La distribuzione granulometrica è più eterogenea e si presentano aggregate (figura 66). La stabilità delle sospensioni ottenute con il metodo idrotermale è, proprio per i motivi sopracitati, migliore.

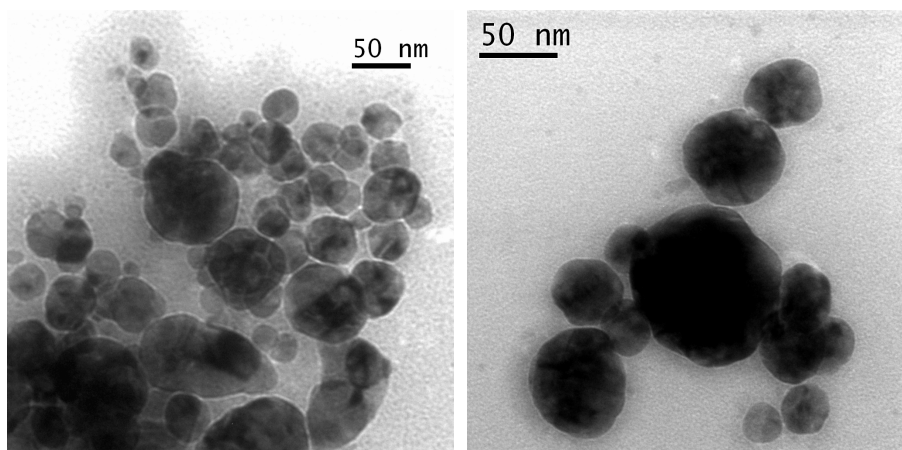


Figura 66 Immagini TEM del campione S4065B e del campione S4085B

3.2.11 Valutazione agente di capping: sintesi con agente di capping vs sintesi senza agente di capping

L'azione degli agenti per il controllo di forma, nella sintesi di nanoparticelle metalliche, è ben conosciuto. Nella nostra sperimentazione abbiamo valutato gli effetti, già menzionati, di due agenti di capping polimerici a diverso peso molecolare del monomero (PVP1 e PVP4) e abbiamo verificato ed esposto la loro azione in funzione della loro concentrazione nella sospensione ed in relazione al loro peso molecolare. Non sono invece stati messi in evidenza i confronti tra le preparative, equiparabili per parametri di processo, che utilizzano o meno i PVP. In generale possiamo verificare che l'utilizzo del PVP sia nelle sintesi idrotermali che tradizionali, consente, a parità di temperatura, di poter trattare termicamente le sospensioni per tempi molto più lunghi e con un migliorato controllo delle fasi di nucleazione ed accrescimento. Inoltre, in parte come conseguenza di questi fenomeni ed in parte come conseguenza dell'aumentata viscosità del mezzo disperdente, con l'utilizzo di PVP si ottengono sospensioni maggiormente stabili nel tempo.

Nella sperimentazione presentata l'assenza di PVP per le sintesi in DETA comporta, sia con il metodo tradizionale che idrotermale, la formazione di particelle con aumentate dimensioni, non più nanometriche (figura 67).

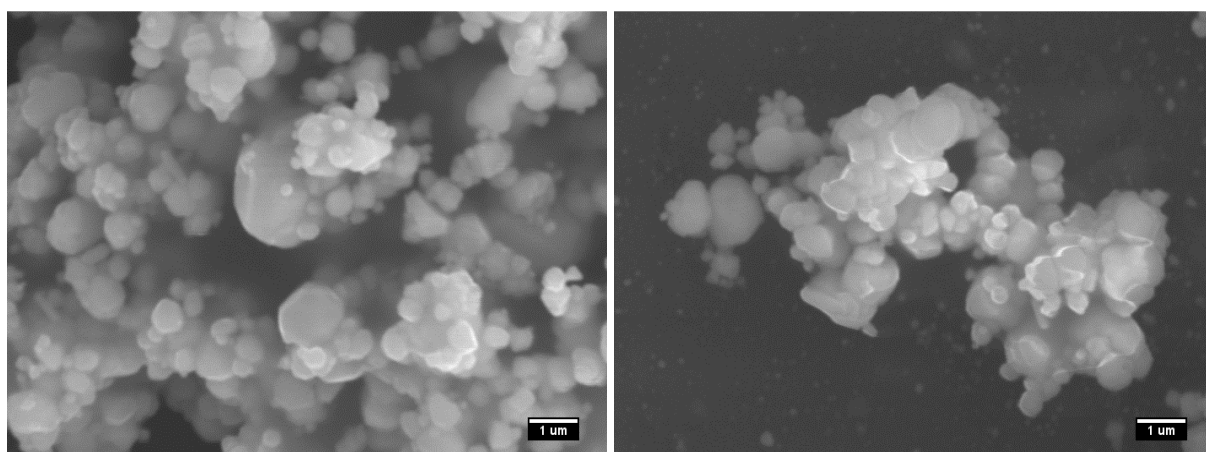


Figura 67 Immagini SEM a elettroni secondari sulle polveri del campione SD30_100 in DETA.

3.2.12 Valutazione del mezzo sospendente: DETA, J1400, J1900

Nella sperimentazione per via tradizionale e senza l'utilizzo di PVP, sono stati utilizzati diversi mezzi sospendenti (che sono al contempo anche agenti riducenti di Ag^+). Sono state utilizzate tre poliammine di cui una monomerica (DETA) e due polimeriche a diverso peso molecolare (J400 e J1900). Il loro utilizzo influisce notevolmente sulle caratteristiche, non solo del composito finale e delle sue qualità meccaniche, ma soprattutto sulle nanoparticelle in esse sintetizzate.

Infatti, mentre con DETA le particelle vengono prodotte senza un idoneo controllo di forma e dimensione che ne comporta la crescita micrometrica con il conseguente deposito completo in poche ore dalla sintesi; con le ammine polimeriche si ottengono nanoparticelle stabili e abbastanza regolari dal punto di vista morfologico. All'aumentare del peso molecolare dell'ammina, morfologia e granulometria delle particelle diventano via via più omogenee assieme ad una graduale diminuzione della dimensione, con una conseguente migliorata stabilità.

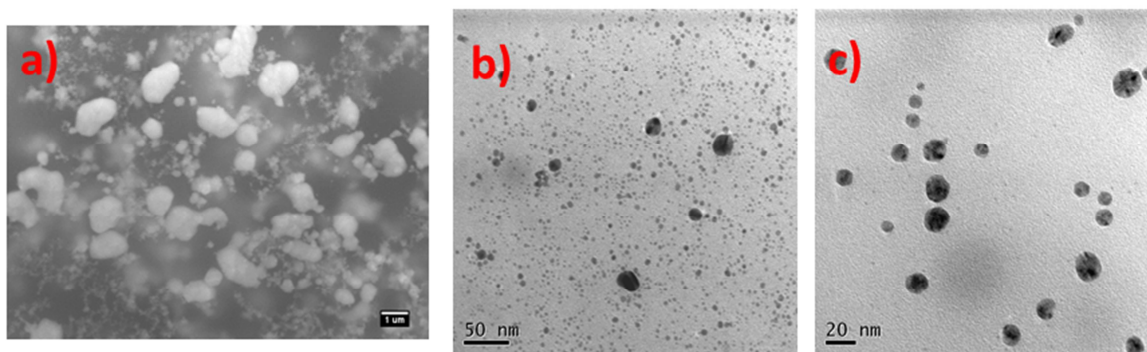


Figura 68 Immagini SEM e TEM per i campioni SD30_70 in DETA a); SJ45_55 b) e SJ1960_55 c)

3.3 Bibliografia

- [1] Schubert, U., *J Mater Chem* 15, 3701 2005.
- [2] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 454 – 463, DOI: 10.1002/chem.200400927
- [3] Wu, C. C.; Hsu, S. L. C., *J Phys Chem C* 114, 2179 2010.
- [4] Matejka, L.; Dukh, O.; Kolarik, J., *Polymer* 41, 1449 2000.
- [5] The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment; K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz; *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677
- [6] G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, 25, 377.
- [7] Yugang Sun and Younan Xia; Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles; DECEMBER 2002 VOL 298 SCIENCE;
- [8] Isabel Pastoriza-Santos and Luis M. Liz-Marzan; Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF, *Langmuir* 2002, 18, 2888-2894;
- [10] Li et al. "Determination of the activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis" *J Thermal Anal Calorim* v 60 377-390]

Capitolo 4

Conclusioni

4.1 Epossidica modificata con ossidi metallici generati *in situ*

Silice, zirconia e titania sono state generate *in situ* in una matrice di resina epossidica di bisfenolo A diglicidietero D.E.R.[®] 332 e Jeffamine[®] tramite il processo sol-gel acquoso.

Le analisi SEM evidenziano che la morfologia dei materiali ibridi preparati cambiano da una fase dispersa particellare ad una morfologia co-continua.

Le analisi TG mostrano che le resine epossidiche caricate con silice e zirconia sono caratterizzate da un significativo incremento della stabilità termica, attribuibile all'alta stabilità termica delle fasi inorganiche di silice e zirconia. Al contrario, l'introduzione di titania induce un forte decremento nella stabilità termica del materiale ibrido rispetto alla resina non caricata Ep, attribuibile ai meccanismi di decomposizione ossidativa metallo-catalizzati, già osservati nei compositi polimero/titania. I materiali ibridi preparati sono molto più trasparenti della resina non caricata. La trasmittanza dei compositi a base di silice e titania mostrano una leggera diminuzione di trasmittanza all'aumentare del contenuto di filler, mentre la trasparenza dei compositi a base di zirconia è molto alta indipendentemente dal contenuto di filler. La presenza di filler generato *in situ* aumenta significativamente la resistenza al graffio della resina epossidica, come mostrato dall'aumento del valore di carico critico per tutti i campioni.

4.2 Epossidica caricata con particelle nanometalliche

Materiali compositi caricati con particelle nanometalliche sono stati preparati tramite sintesi diretta delle particelle nell'induritore della resina epossidica, scelta come matrice polimerica. Si sono valutati differenti induritori amminici sia monomerici che di tipo polimerico (DETA, Jeffamine400 e Jeffamine1900), differenti metodi di sintesi (autoclave e tradizionale) ed, infine, si è valutata l'azione dell'agente di capping sulle caratteristiche morfologiche delle particelle sintetizzate. Le sospensioni, risultate migliori per caratteristiche di stabilità delle particelle nel mezzo sospendente e per morfologia e granulometria, sono state scelte per la realizzazione dei materiali compositi finali.

4.2.1 Sintesi di Ag° con agente di capping

4.2.1.1 Sintesi idrotermale di Ag° in DETA

Sospensioni di argento nanometrico, sono state preparate in dietilentriammina in presenza di un agente di capping polimerico (PVP). La metodologia di sintesi seguita è stata quella idrotermale. I parametri di processo valutati sono il rapporto PVP/AgNO_3 , il tempo di trattamento in autoclave a 160°C e l'agente di capping testato in due pesi molecolari del monomero (PVP 10000 e PVP 40000). I risultati mostrano che a bassi rapporti di PVP/AgNO_3 non si ottiene una sospensione ma, al contrario un precipitato di Ag° . Aumentando il rapporto PVP/AgNO_3 si ottengono sospensioni abbastanza stabili nel tempo. Le particelle ottenute dai campioni migliori in termini di stabilità nel mezzo sospendente sono caratterizzate dal punto di vista morfologico che ha permesso di mettere in luce particelle sferoidali con dimensioni molto piccole (3-20nm). In alcuni casi, e in relazione al tempo di trattamento delle sospensioni in autoclave, sono visibili agglomerati di più grandi dimensioni. Le sospensioni preparate con 1hrs di reazione sono state utilizzate per la preparazione di materiali compositi con matrice a base di DER332, un resina epossidica. I compositi ottenuti sono caratterizzati da una buona dispersione delle particelle nella matrice senza una particolare tendenza ad agglomerarsi in fase di reticolazione della matrice. Tali osservazioni sono state rese possibili tramite misure in AFM e SEM EDS. La buona dispersione delle particelle nella matrice concorre a far sì che tali compositi siano caratterizzati da buone qualità ottiche di trasparenza.

La caratteristica principale di questi materiali è però l'elevata qualità antibatterica. Infatti, tutti i campioni analizzati sono attivi contro la proliferazione e la conseguente inibizione batterica di *E. coli* e *S. aureus* dopo 24 ore di trattamento. In particolare, dal punto di vista antibatterico, il composito E1085_1 si è dimostrato migliore tra tutti i campioni analizzati. Tale comportamento è da ricondursi alla tipologia di PVP utilizzato per la preparazione delle particelle e alle caratteristiche morfologiche e granulometriche di queste ultime.

Infine, sono state testate anche le caratteristiche elettriche dei compositi preparati, anche se con scarso successo. Infatti, valori di resistività ottenuti sono conformi a quelli di materiali completamente isolanti e l'introduzione di Ag° nella matrice epossidica non apporta miglioramenti dal punto di vista della conducibilità elettrica. Tali osservazioni posso essere riferite al fatto che la concentrazione di Ag° nel composito è effettivamente molto bassa. Le indagini DMTA mettono in evidenza un comportamento differente tra i compositi contenuti

PVP4 e PVP1. Per i primi la quantità di PVP all'interno della formulazione influisce sul comportamento del materiale finale, per i quali aumentando la concentrazione di PVP si osserva un aumento di Tg. Tale comportamento non è evidente per i compositi a base di PVP1. Non è invece osservata una variazione significativa dei valori di Tg associata alla concentrazione di argento nel composito.

4.2.1.2 Sintesi tradizionale di Ag° in DETA

Sono state preparate sospensioni di argento nanometrico in dietilentriammina in presenza di un agente di capping polimerico (PVP) con il metodo tradizionale. I parametri di processo valutati sono il rapporto PVP/AgNO₃ e l'agente di capping testato in due pesi molecolari del monomero (PVP 10000 e PVP 40000).

Il metodo tradizionale porta, con un tempo di trattamento molto ridotto, alla formazione di sospensioni di argento nanometrico che si differenziano per il peso molecolare dell'agente di capping utilizzato. Le particelle ottenute con il metodo tradizionale hanno dimensioni considerevolmente maggiorate rispetto a quelle ottenute in autoclave. Inoltre, non presentano omogeneità nella forma e subiscono effetti di aggregazione. I compositi ottenuti con l'utilizzo di queste sospensioni sono caratterizzati da una colorazione scura ma da una ottimale omogeneità composizionale, infatti all'analisi al SEM-EDS non sono osservati aggregati contenenti argento. Dal punto di vista elettrico le caratteristiche di resistività sono equiparabili a quelle già osservate per i compositi ottenuti da sospensioni con il metodo idrotermale.

4.2.2 Sintesi di Ag° senza agente di capping

4.2.2.1 Sintesi idrotermale di Ag° in DETA

Si è vagliata la possibilità di ottenere argento nanometallico tramite sintesi idrotermale senza l'utilizzo di un agente di capping in DETA. I parametri utilizzati per questa metodica di sintesi lasciano pochi margini per ottenere sospensioni stabili di nanoparticelle. Infatti, si è potuto constatare che i prodotti ottenuti sono o soluzioni con argento ionico non ridotto o sospensioni assolutamente instabili che in poco tempo danno luogo alla formazione di un deposito di argento.

Quindi, nel caso della DETA, utilizzando questi parametri di processo, corrispondenti a quelli utilizzati per le sospensioni con PVP, non è possibile ottenere sospensioni stabili di nanoparticelle di argento.

4.2.2.2 Sintesi tradizionale di Ag° in DETA, J400 e J1900

Il metodo tradizionale è stato utilizzato per preparare sospensioni di nanoparticelle di argento in differenti ammine: DETA, J400 e J1900.

Tramite la preparativa di argento nanometrico in DETA, senza l'utilizzo di agente di capping, non si ottengono sospensioni abbastanza stabili da poter essere utilizzate per la preparativa di materiali compositi. Sono stati però analizzati i campioni ottenuti e valutati i parametri di processo utilizzati ed il loro relativo apporto alla tipologia del prodotto finale. In accordo con le precedenti metodiche la temperatura di trattamento, a cui viene fatta avvenire la reazione di riduzione, è il fattore che determina la stabilità delle sospensioni. Essa, infatti, agisce sulla di nucleazione ed accrescimento delle particelle di argento metallico.

Al contrario, utilizzando al posto della dietilentriammina ammine polimeriche, si ottengono nanoparticelle di argento stabili in sospensione. Nella metodica con J400, sono stati valutati come parametri di processo temperatura e rapporto J400/AgNO₃. Anche in questo caso il controllo della temperatura è fondamentale per l'ottenimento di sospensioni con buona stabilità nel tempo. Le particelle di argento sono state analizzate attraverso differenti metodi analitici che hanno verificato che le particelle ottenute siano caratterizzate da forma sferoidale abbastanza omogenea ma con granulometria variabile.

L'utilizzo di queste sospensioni per la preparazione dei relativi materiali compositi è tutt'ora oggetto di studio da parte dell'Università di Trento (Dipartimento di Ingegneria dei Materiali). L'utilizzo di J1900 ha portato a sospensioni stabili di argento nanometrico, la cui metodica di processo ha operato controllando temperatura di trattamento ed il rapporto J1900/AgNO₃. Le sospensioni ottenute sono caratterizzate da particelle con dimensioni omogenee intorno ai 10 nm e con morfologia sferoidale. Tali sospensioni sono state utilizzate per la preparazione di materiali compositi dei quali si sono valutate le caratteristiche morfologiche e di conducibilità. L'utilizzo di DETA, J400 e J1900 per la preparazione di Ag⁰ influenza notevolmente le caratteristiche delle particelle prodotte. Infatti tutte e tre le ammine portano alla formazione di Ag⁰ ma all'aumentare del peso molecolare dell'ammina aumenta la stabilità delle particelle in sospensione. Con le ammine polimeriche J400 e J1900, inoltre, si ottiene un migliorato controllo dimensionale e di forma. Infine, aumentando il peso molecolare della Jeffamine si ottengono distribuzioni granulometriche più omogenee.

4.3 Materiali ibridi nanostrutturati generati *in situ*

La ricerca eseguita durante il dottorato, si è focalizzata sullo studio, realizzazione e caratterizzazione di materiali nanocompositi a matrice polimerica. Sono stati presi in esame differenti tipologie di cariche nanometriche da aggiungere ad una matrice di tipo epossidico. Gli studi eseguiti hanno mosso i primi passi nella preparazione di compositi tramite miscelazione meccanica di carica e matrice. Questo metodo, definito via *ex situ*, è spesso utilizzato nella preparazione industriale poiché generalmente poco costoso e di facile realizzazione. E' noto però, che sussistono problematiche intrinseche all'utilizzo della metodica *ex situ* nella preparazione di nanocompositi. Infatti, le nanoparticelle essendo caratterizzate da un'elevata area superficiale specifica sono sottoposte a fenomeni aggregativi che possono essere molto svantaggiosi durante la fase di reticolazione o indurimento della matrice. Queste problematiche sono state da noi altrettanto riscontrate nella sperimentazione presentata in allegato A, in cui i compositi nanostrutturati, preparati tramite via *ex situ*, sono caratterizzati da particolare disomogeneità nella distribuzione del filler. Le particelle di nano carica, infatti, per la loro alta tendenza ad aggregarsi si agglomerano e si depositano sul fondo per decantazione, mentre la resina sta compiendo la reazione di reticolazione. Tale disomogeneità si riflette sulle caratteristiche meccaniche, ottiche e fisico-chimiche del composito finale. Passando da una granulometria nanometrica ad una micrometrica queste problematiche sono molto meno evidenti. Resine epossidiche addizionate con cenere di lolla di riso, macinata in differenti granulometrie, sono state preparate senza che siano sopraggiunte problematiche legate alla ottimale dispersione del filler, per tutte le concentrazioni utilizzate e tenendo conto della poca affinità chimica tra carica silicea e matrice epossidica.

Pertanto, partendo dallo studio della bibliografia in quest'ambito, si è deciso di approfondire le nostre conoscenze sulle metodiche di sintesi delle particelle nanometriche direttamente nella matrice scelta per la costituzione del composito finale. Questa tipologia di preparazione, chiamata *in situ*, consente di diminuire notevolmente le problematiche relative ai fenomeni di aggregazione delle particelle durante la reticolazione o l'indurimento della resina e di avere una migliore adesione tra la carica e la matrice nella zona d'interfaccia. Dunque, sono stati studiati due differenti tipologie di nanocompositi, ottenuti per via *in situ*: epossidiche caricate con ossidi metallici (silice, titania e zirconia) ed epossidiche caricate con particelle metalliche di argento.

Nel primo caso, epossidiche con ossidi metallici, sono stati ottenuti materiali ibridi organico-inorganico, dove la parte inorganica è intimamente miscelata ed interconnessa alla matrice organica. Nel secondo caso, invece, nanoparticelle di argento sono state in un primo tempo sintetizzate all'interno dell'induritore amminico della resina epossidica e, successivamente, tali sospensioni sono state utilizzate per la reticolazione della resina con la formazione del composito finale. In questi casi, le particelle sintetizzate si dispongono all'interno dei rispettivi compositi, in modo completamente omogeneo e nei quali, nella maggioranza dei casi, non sono nemmeno riscontrabili sporadici e casuali agglomerati submicrometrici o micrometrici di particelle. Esistono però anche problematiche relative all'utilizzo di questa modalità di preparazione, come ad esempio la maggiore difficoltà di realizzazione rispetto ad una semplice miscelazione meccanica o problematiche relative alla stabilità delle sospensioni di

nanoparticelle. Nel primo caso, per difficoltà di realizzazione si intendono quelle problematiche legate alla sintesi vera e propria delle particelle. Infatti, in questo caso le nanoparticelle debbono essere sintetizzate direttamente dentro un componente della matrice e la standardizzazione del loro metodo di sintesi non è sempre semplice, soprattutto pensando ad una produzione non limitata a quella di un laboratorio di ricerca ma ampliata alla scala industriale. In secondo luogo poi, le nanoparticelle hanno, in sospensione, un tempo di vita che dipende da vari fattori (viscosità del sospendente, dimensione delle particelle, ecc.) che come conseguenza comporta il quasi immediato loro utilizzo per la preparazione del composito finale. Questi materiali non sono quindi stoccabili per lunghi periodi.

Nonostante queste problematiche, possiamo concludere che la via *in situ* per la preparazione di nanocompositi a matrice polimerica sia sicuramente la metodica migliore per il superamento delle problematiche legate ai fenomeni di aggregazione. Essa consente una migliore processabilità del materiale prima della fase di reticolazione o indurimento, consentendo di evitare deflocculanti o disperdenti che possono alterare la viscosità e la chimica della miscela in via di polimerizzazione. I materiali testati hanno infatti mostrato ottime caratteristiche di dispersione della carica con la comparsa solo sporadica di fenomeni di aggregazione che principalmente non sembrano essere dovuti ai trattamenti termici di reticolazione della matrice ma, più che altro alla metodologia di sintesi delle particelle nell'ammina. Tutto questo si riflette per il composito finale in caratteristiche meccaniche, ottiche e chimiche migliorate.

Appendice A

A1 Resine epossidiche caricate con nanoparticelle di biossido di titanio

La preparazione di nanoparticelle di TiO_2 è argomento di grande interesse in campo scientifico e tecnologico per le differenti possibili applicazioni in cui questo materiale può essere utilizzato. In bibliografia, il biossido di titanio in forma nanometrica è stato ottenuto attraverso differenti metodologie tra cui la condensazione da gas inerti [1-7], il metodo sol-gel [8-11], la sintesi idrotermale [12-14] e tanti altri. Il nostro studio si è invece focalizzato sulla ottimizzazione della metodica di sintesi di polveri nanometriche di TiO_2 da gel combustion e del loro successivo inserimento in una resina epossidica per l'ottenimento di un materiale composito nanostrutturato.

La metodica del gel combustion, sviluppata negli anni novanta, consente di ottenere nanoparticelle con alta purezza, precisa granulometria e struttura cristallina. Essa prevede una combinazione di reazioni di combustione e di gelificazione chimica che sfruttano l'energia termica libera della reazione redox esotermica tra un combustibile (acido citrico, urea, glicina, ecc.) ed un ossidante (es. nitrati) ad una temperatura relativamente bassa di accensione. Il processo, dunque, comporta un risparmio energetico oltre all'ottenimento di polveri ultrafini ed omogenee. Questo metodo è stato utilizzato con successo per la sintesi di nanoparticelle di CeO_2 [15], SnO_2 [16-17], NiO [18], BaTiO_3 [19], ma soli pochi studi hanno investigato la preparazione di biossido di titanio puro e dopato [20-29].

Tramite questa metodica sono dunque state ottenute polveri di titania utilizzate per caricare una matrice di resina epossidica di tipo commerciale. Sono stati preparati anche provini caricati con titania commerciale, utilizzata come confronto. Le polveri sono state inserite con quattro concentrazioni differenti (0.5, 1, 1.5, e 2% di TiO_2 in volume). L'impiego di nanoparticelle di titania come filler in una matrice organica è da sempre stata una pratica poco utilizzata, poiché esse tendono a degradare velocemente il polimero in cui sono immerse. A tutt'oggi, però, la progettazione di polimeri nanocaricati biossido di titanio, diviene sempre più interessante per le molteplici applicazioni industriali. Per questo motivo, una parte del nostro studio è volta alla comprensione dell'attività fotocatalitica delle particelle nella degradazione della matrice epossidica.

I materiali compositi preparati sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico, ottico, fotocatalitico e meccanico.

Tale progetto di studio è stato sostenuto dalla collaborazione con l'Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali.

A1.1 Parte sperimentale: preparazione delle particelle

Biossido di titanio di dimensioni nanometriche è stato preparato tramite la combustione di una soluzione acquosa contenente $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, come precursore, e glicina (Sigma Aldrich) come combustibile. Per ottenere $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ in primo luogo il titanio isopropossido, $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$ (Sigma Aldrich), è stato idrolizzato per 1hrs sotto agitazione magnetica ($\text{Ti}(i\text{-OPr})_4:\text{H}_2\text{O}=1:4$, mol/mol), dalla cui reazione si ottiene titanil idrossido, $\text{TiO}(\text{OH})_2$. A questo punto è stato aggiunto acido nitrico (HNO_3), la reazione viene condotta per 1hrs, sotto agitazione magnetica

($\text{TiO}(\text{OH})_2:\text{HNO}_3=1:4$, mol/mol). Da quest'ultima si ottiene una soluzione acquosa di titanil nitrato [$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$], precursore del biossido di titanio. I rapporti molari tra $\text{Ti}(i\text{-Opr})_4:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TiO}(\text{OH})_2:\text{HNO}_3$ sono stati scelti in relazione agli studi di Wang *et al.* [30]. Infine, la soluzione acquosa di titanil nitrato è stata miscelata con glicina in differenti rapporti, rispettivamente glicina:nitrato= 0.5, 1 e 2. La miscela ottenuta è stata posta in forno a 80°C sino alla completa disidratazione ed il prodotto ottenuto (gel) è stato bruciato in muffola a 350, 400 e 450°C . A questo punto, il processo di combustione del gel si completa velocemente (5min) con la formazione di fiamma. Si riporta in figura 69 lo schema del processo di sintesi utilizzato.

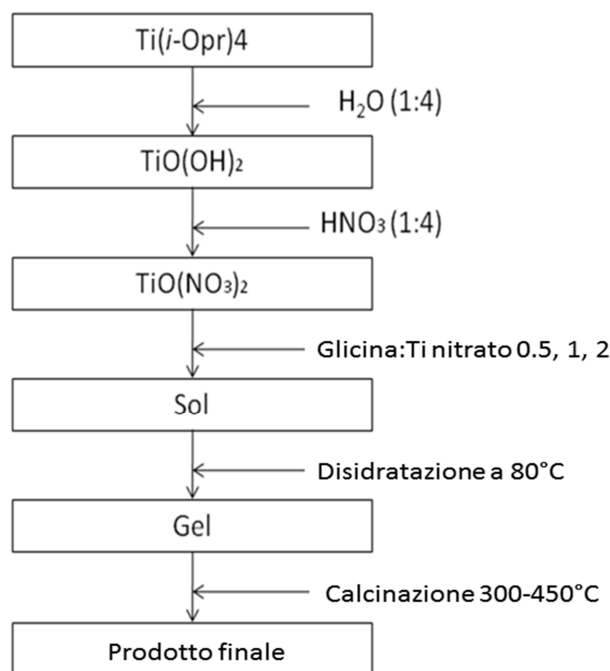


Figura 69 Schema del processo di sintesi

In alcune preparazioni è stato aggiunto anche ammonio nitrato (NH_4NO_3), prima della fase di disidratazione. L'ammonio nitrato è stato impiegato per ottimizzare la reazione di combustione, in modo tale da consentire la quasi completa combustione della frazione organica. In tabella 27 sono riportati i dettagli dei campioni preparati e i valori di temperatura di ignizione.

Tabella 27 Condizioni di sintesi delle polveri preparate.

Codice campione	Glicina : Ti nitrato	Glicina : ammonio nitrato	Temperatura di ignizione (°C)
M1	2	/	350
M2	2	/	400
M3	2	/	450
M4	1	/	450
M5	0.5	/	450
M6	2	0.5	450

Dal processo di combustione si ottengono polveri di titania agglomerate successivamente trattate termicamente per 2hrs a diverse temperature (200, 400 e 600°C). Questo trattamento termico ulteriore è realizzato in modo da incrementare la cristallinità delle polveri. In figura 70 si mostrano i prodotti ottenuti dai passaggi costituenti la sintesi da gel combustion.

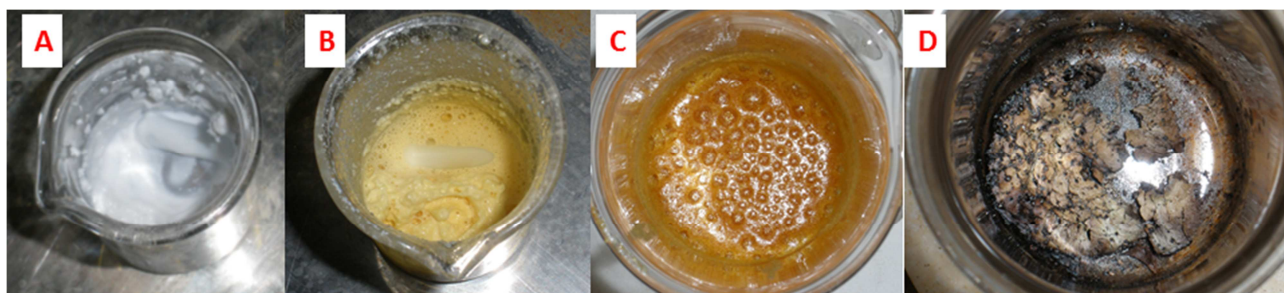


Figura 70 Prodotti ottenuti dai diversi step di sintesi da gel combustion: a) prodotto dell'idrolisi del titanio isopropossido, b) prodotto dopo l'aggiunta dell'acido nitrico, c) prodotto dopo l'aggiunta di glicina, d) prodotto dopo combustione.

A1.2 Parte sperimentale: preparazione dei compositi

Materiali compositi sono stati preparati utilizzando una resina epossidica (Elantas Camattini®, Collecchio, Parma), dal nome commerciale EC57 [31]. Si tratta di una resina non plastificata a bassa viscosità che viene reticolata con un indurente (Elantas Camattini®, Collecchio, Parma) a lungo tempo di utilizzo, costituito da una miscela di poliamminoammidi, commercialmente nota con il nome di W635 [32]. La preparativa della matrice consiste nella miscelazione di resina ed indurente in rapporto ponderale rispettivamente di 2:1. In tabella 28 si riportano le principali caratteristiche di epossidica ed indurente.

Tabella 28 Caratteristiche a T=25°C

	Resina (EC57)	Indurente (W635)
Densità (g/ml)	1.15	0.95
Viscosità (mPa*s)	1500	750

Le caratteristiche di processo del sistema epossidico vengono riportate in tabella 29.

Tabella 29 Scheda tecnica, caratteristiche generali

Tempo medio di utilizzo (min)	45
Tempo di gelazione (h)	6
Tempo di gelo (min)	60
Temperatura di transizione vetrosa, T _g (°C)	65

I compositi sono stati preparati aggiungendo alla matrice sia le nanopolveri preparate tramite la sintesi standardizzata da gel combustion che una carica commerciale di biossido di titanio, prodotto dalla ditta Evonik Industries-Degussa (Düsseldorf, Germany). Pertanto sono state utilizzate tre tipologie di titania:

- ✓ Titania ad elevata purezza, nota con il nome commerciale di Aeroxide® TiO₂ P25;
- ✓ Anatasio (M6_200) da gel combustion;
- ✓ Rutilo (M6_600) da gel combustion.

In tabella 30 si riportano le caratteristiche principali dei riempitivi scelti.

Tabella 30 Caratteristiche principali delle cariche scelte

Carica	BET (m²/g)	Diametro medio (nm)	Densità (g/cm³)
Aeroxide® P25 *	50±15	21	4.18
M6_200	-	20	3.25
M6_600	-	60	4.07

*dati da scheda tecnica.

La preparativa seguita prevede la miscelazione di nanocariche ed epossidica EC57 tramite un miscelatore meccanico Dispermat® (10 min, velocità 2000 giri/min) fino all'ottenimento di una miscela con colore uniforme. In seguito viene inserito l'indurente nella quantità ideale. L'aria incorporata all'interno della miscela viene eliminata tramite degasaggi consecutivi eseguiti con una pompa a vuoto. Al termine di questa operazione, la miscela appare trasparente ed è pronta per essere colata in stampi di silicone, opportunamente preparati. Il ciclo termico è stato eseguito in accordo con le specifiche definite dalla casa produttrice. In tabella 31 si riporta la lista dei compositi preparati con relativa descrizione.

Tabella 31 Campioni di composito preparati

SIGLA	CARICA	CARICA (% vol)
Ep	-	-
A0.5	M6_200	0,5
A1	M6_200	1
A1.5	M6_200	1,5
A2	M6_200	2
R0.5	M6_600	0,5
R1	M6_600	1
R1.5	M6_600	1,5
R2	M6_600	2
P0.5	P25	0,5
P1	P25	1
P1.5	P25	1,5
P2	P25	2

A1.3 Materiali e Metodi

Le polveri ottenute sono state caratterizzate tramite varie metodologie analitiche delle quali, di seguito, si riportano le condizioni di misura e le relative caratteristiche.

Le polveri di titania, opportunamente macinate, sono state analizzate con un diffrattometro con geometria Bragg-Brentano (X'Pert Philips) con filtri al Ni per filtrare la radiazione monocromatica di $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). I diffrattogrammi da raggi X (XRD) sono stati raccolti a temperatura ambiente ed in un range dai $20\text{-}80^\circ$, con una velocità di $0.005^\circ/\text{s}$ ed uno step size di 0.02° .

Su alcuni campioni è stata eseguita l'analisi quantitativa secondo il metodo combinato Rietveld-R.I.R. (Reference Intensity Ratio). In questo caso, ai campioni si aggiunge $10 \text{ wt\%}$ di corindone (NIST SRM 674a trattato a 1500°C per 1gg per incrementarne la cristallinità del $100 \text{ wt\%}$) come standard internazionale. La miscela, macinata in un mortaio d'agata, viene poi caricata lateralmente in un porta campione in alluminio per minimizzare in questo modo i problemi di orientazione preferenziale. I dati sono stati registrati nel range tra $5\text{-}140^\circ$ 2θ (step size 0.02° e contando 6s per ogni step). Le frazioni delle varie fasi, estratte tramite Rietveld-R.I.R, usando GSAS e EXPGUI [30-31], sono state riscaldate in base al peso assoluto del corindone originariamente aggiunto alla miscela come standard interno.

Per determinare il contenuto di carbone residuo nelle polveri di titania. È stata eseguita una analisi elementare tramite un Carlo Erba EA 1110 apparatus (Carlo Erba, Italy).

La morfologia dei campioni è stata definita tramite la microscopia elettronica a trasmissione (TEM, JEM 2010, JEOL, Tokyo, Japan), tale microscopio è inoltre equipaggiato con microsonda a dispersione di energia EDS (EDAX PV9900, Philips).

Le osservazioni TEM sono state eseguite sulle polveri disperdendone una piccolissima quantità in acqua distillata e posizionando tale miscela in bagno ad ultrasuoni per 15 min. All'interno della miscela acquosa viene posto il retino di rame ricoperto con un polimero trasparente, il quale viene poi successivamente fatto asciugare. Per determinare la distribuzione della grandezza delle particelle è stata utilizzata l'analisi d'immagine sulle micrografie TEM, utilizzando il software Image Pro Plus 4.5.1 equipaggiato con Materials Pro. Analisi termogravimetriche e termodifferenziali (TG-DTA, mod. 409, Netzsch) sono state eseguite sulle polveri, per valutarne la reattività termica. Circa 30mg di polvere macinata con granulometria $<25\mu\text{m}$ viene trattata termicamente da $20\text{-}1400^\circ\text{C}$ con un incremento della temperatura a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'attività fotocatalitica delle polveri sintetizzate, viene valutata tramite spettrofotometria UV-Vis. La metodica prevede di utilizzare 0.01g di polvere di titania aggiunta a 75ml di $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ soluzione acquosa di blue di metilene (MB). La sospensione viene posta sotto agitazione magnetica in una camera nera per 24 hrs per poi essere irradiata a diversi intervalli di tempo con radiazione UV. La radiazione ultravioletta utilizzata come sorgente luminosa ha uno spettro con un range tra 325-390nm e una intensità di $5.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. La degradazione del MB viene monitorata tramite spettrofotometro UV-VIS (Perkin-Elmer, Lambda 19) nel range tra 400-800nm.

I compositi ottenuti sono stati caratterizzate tramite varie metodologie analitiche, delle quali, di seguito, si riportano le condizioni di misura e le relative caratteristiche.

Le prove di calorimetria a scansione differenziale (DSC) sono state realizzate con una macchina modello Mettler DSC30. Il ciclo scelto di temperatura è tra 0-220°C con velocità di riscaldamento di 10°C/min per due volte consecutive, mettendo una massa netta di circa 15 mg in un crogiolo di capacità 40µl. Le misure sono state eseguite utilizzando un flusso costante di azoto di 100 ml/min.

La fotodegradazione della matrice è stata condotta in aria in una camera nera (Figura 71) impiegando come fonte UV una lampada OSRAM Ultravitalux 300W posta a un'altezza dai campioni di 18 cm e con un'intensità di irraggiamento sulla superficie dei campioni compresa tra i 5,3 e i 5,5 mW/cm² (temperatura interna alla camera ≈ 50°C). La durata della prova è stata di 816 hrs, tempo dopo il quale non si sono osservate successive variazioni. I campioni sono stati monitorati ad intervalli regolari (144, 312 e 816 hrs) così da rilevare, tramite variazione di peso e spettroscopia FT-IR (Thermo Nicolet AVATAR 330 FT-IR), i cambiamenti del materiale nel corso della prova.



Figura 71 Interno ed esterno della camera per le prove di invecchiamento

Per valutare la fotocataliticità delle superfici dei provini ottenuti è stato eseguito uno studio cinetico di degradazione della molecola modello BM. I campioni fornitici sono stati opportunamente tagliati in modo da tenere costante il rapporto peso del materiale:volume di soluzione di BM e inseriti in un becker contenente 40 mL di una soluzione $3,5 \times 10^{-5}$ M di blu di metilene. La soluzione è stata irradiata con lampada Hamamatsu Lightningcure™ (lunghezza d'onda di emissione 365 nm) in modo da assicurare un irraggiamento di circa $5,5 \pm 0,1$ mW/cm² (Figura 72). Ad intervalli di tempo regolari una piccola aliquota della soluzione è stata prelevata e caratterizzata mediante spettroscopia UV-Visibile (Perkin Elmer UV/VIS/NIR spectrometer Lambda 19). Lo strumento, opportunamente tarato, è in grado di determinare la concentrazione di colorante all'interno della soluzione in modo da valutarne la decomposizione nel tempo ad opera del biossido di titanio.

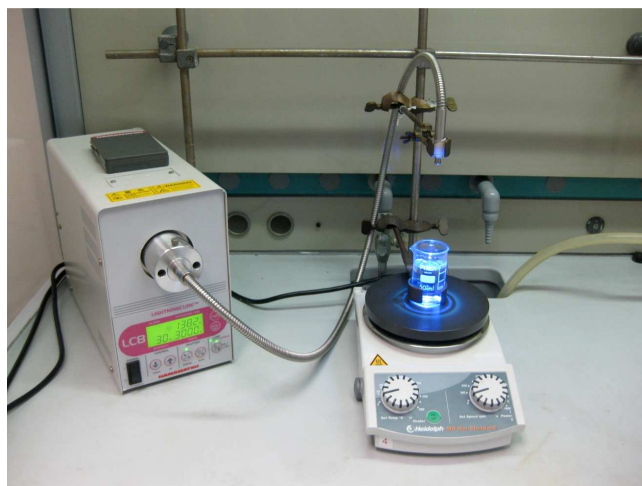


Figura 72 Strumentazione prova fotocatalicità

L'analisi morfologica dei compositi ottenuti è stata eseguita tramite microscopia elettronica a scansione SEM con microsonda a dispersione di energia EDS, con lo scopo di verificare la dispersione delle particelle all'interno della matrice epossidica. Le osservazioni si sono eseguite grazie al microscopio elettronico a scansione XL-30 (Fei Company-Oxford Instruments) corredato con un sistema per microanalisi X-EDS Oxford INCA-350.

Le prove dinamico-meccaniche sono state effettuate in modalità tensile con una macchina dinamico-meccanica DMA Q800 (TA Instruments) ad una frequenza di 1 Hz. Il precarico applicato è di 0.01 N; l'ampiezza di oscillazione di 32 μm . Nella prova è stata impostata una distanza fra gli afferraggi di circa 12.6 mm. I campioni analizzati sono stati ricavati dai dumbbell prodotti realizzando rettangoli di lunghezza 30 mm, larghezza 5 mm e spessore 2 mm. Sono stati testati tutti i nanocompositi alle diverse percentuali in peso di carica e per tutte le tipologie di nanoparticelle.

A1.4 Risultati e discussione: caratteristiche delle particelle

A1.4.1 Influenza della temperatura di ignizione

L'influenza della temperatura di ignizione, sulle proprietà delle particelle di titania sintetizzata, è stata valutata tramite XRD (range 20-80°2 θ , 0.005°/s ed uno step size di 0.02°, T_{amb}) sulle polveri di M1, M2 e M3. I risultati mostrano che essa non influisce sulle proprietà delle particelle, infatti indipendentemente dalla temperatura la principale fase cristallografica osservata è l'anatasio (JCPDS file 01-075-1537) (figura 73).

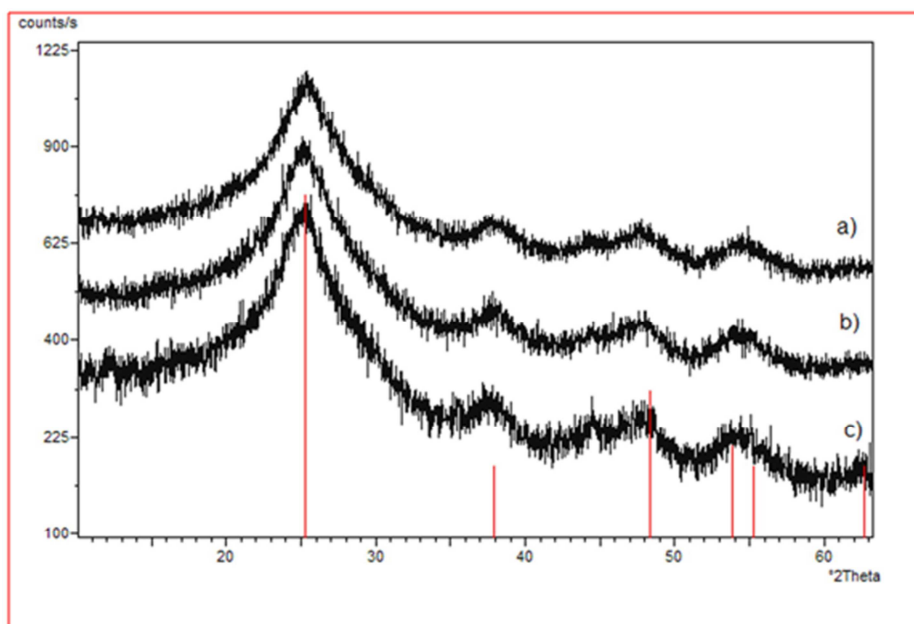


Figura 73 Diffrattogrammi dei campioni M1 a), M2 b), M3 c); le linee rosse indicano le posizioni angolari dell'anatasio di riferimento (JCPDS file 01-075-1537)

Le indagini morfologiche eseguite tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM) mostrano che i campioni M1 e M2 sono costituiti da nanoparticelle agglomerate (dimensione dei cristalliti circa 10nm, figura 74).

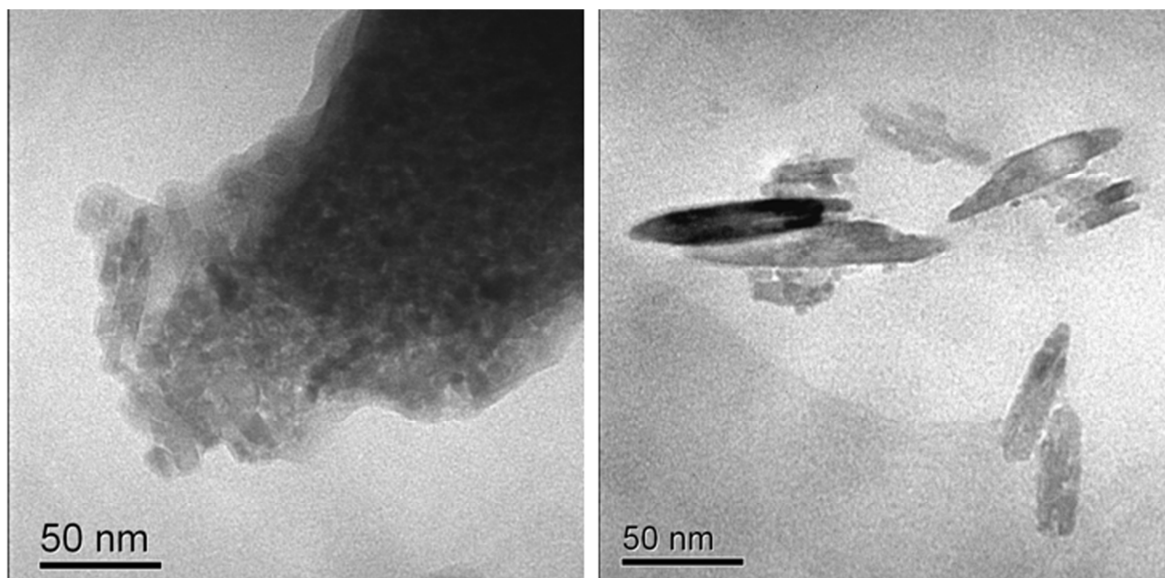


Figura 74 Immagini TEM rispettivamente del campione M1 ed M2

Nel campione M3 (figura 75), invece, le particelle presenti sono maggiormente omogenee e disperse, con forma aciculare (dimensione dei cristalliti circa 10 nm).

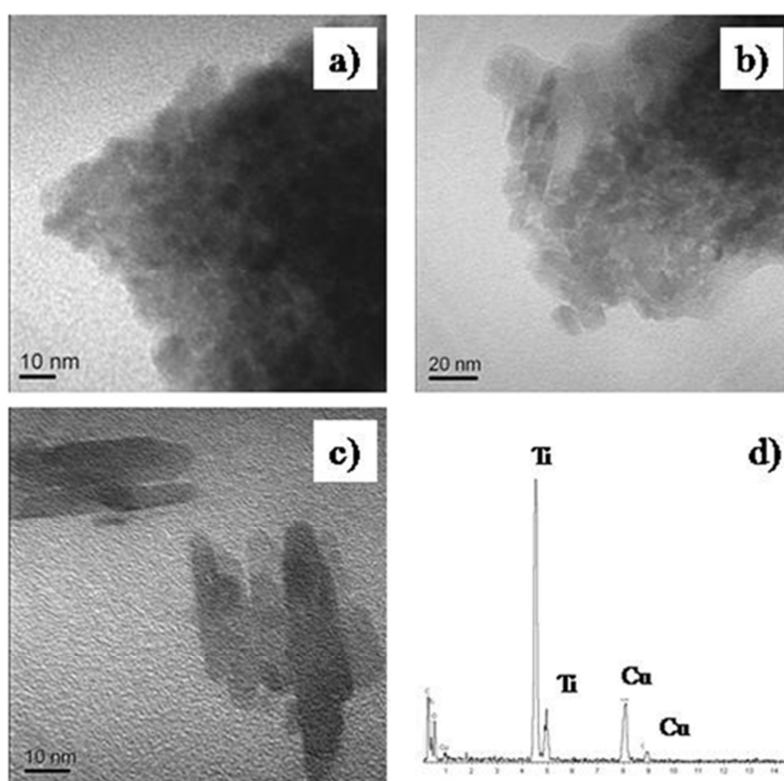


Figura 75 Immagini TEM del campione M3

In figura 76 si riporta l'analisi termica TG-DTA sulle polveri di TiO_2 ottenute, nella quale la curva DTA mostra un picco endotermico attorno ai 110°C corrispondente all'evaporazione dell'acqua adsorbita. Sono osservati anche altri 2 eventi esotermici che sono ampiamente correlati e sovrapponibili a significative perdite in peso riscontrabili nella curva TG. Tali

eventi sono da ricondurre alla cristallizzazione dell'anatasio (a circa 350°C), alla completa combustione delle materie prime non reagite (a circa 450°C).

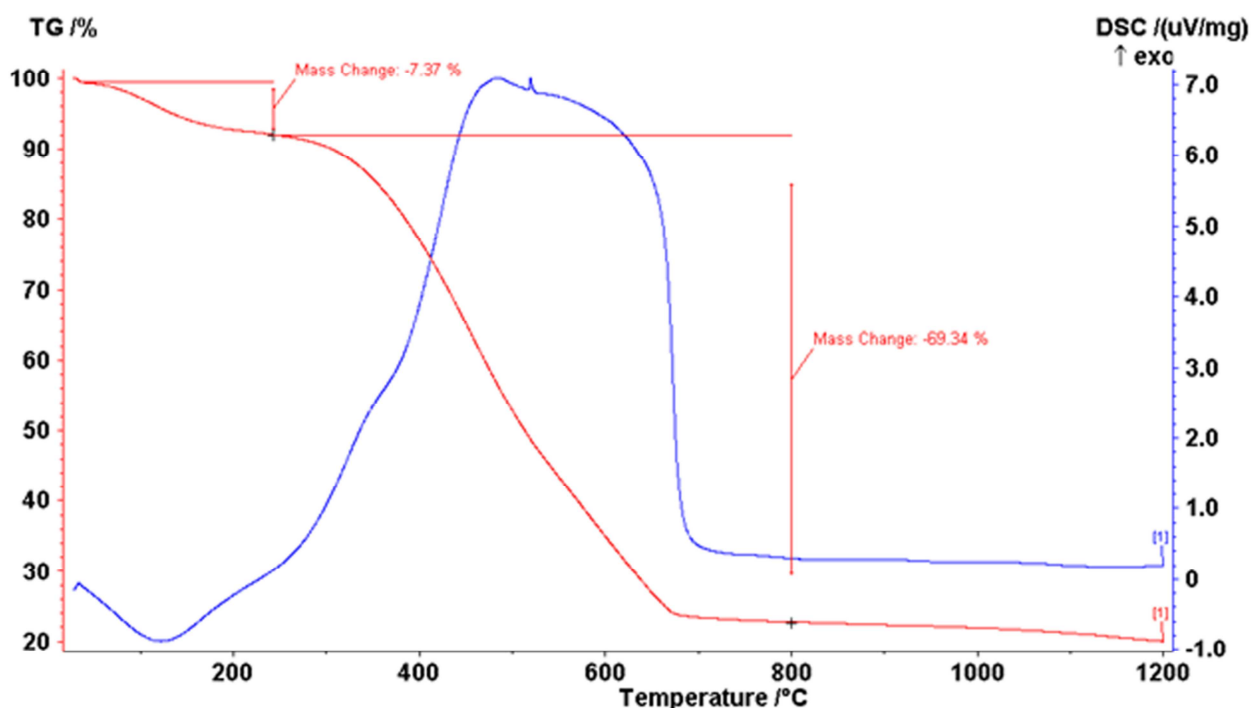


Figura 76 Analisi TG/DTA del campione M3

I risultati delle analisi TG/DTA sono stati utilizzati per selezionare le temperature dei trattamenti termici post sintesi. Trattamenti, che sono stati ritenuti necessari anche per ridurre la quantità di carbonio e azoto presenti nelle polveri. Infatti, questi due elementi possono rimanere nelle polveri con alte concentrazioni a causa di una incompleta reazione di combustione tra glicina e nitrato. Pertanto, la determinazione del contenuto di carbone residuo nelle polveri di titania è stata valutata tramite analisi elementare (Carlo Erba EA 1110 apparatus (Carlo Erba, Italy)) attraverso la determinazione della percentuale in peso di azoto e carbonio (tabella 32). Nei campioni M1, M2 ed M3 il contenuto percentuale di carbonio e azoto è molto alto (≈ 36 e 17 wt%, rispettivamente), dato correlabile alla colorazione nera delle polveri, dovuta alla presenza di alte quantità di materiale incombusto. Con il successivo trattamento termico post sintesi si verifica una diminuzione progressiva delle quantità percentuali di carbonio e azoto, in accordo con le analisi TG/DTA.

Tabella 32 Analisi elementare delle polveri tali e quali e calcinate.

Campione	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)
M1	17.62	36.44	2.42
M2	17.10	36.32	2.72
M3	17.17	37.08	2.70
M4	1.10	1.43	0.62
M5	1.42	2.92	0.67
M6	1.05	1.57	0.86
M3_200	16.86	35.85	2.85
M3_400	5.00	8.07	1.02
M3_600	/	0.23	/
M6_200	1.08	0.92	1.02
M6_400	0.70	0.90	/
M6_600	0.28	0.15	/

L'effetto del trattamento termico sulla composizione delle fasi e sulla granulometria è stato investigato per identificare il miglior compromesso tra cristallinità e grandezza dei cristalliti. In figura 77 si riportano i diffrattogrammi delle polveri appartenenti al campione M3 calcinato.

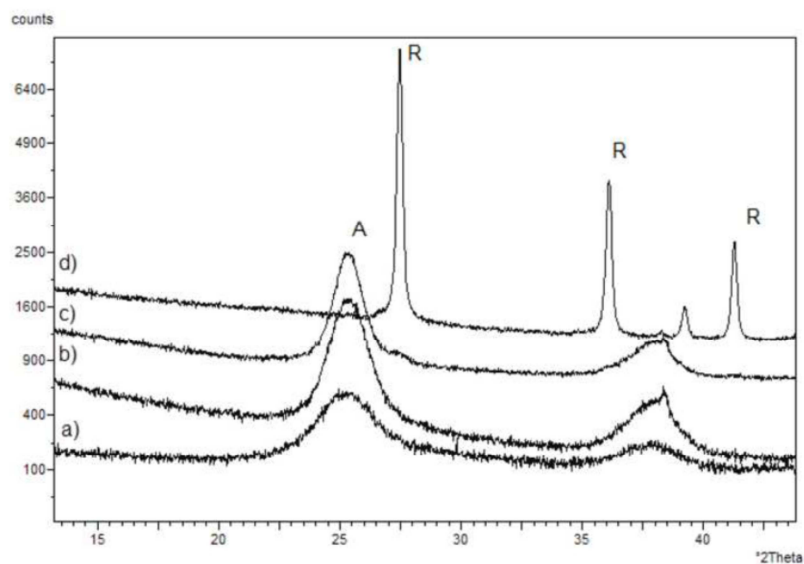


Figura 77 Diffrattogrammi dei campioni M3 senza trattamento termico post sintesi a), calcinato a 200°C b), a 400°C c), a 600°C; A=Anatasio, R=Rutilo

Tali misure XRD mostrano chiaramente che dopo il trattamento termico a 200°C la fase anatasio è l'unica fase presente ed incrementando la temperatura si consente un graduale aumento del contenuto della fase rutilo (JCPDS file 01-077-0440). Inoltre, dopo il trattamento di calcinazione per 2hrs a 600°C, il rutilo è l'unica fase ad essere presente nelle polveri di titania. Infine, tramite le analisi Rietveld-RIR (range tra 5-140° 2θ, step size 0.02° e contando

6s per ogni step) (tabella 33), si verifica che le nanopolveri del campione M3 sono caratterizzate da una bassa cristallinità (il contenuto di fase amorfa è pari a 87.6 wt%), la quale viene notevolmente incrementata con i trattamenti termici post sintesi a sfavore della fase amorfa che sparisce quasi completamente dopo il trattamento a 600°C.

Tabella 33 Analisi quantitativa dei risultati Rietveld-RIR

Codice campione	Anatasio (wt%)	Rutilo (wt%)	Amorfo (wt%)	X²	Rwp	Rp
M3	12.4(4)	/	87.6(6)	0.878	0.0908	0.0665
M3_200	38.1(3)	5.9(3)	56.0(6)	1.026	0.1085	0.0744
M3_400	65.3(2)	10.0(2)	24.7(6)	1.020	0.1309	0.0893
M3_600	/	100.0(1)	/	1.212	0.1485	0.0968
M6	62.9(1)	/	37.1(1)	1.852	0.0466	0.0351
M6_200	82.0(1)	/	18.0(2)	0.8058	0.1191	0.0857
M6_400	93.0(1)	5.1(2)	1.9(5)	0.850	0.1282	0.0927
M6_600	/	98.4(1)	1.6(5)	0.986	0.1332	0.0954

Il trattamento termico post sintesi, eseguito sulle polveri, non ha però solo un'influenza sulla composizione chimica o delle fasi mineralogiche presenti. Infatti esso determina anche le caratteristiche morfologiche cristalliti presenti (figura 78). Le immagini TEM (figura 78) ottenute sulle polveri del campione M6 per valutare l'effetto termico sulla dimensione dei cristalli mettono in evidenza che le polveri calcinate a 200 e a 400°C sono per lo più costituite da cristalli poligonali con un diametro medio di circa 10nm. Aumentando la temperatura si preserva la struttura nanometrica alla quale però corrisponde un aumento della dimensione dei grani sino a 50nm.

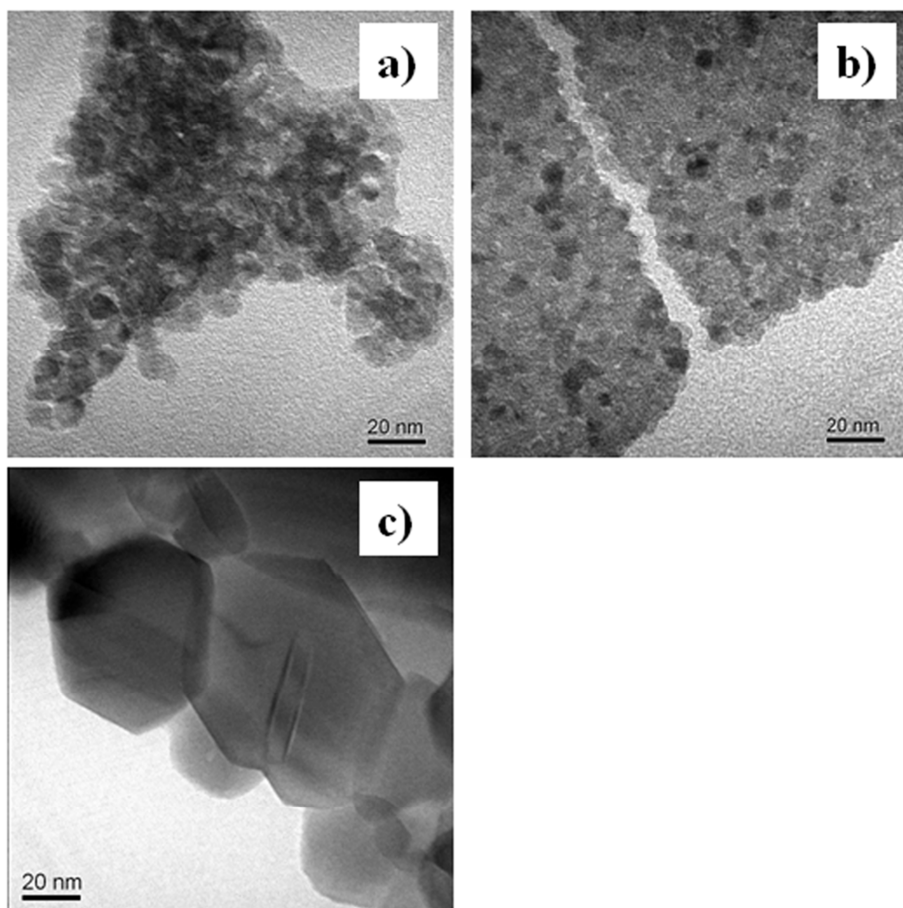


Figura 78 Immagini TEM del campione M6 calcinato a 200°C a), 400°C b) e 600°C c)

A1.4.2 Influenza del rapporto glicina:Ti nitrato

Con lo scopo di valutare l'influenza del rapporto glicina:Ti nitrato sulle proprietà della titania sintetizzata, sono state eseguite misure XRD (figura 79) sulle polveri dei campioni M3, M4 e M5. I risultati mettono in evidenza che al diminuire del rapporto corrisponde un incremento della fase rutilo che diventa la fase cristallografica principale per un rapporto pari a 0.5. L'analisi elementare verifica che il contenuto di carbonio e ad azoto diminuisce con la diminuzione del rapporto glicina:Ti nitrato.

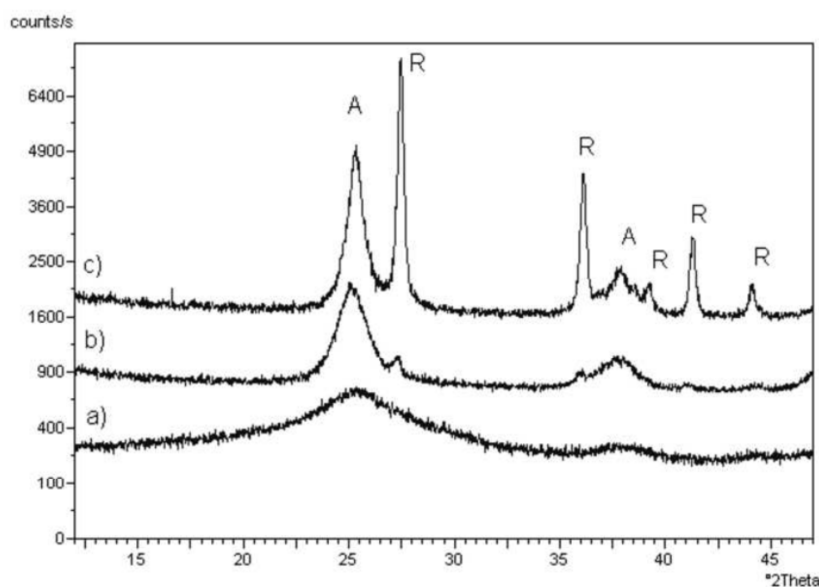


Figura 79 Diffrattogrammi dei campioni M3 a), M4 b) e M5 c)

A1.4.3 Influenza della quantità di nitrato d'ammonio

Cercando di ottimizzare il rapporto tra combustibile e ossidante, alla miscela viene aggiunto l'ammonio nitrato, nelle stesse condizioni di sintesi del campione M3. Gli spettri XRD mostrano, anche in questo caso, che l'unica fase cristallina è l'anatasio. Le analisi elementari sottolineano che le polveri ottenute da questo tipo di preparativa hanno un basso contenuto di carbonio e di azoto (intorno al 1-1.5 wt%) in accordo con le analisi TG che mostrano una perdita in peso totale di 0.8%. Inoltre la cristallinità delle polveri, come determinata dalle misure quantitative XRD, è incrementata sino al 70%. Per diminuire il contenuto di fase amorfa e stabilizzare così le particelle, anche le polveri del campione M6 sono state calcinate nelle stesse condizioni (temperatura e tempo) riportate per il campione M3. Il comportamento termico delle fasi è molto simile al campione M3, anche se il contenuto di carbonio e azoto è molto diverso. Le analisi elementari, infatti, suggeriscono che l'aggiunta di ammonio nitrato permetta la completa combustione della glicina con una conseguente quantità di carbonio residuo in M6 pari a 1.6%, invece del 37% del campione M3. Inoltre, come la temperatura del trattamento termico diminuisce, il contenuto di fase amorfa aumenta. In particolare le polveri iniziano completamente a cristallizzare dopo 2hrs di calcinazione a 400°C. La trasformazione da anatasio a rutilo inizia a 400°C e il rutilo diventa la sola fase cristallina alle alte temperature utilizzate.

A1.4.4 Attività fotocatalitica

L'attività fotocatalitica è stata studiata con la degradazione del blu di metilene (MB), solo sul campione M6, essendo questo il campione a più basso contenuto di carbonio e costituito da polveri tra le più cristalline. Essa viene valutata tramite spettrofotometria UV-Vis. La metodica prevede di utilizzare 0.01g di polvere di titania aggiunta a 75ml di 3×10^{-5} M soluzione acquosa di blu di metilene (MB). La sospensione viene posta sotto agitazione magnetica in una camera nera per 24 hrs per poi essere irradiata a diversi intervalli di tempo con radiazione UV. La radiazione ultravioletta utilizzata come sorgente luminosa ha uno spettro con un range tra 325-390nm e una intensità di 5.5 mW/cm^2 . La degradazione del MB viene monitorata tramite spettrofotometro UV-VIS nel range tra 400-800nm.

In particolare, in figura 80, si riporta la degradazione di MB ad opera delle polveri appartenenti al campione M6, calcinate a differenti temperature, in funzione del tempo di irraggiamento con UV.

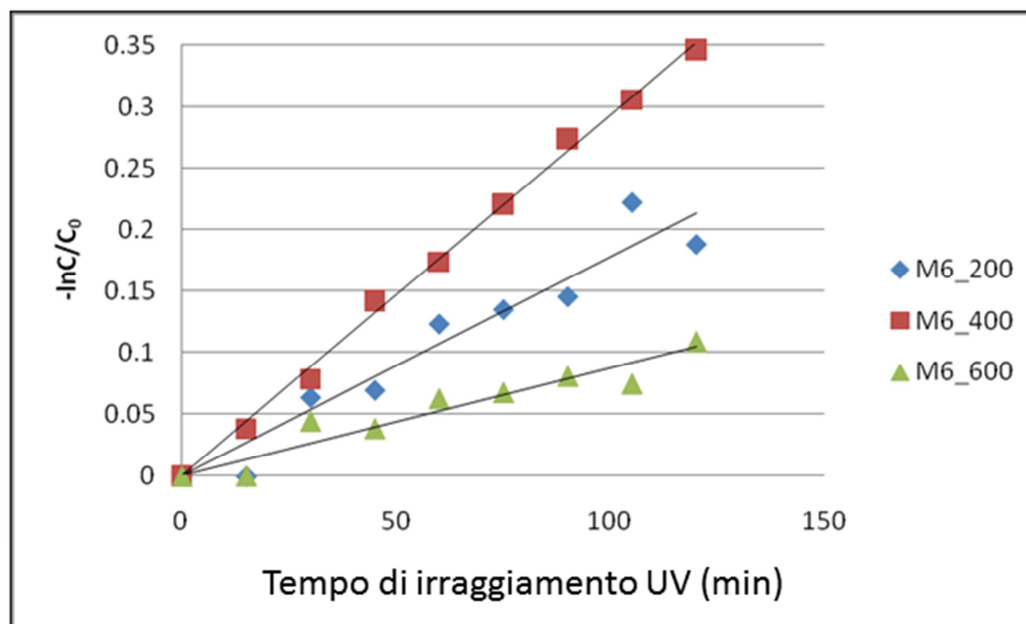


Figura 80 Attività fotocatalitica del campione M6 calcinato a 200°C, 400°C e 600°C

Il tasso di degradazione di MB ad opera dell'ossidazione fotocatalitica si adegua al modello di cinetico di Langmuir-Hinshelwood [33] e la pendenza della retta nel piano definito da $-\ln C/C_0$ versus tempo di esposizione, rappresenta la costante cinetica del primo ordine. La figura 83 mostra che la calcinazione a 400°C incrementa l'attività fotocatalitica delle polveri. Questo dato può essere messo a confronto con le indagini mineralogiche, le quali evidenziano che la composizione del campione M6 calcinato a 400°C è caratterizzata da il 93% di anatasio, da un 5% di rutilo e da 1.9% circa di amorfo. Dunque, l'alta cristallinità e la grande abbondanza della fase anatasio, fase attiva nel range UV, consentono a queste polveri di esercitare una più influente attività fotocatalitica rispetto alle altre. Comunque va sottolineato che non è la sola presenza di anatasio a determinare la forte l'attività fotocatalitica. Alcuni autori riportano infatti che un ruolo importante è giocato sia dalla buona cristallinità delle polveri che dalla presenza di una piccola percentuale di rutilo [34].

Infatti il campione M6 calcinato a 200°C è caratterizzato anch'esso da un'alta percentuale di anatasio (82%) ma anche da circa 18% di fase amorfa. Questo trattamento termico non consente la formazione di rutilo.

A1.5 Risultati e discussione: compositi

A1.5.1 Caratterizzazione termica: calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Le misure effettuate hanno permesso di verificare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) per i compositi preparati e di valutarne le differenze all'aumentare della concentrazione di filler nella matrice. I valori di T_g sono stati annotati e riportati in grafico. Nel caso dei compositi caricati con M6_600 e P25, in prima scansione, si osserva un aumento dei valori di T_g per basse concentrazioni di filler (0.5% v/v). Aumentando, invece, il contenuto di riempitivo la T_g diminuisce gradualmente. I campioni caricati con anatasio (M6_200), rispetto al valore di T_g della resina Ep, mostrano in prima scansione un aumento che però non trova un andamento certo con l'aumentare della concentrazione delle polveri nella matrice. In seconda scansione, invece, i campioni preparati con le polveri da gel combustion mostrano tutte un aumento della T_g con l'aumentare della concentrazione di filler, a differenza dei compositi preparati con P25 che, invece presentano un andamento contrario. Nelle figure successive vengono mostrati i grafici relativi a tali andamenti (figure 81 e 82).

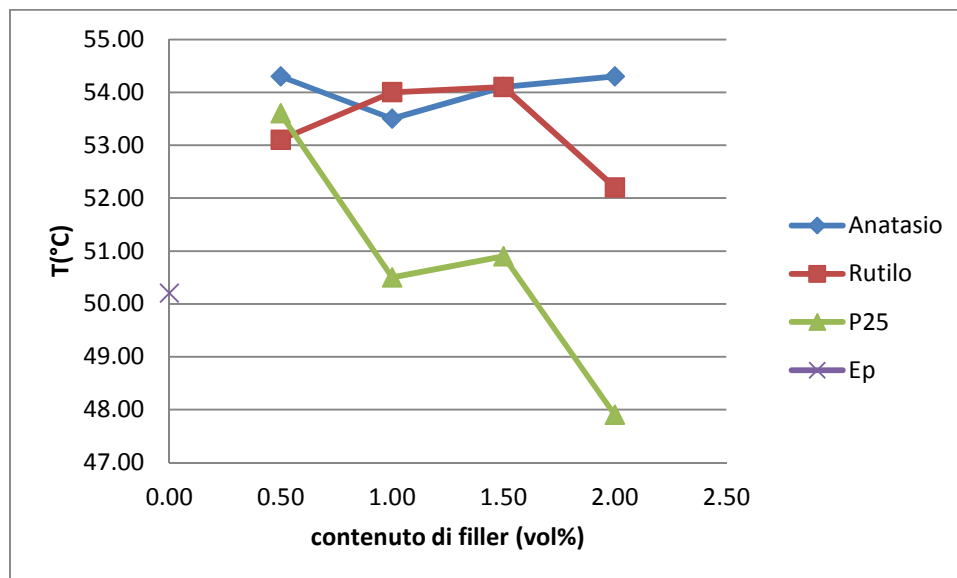


Figura 81 Confronto prime scansioni per i campioni di composito

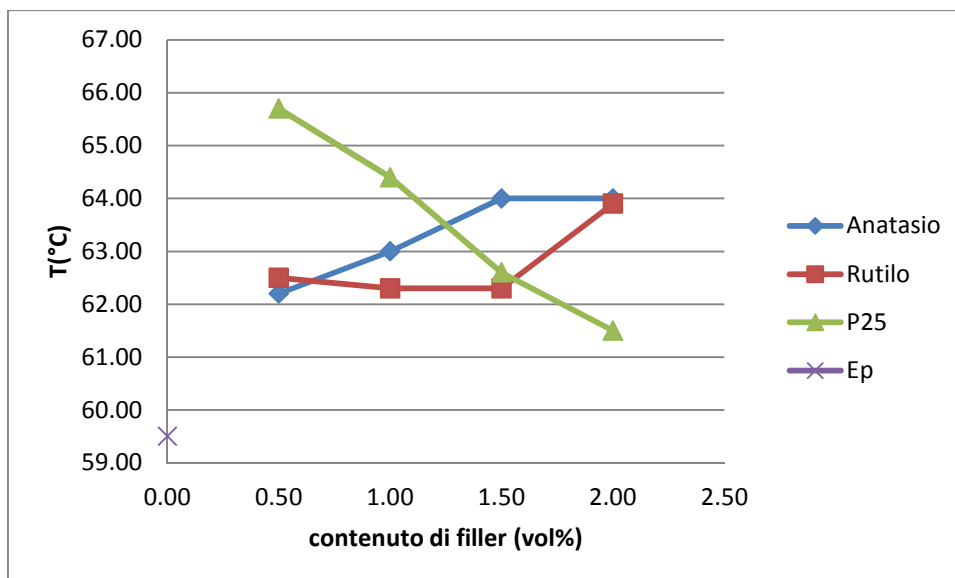


Figura 82 Confronto seconde scansioni per i campioni di composito

Rimane comunque da sottolineare che l'utilizzo delle polveri di anatasio e rutilo comporta in ogni caso un aumento di T_g , anche alle alte concentrazioni di rinforzo, rispetto ai compositi con titania commerciale.

Tali differenti comportamenti tra i compositi preparati con P25 rispetto a quelli con nanopolveri da gel combustion possono essere riferiti alla differente dispersione del filler in matrice e quindi alla diversa interazione che si instaura tra le fasi.

A1.5.2 Prove di fotodegradazione della matrice

L'invecchiamento dei campioni sotto lampada UV è stato seguito, come detto, mediante valutazione della perdita in peso e spettroscopia IR. La perdita in peso è stata valutata a step regolari di tempo, durante l'esposizione alle radiazioni ultraviolette. I risultati ottenuti mostrano che alla fine del trattamento la perdita in peso rimane molto bassa per tutti i campioni in esame (tra 0,9 e 1,2% in peso). In figura 83 si espongono i risultati ottenuti.

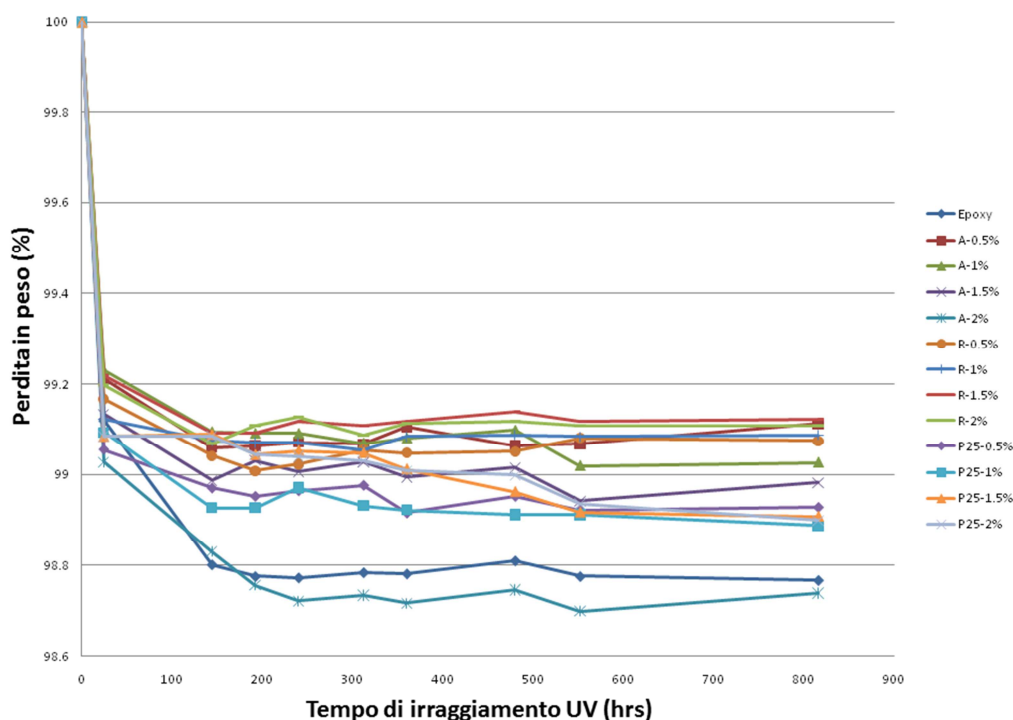


Figura 83 Perdita in peso % durante la prova di invecchiamento.

L'informazione qualitativa che possiamo trarre da queste misure è che, nelle condizioni di analisi, la matrice polimerica non è soggetta a una degradazione che porta a prodotti volatili a basso peso molecolare (monomeri od oligomeri), ma bensì ad una ossidazione superficiale della catene polimeriche stesse. Quest'ultima ipotesi è stata rafforzata dall'analisi FT-IR sulla superficie dei campioni invecchiati (816 hrs), in cui si evidenzia la significativa diminuzione dei tipici picchi a $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ dovuti allo stretching dei legami C-H (figura 84 e 85 curve a) e la comparsa di una intensa banda attorno i 1740 cm^{-1} tipica dello stretching dei legami C=O (figura 84 e 85 curve b), evidente prova della reazione di ossidazione tra le catene polimeriche e l'ossigeno dell'aria presente nella camera. In figura 80 e 81 sono riportati, rappresentativi di tutti i campioni, due esempi di spettri rispettivamente a 0 ore (a) e 816 ore (b) per la resina non caricata (Ep) e per il composito con una concentrazione di M6_200 del 2% in volume.

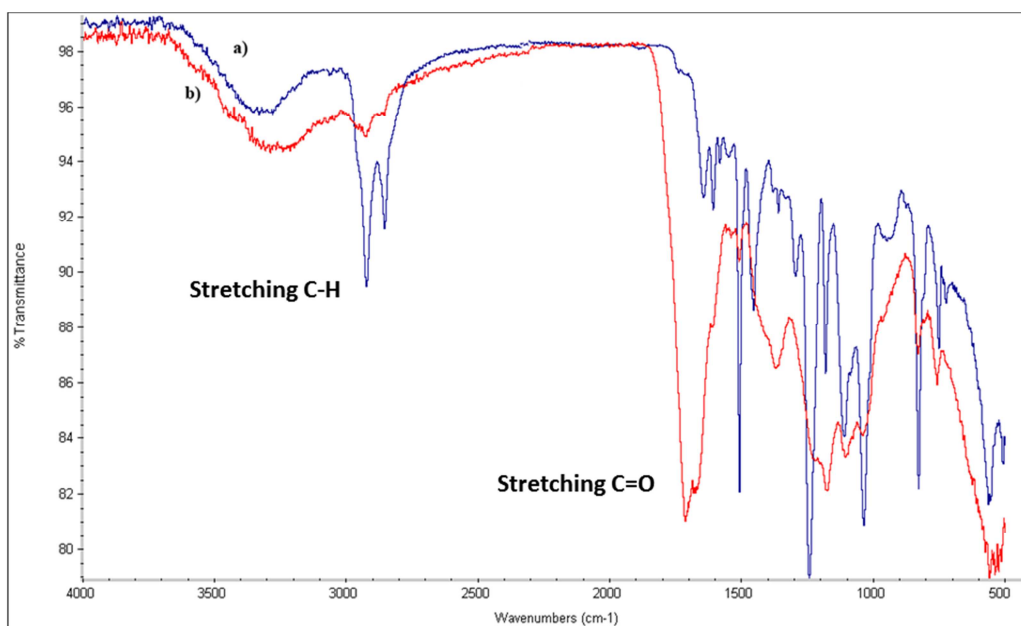


Figura 84 Spettro IR/ATR del campione Ep. a) t = 0h, b) t = 816h.

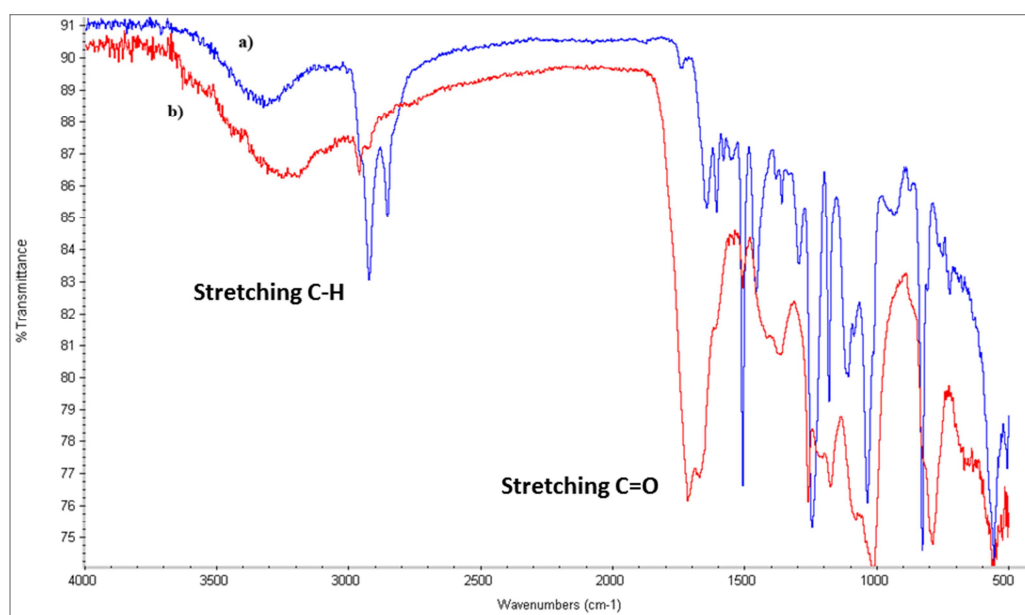


Figura 85 Spettro IR/ATR del campione A2 a) t = 0h, b) t = 816h.

Di seguito, in figura 86, è riportata una fotografia che permette la comparazione visiva di tutti i campioni prima e dopo il trattamento d'invecchiamento, al fine di mostrare come le superfici irradiate si siano modificate.

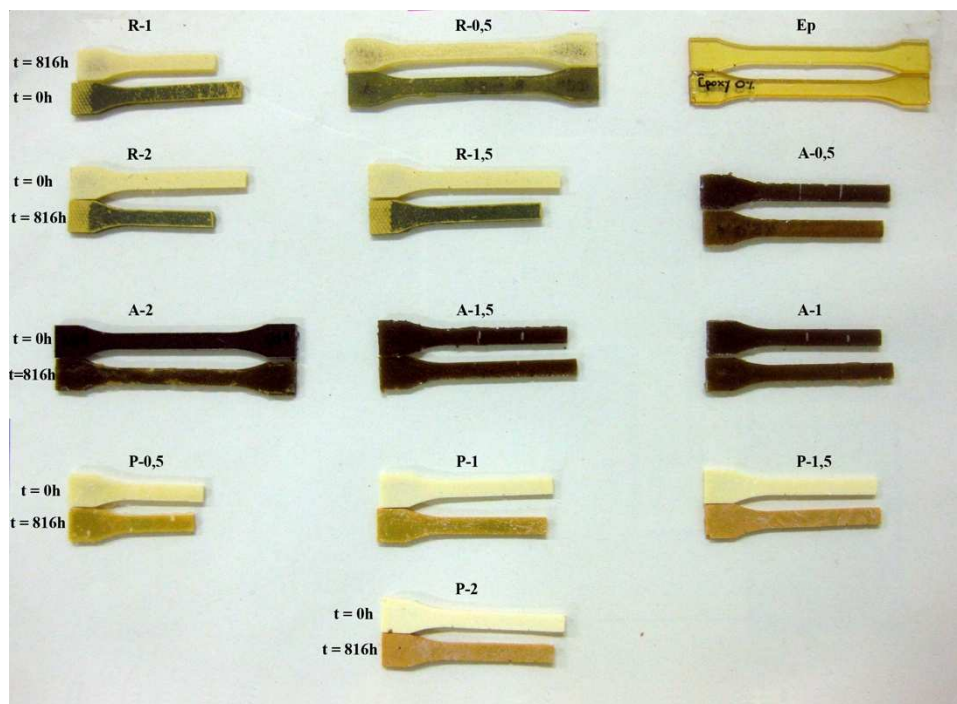


Figura 86 Fotografia dei campioni prima e dopo trattamento con UV.

In bibliografia è stato riportato che durante il processo foto ossidativo delle resine epossidiche si osservano variazioni dei segnali lungo i legami eterei, dei gruppi CH_3 e dei segnali da $\text{C}=\text{O}$. Infatti, la maggior parte dei fenomeni foto ossidativi, per questi materiali, coinvolge la sottrazione di atomi di idrogeno sui carboni secondari in α dei legami eterei. Dopo l'ossidazione i radicali formati sono precursori di chetoni o di acidi carbossilici. La maggior parte degli autori valuta le variazioni nei segnali relativi alle vibrazioni dei legami $\text{C}=\text{O}$ [35-38], per determinare e quantificare il deterioramento foto ossidativo della resina. Dallo studio della bibliografia relativa alla foto ossidazione delle resine epossidiche reticolate sia con anidridi che con ammine si è deciso di studiare la variazione delle bande associate ai legami $\text{C}=\text{O}$ ($1740, 1710 \text{ cm}^{-1}$) in relazione a quelle degli anelli fenilici a 1607 cm^{-1} . L'utilizzo di queste ultime trova spiegazione nel fatto che nei processi foto ossidativi tali gruppi non subiscono variazioni. L'area dei picchi in esame è stata ottenuta con una deconvoluzione delle bande nelle regioni interessate. Le bande in esame sono state analizzate tramite il software LabSpec404, delle quali se ne riporta un esempio in figura 87.

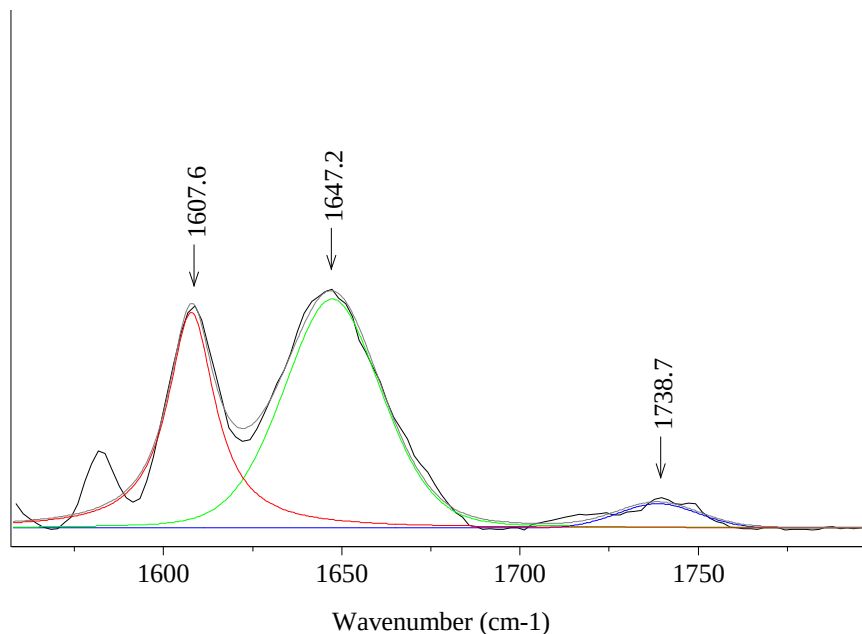


Figura 87 Fitting del picco di stretching C=O a 1738 cm⁻¹ e del picco relativo al gruppo fenilico a 1607cm⁻¹

In figura 88 si presenta il grafico relativo all'andamento del rapporto C/F per il campione Ep, attraverso il quale si evidenzia che sino a 312hrs di esposizione ad UV la resina continua ad incrementare il valore del segnale C=O. Tale valore poi tende a stabilizzarsi e a diminuire molto lentamente con il procedere dell'esposizione. Per tutti i compositi preparati la tendenza rilevata è quella osservata per il campione Ep. Quindi tutti tendono ad incrementare il valore del rapporto siano a 312hrs di trattamento ad UV. I materiali compositi caricati con M6_200 evidenziano, però, una tendenza ad incrementare molto più velocemente il valore dell'area relativa ai gruppi C=O.

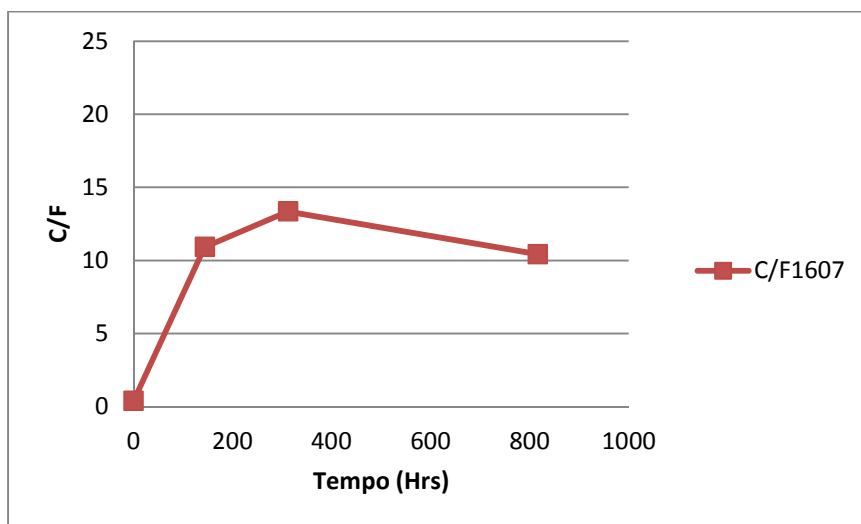


Figura 88 Andamento dei rapporti C/1607 per i campioni di Resina Epossidica tale e quale (Ep).

In figura 89 si mostrano i risultati ottenuti dall'analisi delle bande da FT-IR, per tutti i campioni in esame.

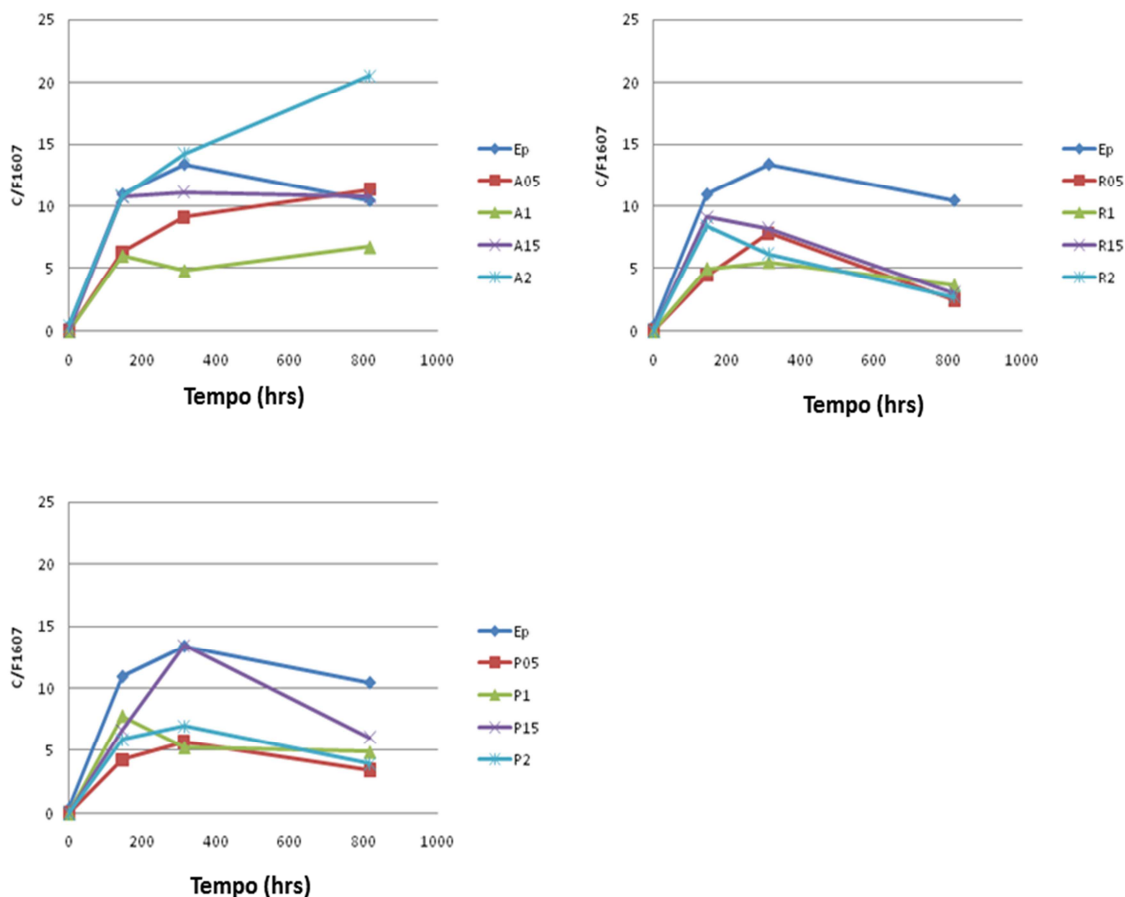


Figura 89 Confronto tra andamento C/F_{1607} della Resina Epossidica tale e quale e le altre caricate con differenti concentrazioni di Anatasio, Rutilo e P25 (Degussa).

Come è possibile osservare gli andamenti delle resine caricate con M6_600 e P25 sono tutti ben raggruppati durante il procedere dell'esposizione e mostrano generalmente valori più bassi di Ep. Il processo di fotodegradazione, quindi, avviene ma in misura più ridotta. Per tali resine, tra 144 e 312hrs si osserva il valore massimo di C/F. In letteratura è riportato che all'inizio del processo di fotodegradazione delle resine epossidiche si osserva un aumento dell'intensità dei picchi relativi agli stretching dei C=O. Procedendo con l'esposizione agli UV i doppi legami in parte si rompono a favore del cross-linking delle catene polimeriche con la formazione di legami C-O-C. Questo fenomeno spiega in parte l'andamento dei grafici riportati, per i quali è evidente un aumento del segnale dei C=O sino a circa 312hrs, segnale che successivamente diminuisce per le ore successive di trattamento. Nel caso delle resine caricate con M6_200, negli andamenti del rapporto C/F, non si nota una diminuzione del segnale dopo 312hrs di esposizione ma, al contrario questo continua ad aumentare con il procedere dell'esposizione agli UV.

I risultati ottenuti mettono in evidenza che l'esposizione ai raggi UV apporta evidenti variazioni nei compositi preparati, variazioni anche riscontrabili macroscopicamente da un cambio di colore e di trasparenza. L'esame delle bande associabili ai segnali C-H e C=O verifica

che con l'esposizione ai raggi UV in tutte le resine è osservabile una diminuzione dei C-H e la conseguente comparsa di C=O. La resina tale e quale (Ep) presenta questo fenomeno in modo più netto rispetto agli altri campioni. L'introduzione nella matrice epossidica di titania modifica la degradazione foto ossidativa della sola resina (Ep): il rutilo (M6_600) e la titania commerciale (P25) tendono a stabilizzare la matrice mentre l'anatasio (M6_200) ne modifica la normale foto ossidazione, incrementando sensibilmente la formazione di C=O. Tale risultato può essere supportato dall'analisi composizionale delle polveri utilizzate (tabella 34) in quanto la concentrazione della fase anatasio nella polvere di M6_200 e in quella commerciale P25 è sensibilmente diversa. Infatti, nella composizione di P25 la percentuale di anatasio è pari a circa 64% mentre è sensibilmente più alta nel campione M6_200 (circa 82%). Essendo l'anatasio la fase mineralogica attiva nella porzione ultravioletta per quanto riguarda l'azione fotocatalitica, il composito preparato con M6_200 si degrada maggiormente rispetto al composito contenente P25.

Tabella 34 Concentrazione percentuale delle fasi di Anatasio, Rutilo e Amorfo nelle polveri utilizzate come filler per le resine epossidiche.

Campioni	Anatasio (wt%)	Rutilo (wt%)	Amorfo (wt%)	χ^2	Rwp	Rp
M6_200	82.0(1)	/	18.0(2)	0.8058	0.1191	0.0857
M6_600	/	98.4(1)	1.6(5)	0.986	0.1332	0.0954
P25	64.2(1)	9.5(1)	26.3(2)	2.736	0.0628	0.0482

A1.5.3 Prove di fotocataliticità delle superfici nanocomposite

I risultati ottenuti per le prove di fotocataliticità sono mostrati in figura 90 e 91, dove sono stati raccolti i dati di degradazione percentuale del BM in funzione del tempo d'irraggiamento. La degradazione percentuale è stata calcolata con la formula:

$$\% \text{BM fotodegradato} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100$$

dove: C_t = concentrazione BM al tempo t ;

C_0 = concentrazione BM al tempo 0.

È ben visibile, già dopo poche ore, come il campione P2 è quello che meglio riesce a catalizzare la degradazione del BM raggiungendo, dopo 24 hrs, un valore di circa il 70%.

Per quanto riguarda gli altri campioni, essendo i valori di degradazione del tutto paragonabili a quello della prova in bianco (< 40% dopo 24hrs), si può dire che non hanno un effetto fotocatalitico apprezzabile. Il solo campione A2 presenta un valore di degradazione finale maggiore del 50% e quindi un leggero effetto catalitico certamente minore rispetto a quello della titania commerciale (P25).

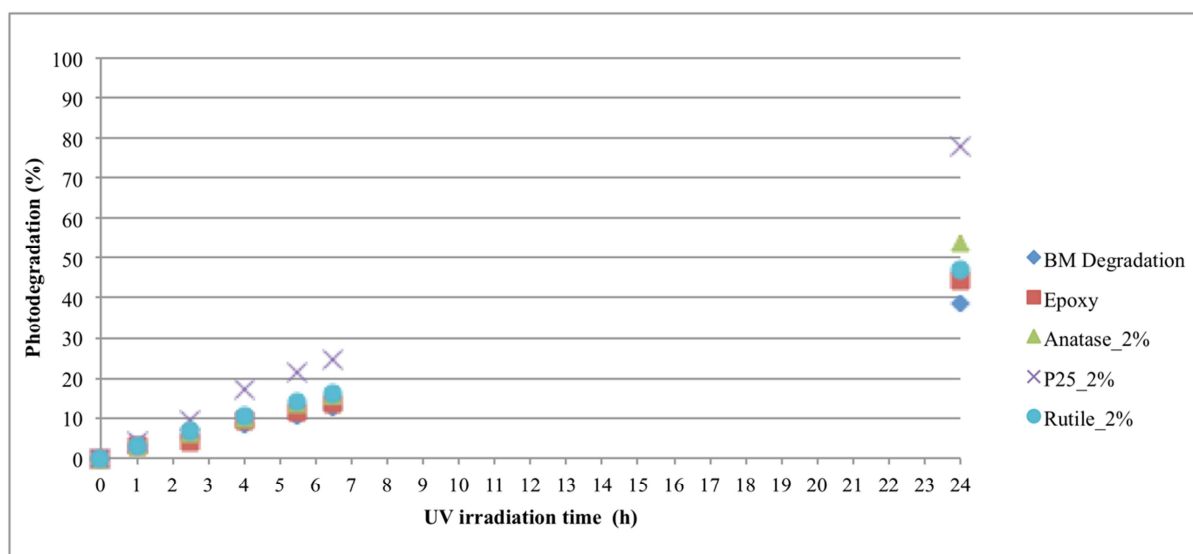


Figura 90 Prove di fotocataliticità espresse come % di BM non fotodegradato contro tempo d'irraggiamento.

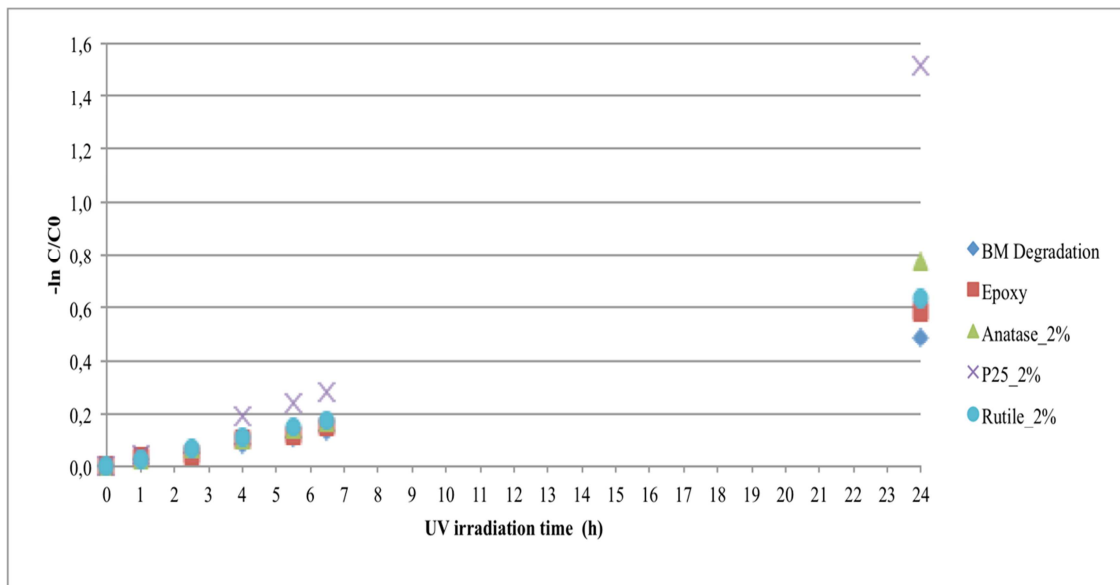


Figura 91 Prove di fotocataliticità espresse come $-\ln C_t/C_0$ contro tempo d'irraggiamento

La fotodegradazione del blu di metilene ad opera delle polveri di titania inserite nella matrice epossidica va messa in relazione alle caratteristiche morfologiche dei campioni. In figura 92 si riportano le immagini SEM sia ad elettroni secondari che in back scattering del campione Ep, il quale si mostra dal punto di vista morfologico completamente omogeneo.

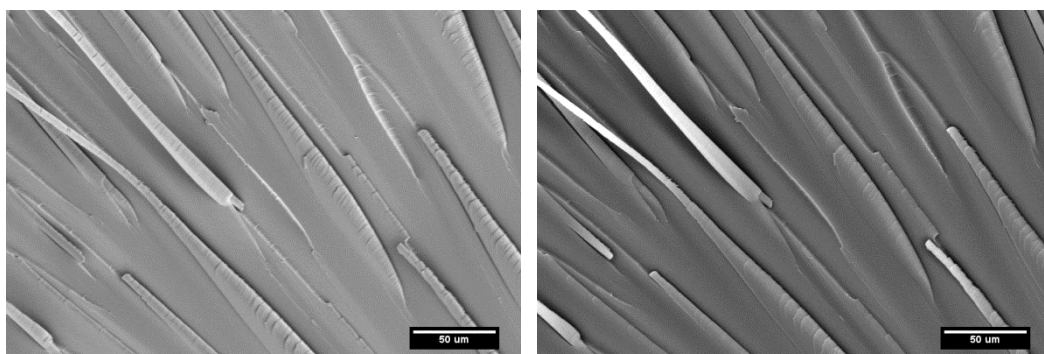


Figura 92 Immagine SEM del campione Ep, elettroni secondari, spot 5.5, 5KV; Epoxy tale e quale, elettroni back scattering, spot 5.5, 25KV.

Al contrario, i compositi preparati con le polveri M6_200 e M6_600 mostrano una forte disomogeneità nella dispersione delle particelle in matrice. Tale problematica era peraltro evidente anche macroscopicamente, in quanto nei campioni caricati era ben distinguibile il lato in cui il composito era aderente allo stampo con la maggior parte delle particelle lì depositate. In figura 93 si presenta un'immagine a elettroni secondari del campione A2 nel quale sono ben visibili due strati, dei quali il primo (strato A) è quello in cui il filler è quasi del tutto assente, il secondo (strato B) quello in cui, per effetto della deposizione, il filler è maggiormente concentrato. I due strati A e B si differenziano quindi per l'abbondanza di filler dovuta al fatto che le particelle di titania riescono a sedimentare durante la reticolazione della matrice.

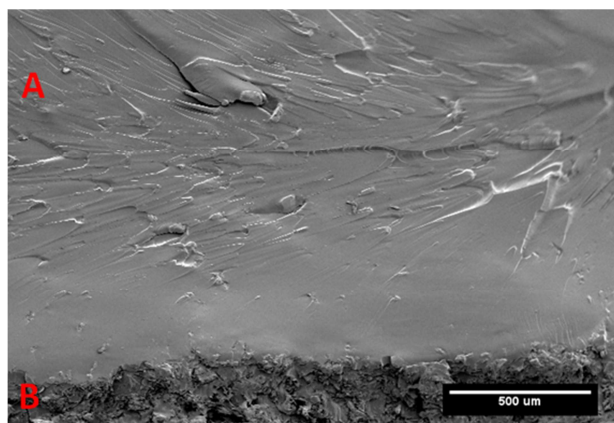


Figura 93 immagine del campione A2, elettroni secondari, spot 5.5, 25KV.

Analogamente a quanto descritto per il composito A2, sono osservabili due strati nel composito R2, figura 94.

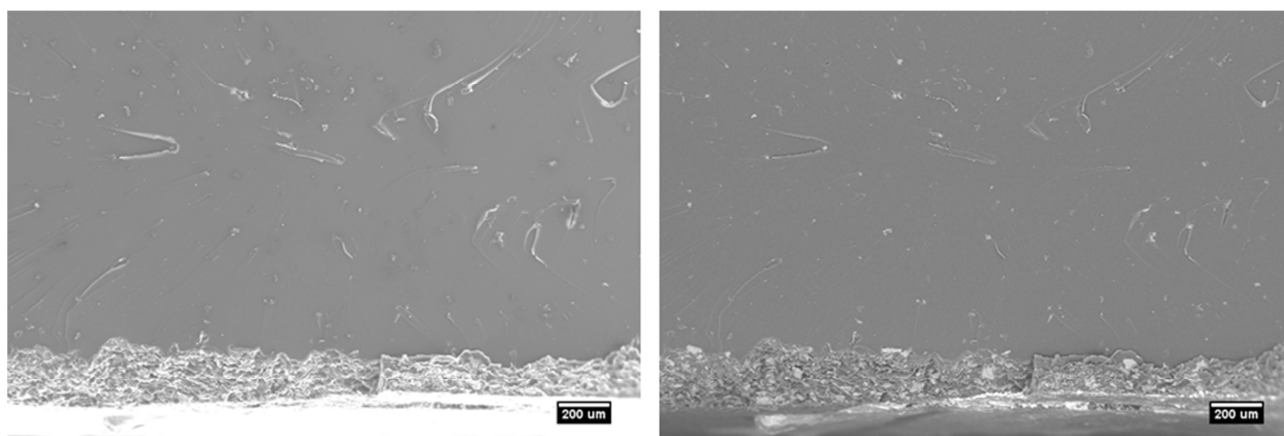


Figura 94 Campione R2, elettroni secondari e back scattering, spot 5.5, 25KV.

Appare differente la dispersione delle particelle di titania in P2(figura 95). Infatti, lungo la sezione del campione non sono evidenti addensamenti delle particelle netti come nei precedenti casi ma tendono, invece, a raggrupparsi in isole lungo tutta l'altezza della sezione.

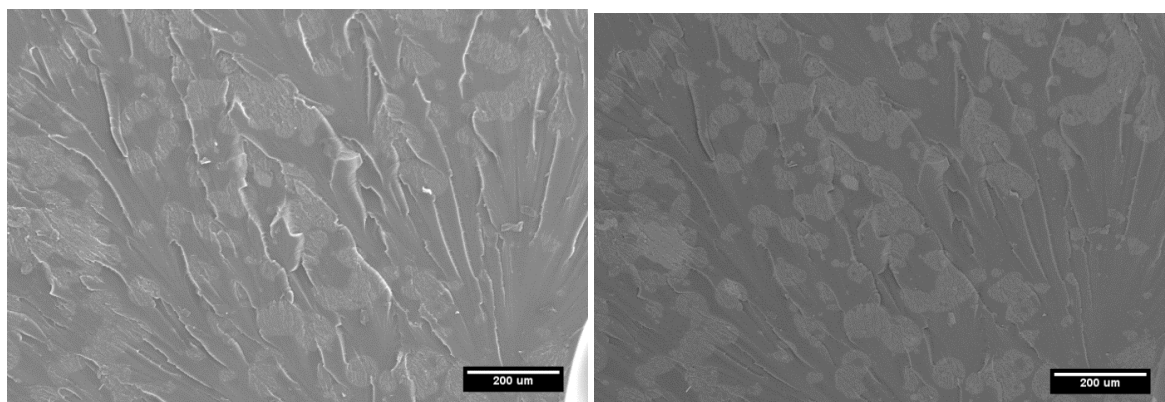


Figura 95 Campione P2 ad elettroni secondari e back scattering, spot 5.5, 20KV.

Le indagini morfologiche eseguite tramite microscopia elettronica a scansione mette quindi in evidenza che l'unico composito omogeneo è quello preparato con la titania commerciale P25. L'attività fotocatalitica dei compositi, misurata tramite degradazione del blu di metilene è fortemente influenzata dalla disomogeneità delle dispersione. Il composito P2 è quindi il materiale che maggiormente esplica attività fotocatalitica poiché le particelle di titania sono disperse omogeneamente lungo tutta la sezione.

A1.5.4 Misure di trasparenza

L'inserimento di particelle all'interno della matrice epossidica comporta in tutti i casi una conseguente diminuzione di trasparenza, già a basse concentrazioni. Nel caso delle particelle di P25 e di M6_600 i compositi preparati appaiono di una colorazione giallo chiara e mantengono un livello minimo di trasparenza sino alla concentrazione di 0.5% in volume. Le nanoparticelle commerciali P25, rispetto al rutilo (M6_600), comportano comunque uno sbiancamento della matrice. I campioni preparati con le polveri di anatasio (M6_200), apportano alla resina una colorazione bruna. Questo è dovuto al fatto che le particelle sintetizzate da metodo gel combustion sono caratterizzate da colorazione marrone. Anche in questo caso, comunque la trasparenza diminuisce all'aumentare della concentrazione di filler e rimane a livelli minimi sino alla concentrazione di 0.5% in volume. In figura 96 si riportano le foto delle prove di trasparenza.

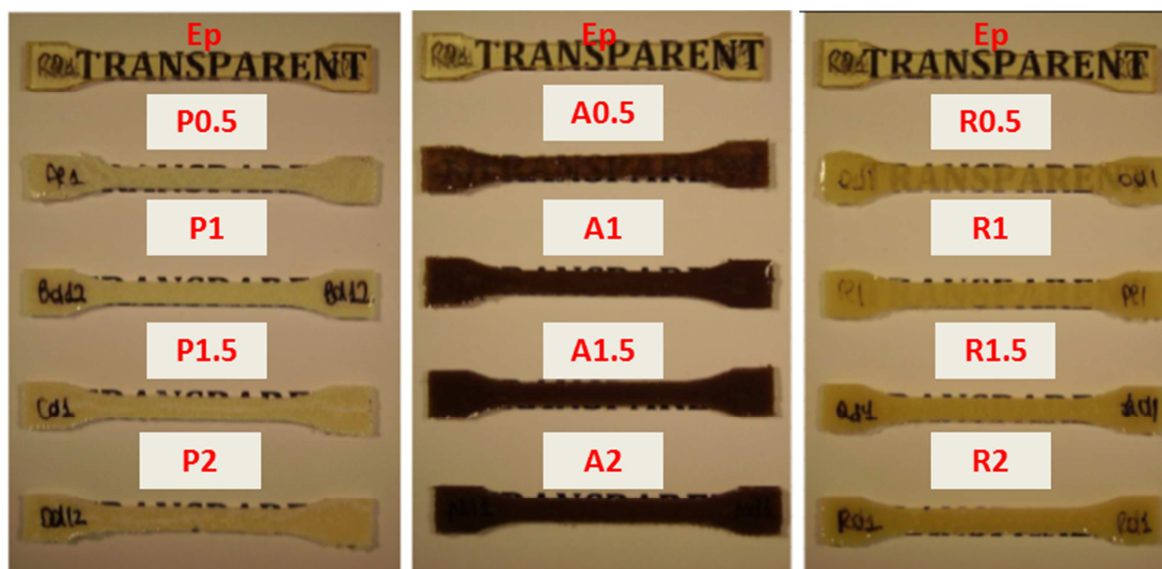


Figura 96 Risultati prove di trasparenza compositi con P25, M6_200 e M6_600 nelle diverse concentrazioni %

A1.5.5 Prove dinamico meccaniche (DMTA)

I campioni di composito preparati sono stati analizzati tramite prove in DMTA. In figura 97 è rappresentato il modulo conservativo dei nanocompositi con P25. Si osserva come il modulo conservativo aumenti con l'introduzione delle nanocariche raggiungendo un valore massimo per la concentrazione con 1% in volume di P25. Aumentando ulteriormente la concentrazione il modulo cala. In prossimità della temperatura di transizione vetrosa il comportamento si inverte.

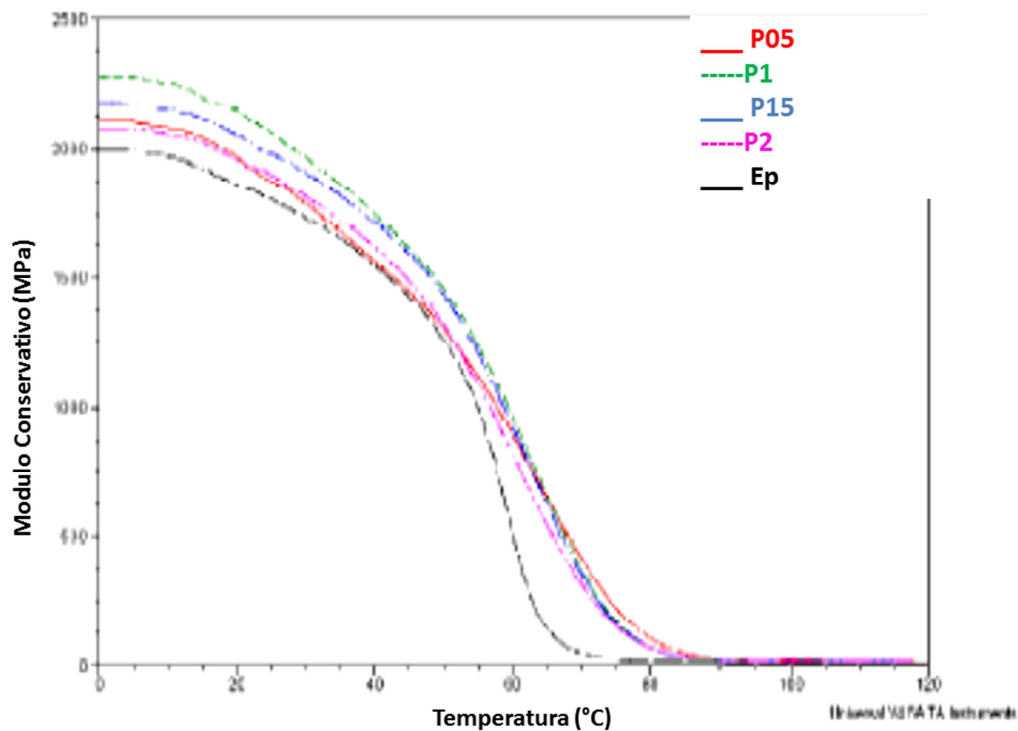


Figura 97 Modulo conservativo dei nanocompositi con P25

In figura 98 è rappresentato il fattore di perdita dei nanocompositi realizzati con resina epossidica e titania commerciale P25, mentre in tabella 35 sono riportate le temperatura di transizione vetrosa (T_g).

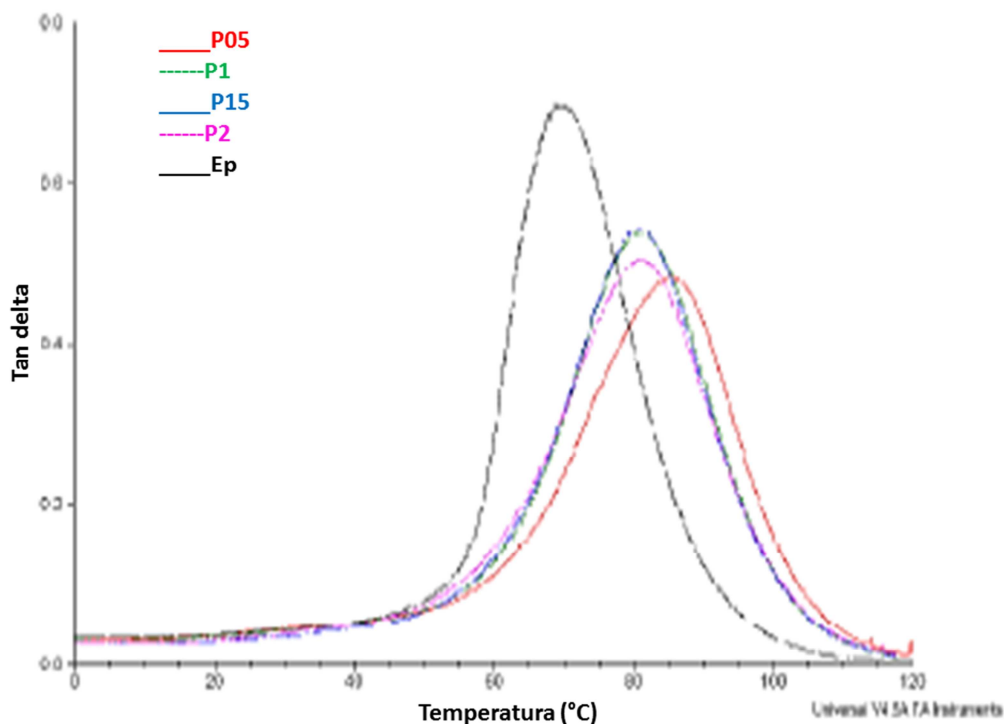


Figura 98 Fattore di perdita ($\tan\delta$) nanocompositi con P25

Analizzando il fattore di perdita si notano delle marcate variazioni della T_g indotte dalle nanocariche. Si osserva un aumento della T_g , soprattutto per il campione P05 con un aumento di T_g del 24.1% rispetto alla resina non caricata, Ep. Aumentando la quantità di titania, la T_g cala. Infatti per contenuti maggiori le nanoparticelle probabilmente formano degli aggregati che ostacolano la completa reticolazione dell'adesivo con una diminuzione di T_g . In letteratura incrementi di T_g per nanocompositi con aggiunta di nanoparticelle sono attribuiti alla buona adesione tra il polimero e le particelle stesse: queste ultime possono infatti limitare il movimento delle catene polimeriche in prossimità dell'interfaccia organico-inorganico.

Tabella 35 Temperatura di transizione vetrosa (T_g) nanocompositi con P25

CODICE CAMPIONE	T_g (°C)
Ep	68.9
P05	85.5
P1	81.1
P15	80.7
P2	80.9

In figura 99 è rappresentato il modulo dissipativo dei nanocompositi realizzati con P25 da cui si osserva che l'introduzione delle nanocariche nella matrice epossidica comporta un calo del modulo con il picco spostato verso temperatura maggiore.

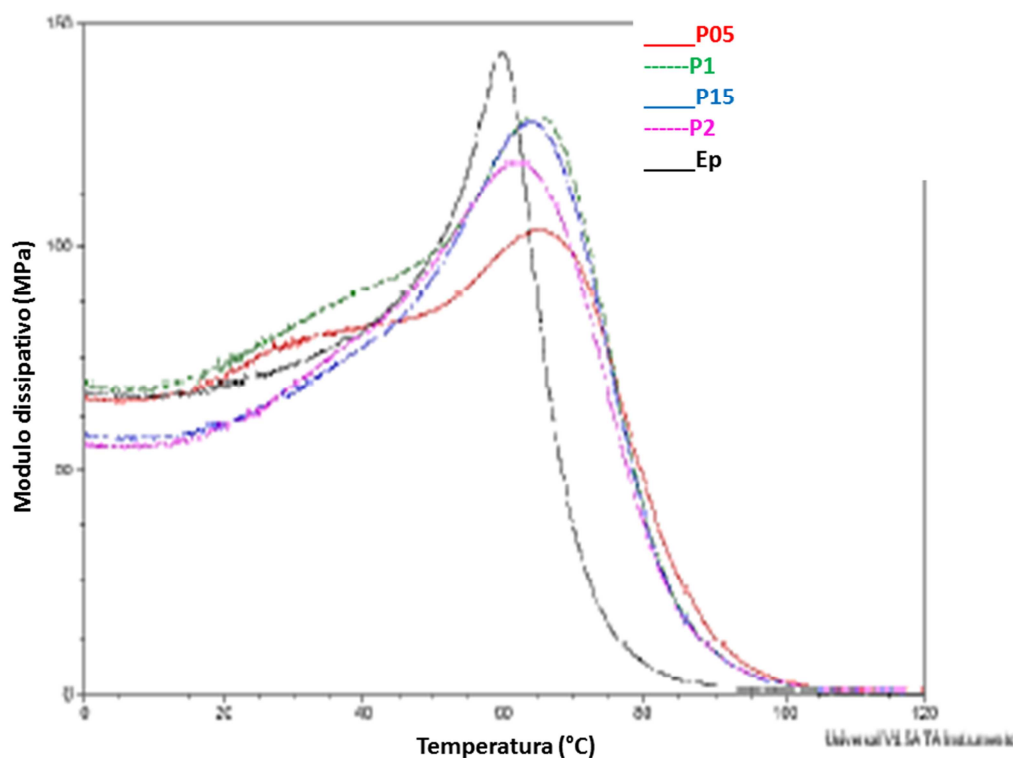


Figura 99 Modulo dissipativo nanocompositi con P25

Analoghe osservazioni sono state eseguite per i campioni contenenti M6_200 e M6_600. Il modulo conservativo dei nanocompositi realizzati con le polveri di M6_200 aumenta l'aumentare della concentrazione di nanocariche. Il valore massimo appartiene ai nanocompositi A15. In tabella 36 si riportano le temperature di transizione vetrosa (T_g), la quale aumenta con l'introduzione del filler.

Tabella 36 Temperatura di transizione vetrosa (T_g) nanocompositi con M6_200

SIGLA CAMPIONE	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Ep	68.9
A05	79.0
A1	77.9
A15	76.7
A2	81.4

Diversamente dai nanocompositi con P25 si osserva un aumento del modulo dissipativo con massimo per i compositi A15. Al contrario, il modulo conservativo dei nanocompositi realizzati con M6_600 non sembra dipendere dal contenuto di nanocarica. Infatti i nanocompositi caricati con 2% di filler mostrano un valore massimo di modulo. In tabella 37 sono riportate le temperature di transizione vetrosa (T_g) che aumenta leggermente rispetto alla resina Ep ma senza mostrare differenze significative fra le varie concentrazioni di filler.

Tabella 37 Temperatura di transizione vetrosa (Tg) nanocompositi contenenti M6_600

SIGLA CAMPIONE	Tg(°C)
Ep	68.9
R05	79.5
R1	79.5
R15	79.0
R2	80.7

Di seguito viene rappresentato il confronto fra le Tg (figura 100) rilevate in base alla tipologia di nanocarica utilizzata. Tutti i tipi di rinforzo hanno portato ad un aumento di Tg.

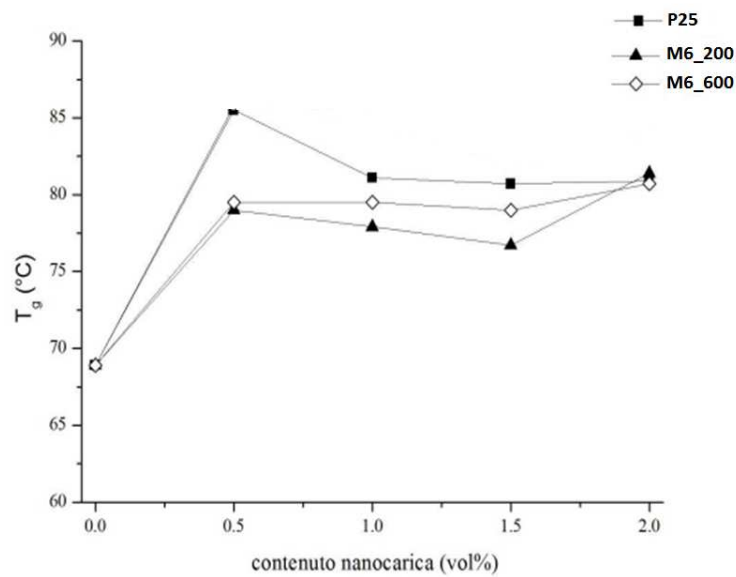


Figura 100 Confronto Tg fra i vari nanocompositi realizzati

Prova di trazione quasi statica

In tabella 38 sono mostrati tutti i dati di trazione quasi statica ottenuti sui compositi nanocaricati con titania.

Tabella 38 Proprietà meccaniche compositi analizzati

Sigla	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	σ_R (MPa)
Ep	1947±104	34.2±1.9	2.50±0.38	34.2±1.9
P05	1587±98	28.1±3.7	2.77±0.21	27.3±5.6
P1	1900±34	33.4±0.8	3.20±0.16	33.4±1.7
P15	1960±104	35.3±1.9	3.15±0.52	34.8±1.8
P2	1855±93	31.3±1.9	2.98±0.63	29.9±4.3
A05	1815±77	35.3±1.6	2.74±0.42	30.7±7.5
A1	1848±166	37.8±1.8	2.86±0.47	30.5±8.9
A15	1914±174	35.5±1.2	2.52±0.50	31.1±6.3
A2	1893±162	32.6±3.2	2.44±0.61	29.9±6.9
R05	1693±99	35.7±1.4	3.17±0.40	34.9±0.9
R1	2020±149	39.0±1.6	3.27±0.43	38.7±1.8
R15	1737±160	37.5±1.9	3.54±0.35	28.6±10
R2	1710±170	35.0±3.1	3.10±0.32	34.1±3.9

Nelle figura 101 vengono mostrati i valori di modulo elastico (E), sforzo a rottura ($\sigma_{\max}$) e deformazione massima ($\epsilon_{\max}$) per le resine epossidiche caricate. Per quanto riguarda i compositi con P25, dalle immagini è possibile notare come l'introduzione delle nanoparticelle di titania non determini un aumento del modulo elastico né della resistenza a rottura. Infatti, i nanocompositi vedono un calo di modulo elastico del 18.1% rispetto ai campioni di resina pura ed un calo di sforzo a rottura di 17.8%. Tuttavia, per concentrazioni maggiori di nanocarica è possibile rilevare un comportamento analogo a quello della resina epossidica pura.

Per quanto riguarda invece la deformazione a rottura si osserva un comportamento a campana, tipico dei nanocompositi in resina epossidica. Infatti, c'è un massimo in prossimità del nanocomposito P1, mentre a percentuali maggiori di carica la deformazione cala.

Le resine caricate con M6_200 sono anch'esse state analizzate dal punto di vista meccanico.

Un analogo comportamento è osservato con l'introduzione di M6_200 che non comporta un aumento del modulo elastico. Infatti, sono stati ottenuti valori molto vicini a quelli della resina Ep. Per quanto riguarda lo sforzo massimo a rottura e la deformazione massima, è stato riscontrato il comportamento a campana tipico dei nanocompositi a matrice epossidica.

Utilizzando M6_600 si osserva come il modulo elastico sia influenzato in maniera diversa dal contenuto di filler. Solo i compositi R1 mostrano un incremento di modulo elastico pari a 3.7%. Lo sforzo a rottura e la deformazione a rottura, invece, mostrano un andamento a campana con valore massimo di R1 per lo sforzo (14%) e per R15 per la deformazione (41.6%).

Confrontando i vari compositi verifichiamo che, in generale, il modulo elastico non aumenta con l'introduzione del filler, ad eccezione di R1. Lo sforzo a rottura, invece aumenta con l'introduzione delle particelle di M6_200 e M6_600 con valore massimo in prossimità dei nanocompositi caricati con 1% di filler. Al contrario con P25 non si determina un aumento

della resistenza a frattura dei nanocompositi analizzati. Per quanto riguarda la deformazione massima, essa aumenta con tutte le tipologie di nanocariche utilizzate rispetto alla resina pura Ep.

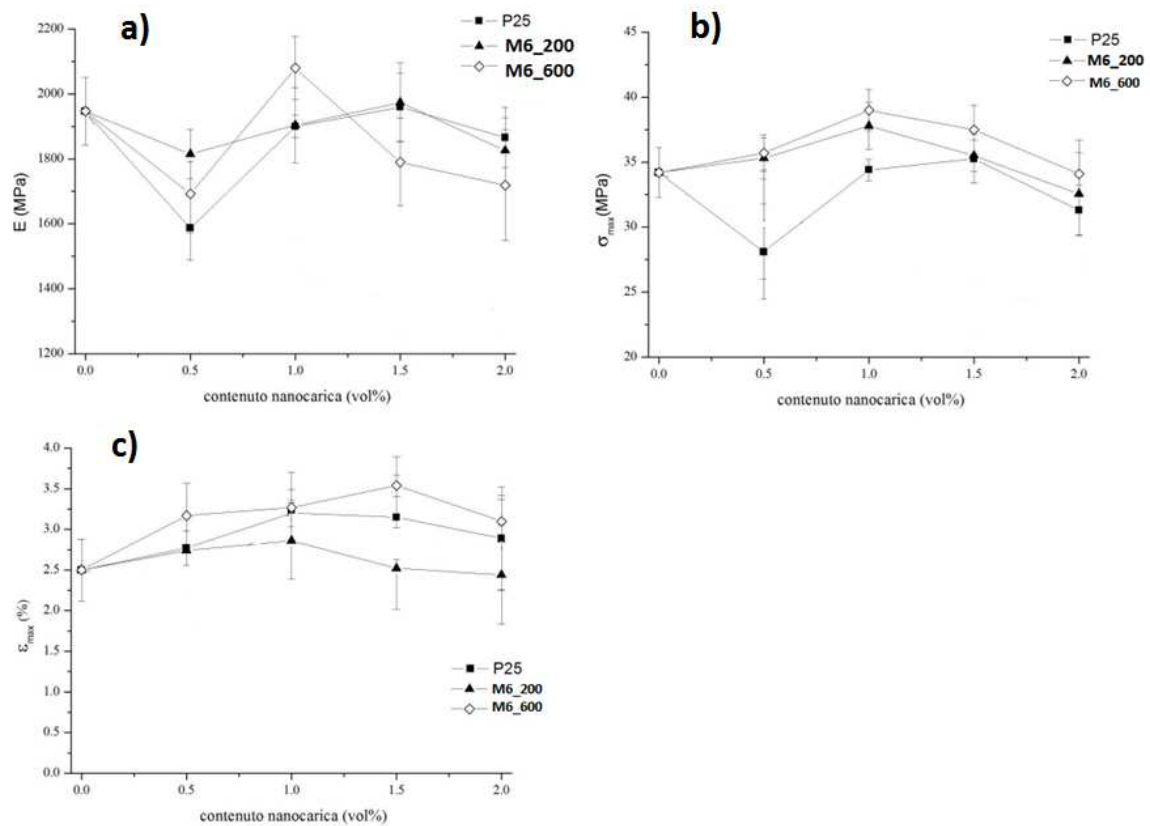


Figura 101 Confronto di modulo elastico a); sforzo massimo b); deformazione massima c) dei compositi analizzati

Prova per la valutazione della tenacità a frattura

I valori di K_{IC} e di tasso di rilascio critico di energia deformazionale (G_{IC}) misurati sui sistemi epossidica-titania sono confrontati tra loro in funzione del contenuto di carica e mostrati in figura 102. K_{IC} aumenta leggermente e si mantiene su valori costanti per tutti i tipi di nanocompositi realizzati, mentre il tasso di rilascio critico di energia deformazionale cala leggermente con l'introduzione delle nanocariche indipendentemente dalla tipologia di rinforzo utilizzato.

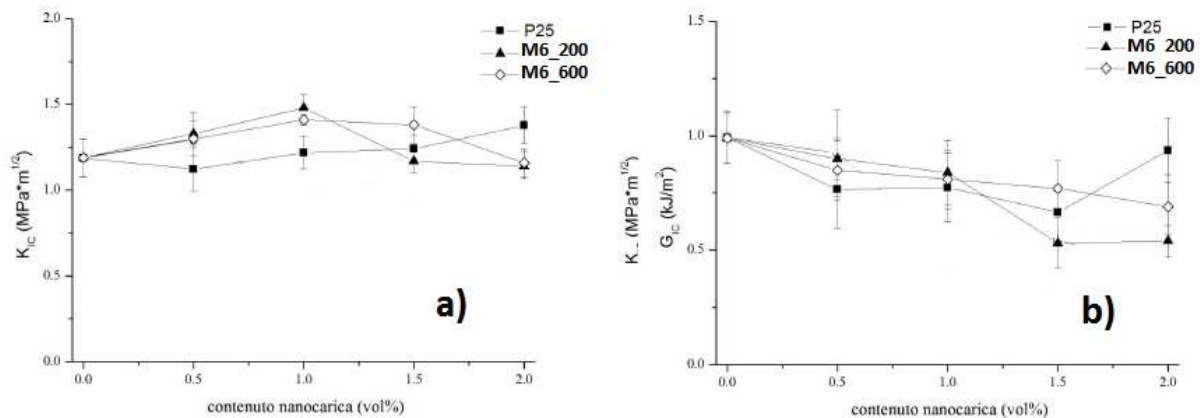


Figura 102 Confronto di K_{IC} a) tasso di rilascio critico di energia deformazionale (G_{IC}) b) dei nanocompositi analizzati

In particolare, i valori di K_{IC} misurati sui sistemi epossidica-P25 verificano che K_{IC} aumenta con l'aumentare del contenuto di filler sino ad un massimo di 16% per 2% di filler. Il tasso critico di rilascio di energia deformazionale, invece, cala con l'introduzione di nanocarica fino ad un minimo di 32,3%, ma si avvicina al valore della resina Ep con il 2% di filler. In figura 103 sono mostrate le superfici di frattura dei nanocompositi al microscopio ottico dalle quali non si osserva un fronte di frattura sbiancato, frequentemente osservato per questa tipologia di campioni [39].

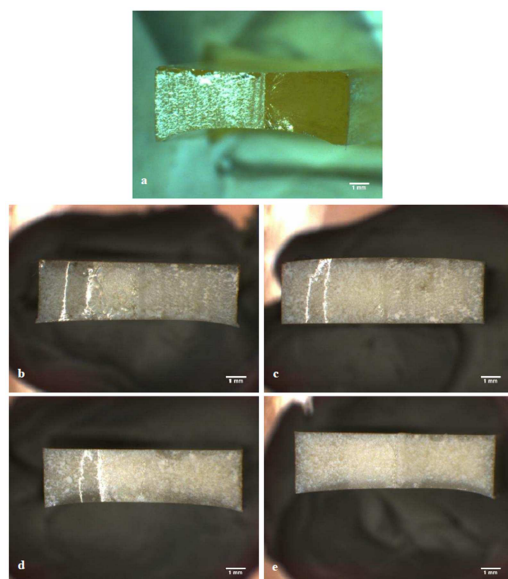


Figura 103 Fronte di frattura per la prova di tenacità dei sistemi epossidica-P25, Ep a); P05 b); P1 c); P15 d); P2 e)

Per i campioni contenenti M6_200, il K_{IC} ha un andamento con valore massimo per il nanocomposito con 1% di carica (24.4%), il G_{IC} cala all'aumentare della concentrazione di M6_200. In figura 104 sono rappresentate le superfici di frattura dei nanocompositi caricati con M6_200 osservate al microscopio ottico.

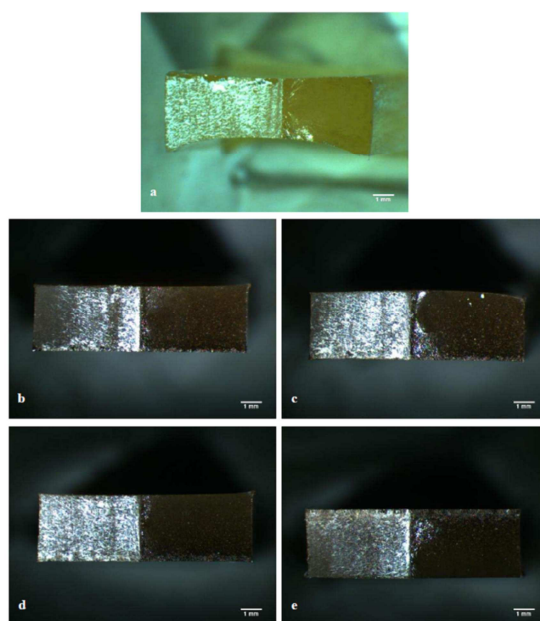


Figura 104 Fronte di fratture dei campioni per la prova di tenacità, Ep a); A05 b); A1 c); A15 d) A2 e)

In questo tipo di nanocompositi è possibile osservare uno sbiancamento della superficie di frattura che è indice di snervamento del materiale a frattura.

I valori di K_{IC} misurati sui sistemi epossidica-M6_600 in funzione del contenuto di carica e i valori del tasso di rilascio critico di energia deformazionale (G_{IC}) degli stessi sistemi verificano che l'introduzione di nanoparticelle del tipo M6_600 porta ad un aumento di K_{IC} con un

massimo per i nanocompositi contenenti 1% di filler(18.5%). Al contrario il tasso di rilascio di energia deformazionale cala aumentando la quantità inserita. In figura 105 sono rappresentate le superfici di frattura dei nanocompositi caricati con M6_600 osservate al microscopio ottico. In questo tipo di nanocompositi è possibile vedere uno sbiancamento della superficie di frattura indice di snervamento del materiale a frattura.

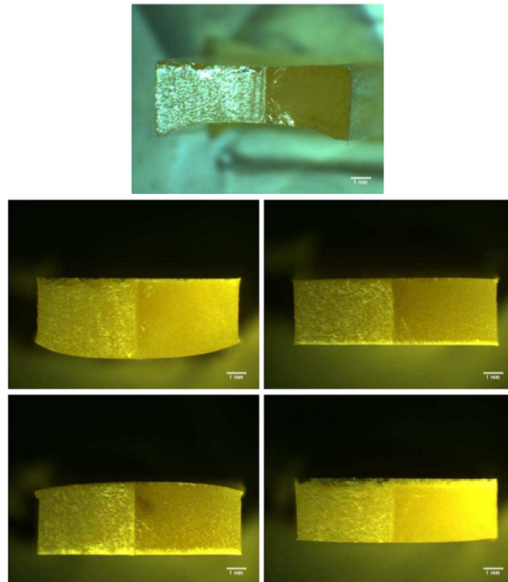


Figura 105 Fronte di fratture dei campioni per la prova di tenacità, Ep a); R05 b); R1 c); R15 d); R2 e)

A1.6 Conclusioni

Il biossido di titanio è uno dei più interessanti materiali nanostrutturati poiché esibisce proprietà interessanti per l'industria cosmetica, automotive ed energetica. In questo lavoro si sono valutati i parametri di processo della sintesi della titania da gel combustion, in particolare temperatura di ignizione, quantità di combustibile e trattamento termico post sintesi, al fine di ottenere titania nanometrica con definita granulometria e fase mineralogica. I risultati ottenuti mostrano che la fase anatasio si manifesta indipendentemente dalle variazioni della temperatura di ignizione. Dato l'alto contenuto di carbonio, azoto e di fase amorfa, dovuti in parte ad un'incompleta reazione, sono stati necessari trattamenti termici post sintesi. Sono stati scelti differenti temperature per i trattamenti post sintesi (200, 400 e 600°C) per 2hrs. Il trattamento termico causa un quasi completo consumo dei residui organici e variazione di fase. Infatti esse cambiano da anatasio a rutilo con l'incremento della temperatura. Fasi mineralogiche e completa combustione dei residui organici sono influenzati anche dal rapporto glicina:Ti nitrato.

Infine, il contenuto di ammonio nitrato implica un decremento del contenuto di carbonio e azoto ed un innalzamento della cristallinità. Infatti, il campione M6 ottenuto tramite gli stessi trattamenti termici ma con l'aggiunta di ammonio nitrato rispetto alla preparativa originale è risultato essere il migliore tra le polveri sintetizzate per contenuto di carbonio e azoto e per cristallinità. Questo è il motivo per cui su tale campione è stata valutata l'attività fotocatalitica. Infine, la valutazione dei risultati sperimentali permette di selezionare il trattamento post sintesi a 400°C come un accettabile compromesso tra cristallinità e attività fotocatalitica delle nanoparticelle prodotte.

Nanoparticelle di titania commerciale (P25-Degussa) e sintetizzata tramite gel combustion di anatasio (M6_200) e rutilo (M6_600) sono state utilizzate per comporre materiali compositi a matrice epossidica, reticolata con poliamminoammidi. La matrice scelta è un complesso epossidico commerciale. Questi sono i materiali utilizzati per la preparazione di campioni a diverso contenuto di titania (0.5, 1, 1.5 e 2% in volume), successivamente caratterizzati con differenti tecniche analitiche. Le misure DSC mettono in evidenza che una piccola quantità di filler comporta comunque un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g) rispetto alla resina tale e quale. I campioni preparati con le polveri da gel combustion mostrano un aumento dei valori di T_g anche ad alte concentrazione di filler, rispetto ai compositi preparati con titania commerciale che invece ha T_g più basse. L'aggiunta di anche piccole quantità di filler (0.5% v/v) è responsabile di una notevole diminuzione delle qualità di trasparenza per tutti i campioni preparati. I compositi contenenti titania commerciale (P25) sono però caratterizzati da un'azione di sbiancamento ad opera delle nanopolveri. L'anatasio, invece, porta alla produzione di compositi di colorazione bruno. Particolarmente interessante è lo studio sulla fotodegradazione della matrice ad opera del filler. I compositi sono stati inseriti in una camera nera ed irraggiati sino a 816hrs con una lampada ad UV. A step regolari di tempo è stata valutata la perdita in peso che ha constatato una perdita non significativa, compresa tra 0,9 e 1,2% w/w. Le successive misure in FT-IR e l'analisi degli spettri ottenuti ha invece mostrato che avvengono cambiamenti durante l'esposizione alla radiazione e che l'inserimento di polveri di titania devia il normale invecchiamento della sola matrice epossidica. Inoltre, il rutilo e la titania commerciale (P25) tendono a stabilizzare la matrice

mentre l'anatasio ne modifica la normale fotoossidazione. La titania è un materiale fotocatalitico e l'inserimento delle nanopolveri all'interno dell'epossidica ha lo scopo di ottimizzare compositi fotocatalitici. L'attività fotocatalitica dei compositi preparati è stata, dunque, valutata tramite la degradazione del colorante organico blu di metilene (MB). Si osserva che dopo poche ore di irraggiamento il campione P2 è quello che meglio riesce a catalizzare la degradazione del MB raggiungendo, dopo 24 hrs, un valore di circa il 70%. Gli altri campioni, hanno valori di degradazione del tutto paragonabili a quello della prova in bianco (< 40% dopo 24hrs) per tal motivo possiamo definire che non hanno un effetto fotocatalitico apprezzabile. Il solo campione A2 presenta un valore di degradazione finale maggiore del 50% e quindi un leggero effetto catalitico certamente minore rispetto a quello della titania commerciale (P25). Questo dato deve essere messo a confronto con la composizione mineralogica delle tre differenti polveri e soprattutto con la dispersione delle particelle lungo la matrice. Infatti, nel primo caso l'attività fotocatalitica del biossido di titanio è massima quando si ha una miscela tra anatasio e rutilo, nella quale l'anatasio è la fase maggiormente rappresentativa. Questo fenomeno deriva dal fatto che il rutilo ha una bassa attività fotocatalitica, rispetto all'anatasio, ma è attivo già nelle prime lunghezze d'onda del visibile. La presenza di rutilo, quindi, attiva la reazione di fotodegradazione che poi viene portata a termine dalla fase anatasio. Dal punto di vista morfologico, inoltre, i campioni preparati con la P25 hanno una dispersione delle polveri omogenea lungo tutto lo spessore a differenza dei campioni caricati con titania da gel combustion. Quindi il P25, nei compositi preparati, essendo disperso omogeneamente è in grado di avere un maggior contatto superficiale con il blu di metilene e quindi di ottenere, rispetto alle altre polveri, una maggiore interazione e una maggiore resa di fotocatalisi.

In nanocompositi realizzati sono stati analizzati tramite DSC e DMA per comprendere le loro caratteristiche termiche e ne sono state studiate le proprietà meccaniche a rottura e la tenacità a rottura. Dai dati ottenuti si verificano diverse condizioni:

1. Le misure DSC evidenziano che i nanocompositi caricati con M6_200 e M6_600 mostrano un aumento di Tg che si mantiene costante anche per le alte concentrazioni, diversamente utilizzando P25 l'incremento è presente solo a basse percentuali di rinforzo e ad alte concentrazioni la Tg cala rispetto ai valori della resina pura Ep.
2. Tale comportamento della Tg è invertito nel caso di analisi DMA.
3. Le prove di trazione quasi-statiche hanno permesso di evidenziare che l'introduzione della titania porta ad un lieve aumento del modulo elastico della resina epossidica. Tuttavia non sembra esistere una relazione fra la quantità di filler inserita ed il modulo elastico ottenuto. Lo sforzo a rottura viene incrementato con l'aggiunta di M6_200 e M6_600, mentre con P25 si ha un decremento della resistenza a rottura. Lo sforzo è massimo per i nanocompositi contenenti 1% di M6_200 e M6_600, mentre per quantità maggiori la probabile agglomerazione della titania causa la formazione di punti di intensificazione degli sforzi ed il materiale arriva a rottura applicando carichi più bassi. La deformazione massima, inoltre, aumenta leggermente con un comportamento simile per tutte le tipologie di nanocariche analizzate.
4. L'analisi sulla tenacità a frattura ha portato a concludere che il parametro K_{IC} aumenta leggermente rinforzando la resina Ep. A parità di concentrazione di carica i valori

ottenuti per i quattro sistemi non sono molto distanti. Per quanto riguarda il tasso di rilascio critico di energia deformazionale (G_{IC}), esso cala con l'aumento della quantità di titania aggiunta.

A1.7 Bibliografia

- [1]Anuradha T.V., Ranganathan S. (2007) Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches:
- [2]A comparison. Bull. Mater. Sci. 30:263-269. doi:10.1007/s12034-007-0046-1
- [3]Aruna S.T., Tirosh S., Zaban A. (2000) Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers. J. Mater. Chem. 10:2388-2391. doi:10.1039/b001718n
- [4]Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M. (2000) Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. Lacer, 5:157-167.
- [5]Bokhimi A. Morales, Novaro O., López T., Sánchez E., Gómez R. (1995) Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. J. Mater. Res., 10:2788-2796. doi:10.1557/JMR.1995.2788
- [6]Bondioli F., Taurino R., Ferrari A.M. (2009) Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique. J Colloid Interface Sci 334:195-201. doi:10.1016/j.jcis.2009.02.054
- [7]Campbell L. K., Na B. K., Ko E. I. (1992) Synthesis and Characterization of Titania Aerogels. Chem. Mater 4:1329-1333. doi:10.1021/cm00024a037
- [8]Chen Y. F., Lee C. Y., Yeng M. Y., Chiu H. T. (2003) The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders. J. Cryst. Growth 274:363-370
- [9]Corradi A.B., Bondioli F., Focher B., Ferrari A.M., Grippo C., Mariani E., Villa C. (2005) Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders. J. Am. Ceram. Soc. 88:2639-2641
- [10]Fraigi L., Lamas D.G., Walsøe de Reca N.E. (2001) Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO powders. Mater. Lett. 47:262-266. doi:10.1016/S0167-577X(00)00246-9
- [11]Fraigi L., Lamas D.G., Walsøe de Reca N.E. (1999) Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process. Nanostruct. Mater. 11:311-318. doi:10.1016/S0965-9773(99)00046-X
- [12]Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. (2000) TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. Electrochim. Acta 45: 4683-4690. doi:10.1016/S0013-4686(00)00620-4
- [13]Kim S.J., Park S.D., Jeong Y.H., Park S. (1999) Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution. J. Am. Ceram. Soc. 82:927-32.
- [14]Lascalea G.E., Lamas D.G., Pérez L., Cabanillas E.D., Walsøe de Reca N.E. (2004) Synthesis of compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO₂-35 mol% CeO₂ powders by gel-combustion. Mater. Lett. 58:2456- 2460. doi:10.1016/j.matlet.2004.02.036
- [15]Lian J.S., Zhang X.Y., Zhang H.P., Jiang Z.H., Zhang J. (2004) Synthesis of nanocrystalline NiO/doped CeO₂ compound powders through combustion of citrate/nitrate gel. Mater. Lett. 58:1183:1188. doi:10.1016/j.matlet.2003.08.032
- [16]Larson A.C., Von Dreele R.B. (2000) General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748
- [17]Rubio J., Oteo J. L., Villegas, M., Duran, P. (1997) Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas-phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide. J. Mater. Sci. 32:643-652.
- [18]Schneider M., Baiker A. (1992) High-surface-area Titania Aerogels: Preparation and Structural Properties. J. Mater. Chem. 2:587-589. doi: 10.1039/JM9920200587

- [19]Siegel R.W., Ramasamy S., Hahn H., Li Zongquan, Lu Ting, Gronsky R. (1998) Synthesis, characterization, and properties of nanophase TiO₂. J. Mater. Res. 3:1367-1372.
- [20]Sivalingam G., Madras G. (2004) Photocatalytic degradation of poly(bisphenol-A-carbonate) in solution over combustion-synthesized TiO₂: mechanism and kinetics. Appl. Catal. 269:81-90. doi:10.1016/j.apcata.2004.04.003
- [21]Sivalingam G., Nagaveni K., Hedge M.S., Madras G. (2003) Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. Appl. Catal. 45:23-38. doi:10.1016/S0926-3373(03)00124-3
- [22]Terwilliger C.D., Chiang Y.-M. (1993) Characterization of chemically- and physically-derived nanophase titanium dioxide. Nanostruct. Mater. 2:37-45. doi:10.1016/0965-9773(93)90048-G
- [23]Toby B. H, (2001) *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*. J. Appl. Cryst. 34:210-213. doi:10.1107/S0021889801002242
- [24]Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., T.Watanabe (1997) Light-induced amphiphilic surface. Nature (London, U. K.) 388:431-432. doi: 10.1038/41233
- [25]Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. J Photochem Photobiol C1:1-21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- [26]Xiao Q., Si Z.C., Zhang J., Xiao C., Zhiming Y., Qiu G.Z. (2007) Effects of samarium dopant on photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystallite for methylene blue degradation. J. Mater. Sci. 42:9194-9199. doi 10.1007/s10853-007-1919-9
- [27]Xiao Q., Si Z.C., Yu Z.M., Qiu G.Z. (2007) Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. Mater. Sci. Eng. B-Solid., 137:189-194. doi:10.1016/j.mseb.2006.11.011
- [28]Yan Q. Z., Su X. T., Zhou, Yanping, Ge, Changchun (2005) Influence of cerium ions on the anatase-rutile phase transition of TiO₂ prepared by sol-gel auto-igniting synthesis. Rare Met. 24:125-130.
- [29]Yan Q.Z., Su X.T., Huang Z.Y., Ge C.C. (2006) Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders. J. Euro. Ceram. Soc. 26:915-921. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.017
- [30]Wang C.M., Wu H., Chung S.L. (2006) Optimization of experimental conditions based on Taguchi robust design for the preparation of nano-sized TiO₂ particles by solution combustion method. J. Porous Mater. 13: 307-314. doi: 10.1007/s10934-006-8022-5
- [31] EC57, B.T., <http://www.elantas.com/>;
- [32]W635, B.T., <http://www.elantas.com/>;
- [33] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir-Hinshelwood kinetics – A theoretical study, Catalysis Communications, Volume 9, Issue 1, January 2008, Pages 82-84
- [34] Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase Snejana Bakardjieva^{a,*}, Jan Šubrta, Vaclav Štengl, Maria Jesus Dianez^b, Maria Jesus Sayagues^b Applied Catalysis B: Environmental 58 (2005) 193-202
- [35]B. Mailhot, S. Morlat-Therias, M. Ouahioune, J. L. Gardette, 2005;
- [36]G. Zhang, W.G. Pitt, S.R. Goates, N.L. Owen, 1994;
- [37]G.A. Luoma, R.D. Rowland, 1986;
- [38]C.S. Chen, B. J. Bulkin, E. M. Perace, 1983;

[39]Telch, F., Sviluppo di adesivi epossidici caricati con nanoparticelle di zirconia ed allumina, 2008-09, Università di Trento.

A2 Resine epossidiche caricate con cenere di lolla di riso

La cenere di lolla di riso è un sottoprodotto del processo di sbramatura del riso. Il riso, alimento principale della maggior parte dei paesi in via di sviluppo, è utilizzato in grande quantità in molte parti del mondo e dalla sua lavorazione viene prodotto un grande ammontare di materiale di scarto. Si ritiene che per ogni tonnellata di riso prodotto si formino circa 0.23 tonnellate di lolla (RH). Uno degli impieghi più usuali della lolla di riso è come combustibile per il trattamento parboiling del riso, per il quale la parziale bruciatura delle bratte contribuisce ad aumentare l'inquinamento ambientale. Molti sforzi sono stati fatti per trovare alla lolla di riso e alla sua cenere un valore aggiunto ed un possibile reimpiego. Il riutilizzo e la valorizzazione delle RHA è molto interessante poiché esse sono in gran parte costituite da silice [1]. Infatti, la lolla di riso contiene quasi il 20% di silice, presente in forma amorfa idratata. Attraverso opportuni trattamenti termici questa silice può essere convertita in cristobalite. Tuttavia, in condizioni di combustione controllata può essere prodotta anche silice amorfa ad alta reattività con dimensioni ultra sottili ed ampia superficie specifica. Questa silice è stata studiata come precursore nella preparazione di materiali avanzati come il SiC, Si₃N₄, Si elementare e Mg₂Si.

Alcuni ricercatori [2], nel 2003 presentano uno studio sulla caratterizzazione della lolla di riso con lo scopo di esaminare la distribuzione di silice presente nelle bratte. Essi verificarono che la maggior parte della silice presente è concentrata nelle prostruzioni distribuite nell'epidermide esterna della buccia del grano di riso.

Dagli studi eseguiti su questi particolari materiali di scarto industriale, sia in forma di ceneri che lolla di riso tal quale, emerge che il loro impiego potrebbe essere utile in molteplici potenziali applicazioni. Infatti, una sua possibile applicazione è nei calcestruzzi grazie alla sua elevata attività pozzolanica, la silice da lolla di riso potrebbe essere impiegata in particolare nei calcestruzzi ad alta resistenza e come un sostituto per il fumo di silice[3-5]. Jose James e M. Subba Rao [6] valutarono l'effetto del rapporto tra calce e silice sulla cinetica della reazione tra silice e calce spenta Ca(OH)₂.

La possibilità di utilizzare la cenere di lolla di riso (RHA) come riempitivo in matrici polimeriche, è stato altrettanto investigato [7-13]. In questo caso l'interesse verso immediati vantaggi economici ed ecologici si lega notevolmente allo sviluppo di compositi che utilizzano filler prodotti dai rifiuti industriali ed altri materiali con potenziale riciclabilità. Nasce così una nuova classe di riempitivi che comprende filler da fonti naturali (es. fibre naturali) sottoprodotti industriali (segatura, lolla di riso, ecc.) e rifiuti industriali come ad esempio la cenere di lolla di riso.

Date le qualità di questo materiale e le probabili applicazioni, tuttora in fase di studio e potenziamento, si è deciso di utilizzarli come riempitivi nella preparazione di compositi a matrice epossidica. I materiali preparati sono stati sottoposti ad analisi morfologiche, termiche ed elettriche, verificando l'effetto della granulometria delle polveri di riempitivo sulle qualità del composito finale.

Le matrici epossidiche reticolate si differenziano per la tipologia di agente reticolante scelto: poliammine monomeriche o polimeriche. L'utilizzo di monomeri o polimeri determina le caratteristiche meccaniche del composito finale e la buona interazione tra filler e matrice.

A2.1 Parte sperimentale

Le ceneri di lolla di riso sono state inserite nella matrice previa macinazione e stacciatura in modo da ottenere due tipologie di granulometria, denominate I e II. Successivamente, la preparazione dei compositi è stata eseguita miscelando DER332 (Sigma Aldrich) e cenere di lolla di riso con agitatore magnetico per una decina di minuti e ponendo poi la miscela in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti. Alla fine di questo trattamento, viene aggiunto il reticolante: dietilentriammina DETA (Sigma Aldrich, Milano) o J1900 (Sigma Aldrich, Milano), sempre sotto agitazione magnetica. Il processo di reticolazione delle resine con DETA ha previsto il trattamento della miscela attraverso un processo di precuring a 55°C per 1hrs, seguito da un post curing a 120°C per 1hrs. In questo modo sono stati preparati i compositi, i quali differenziano sia per la concentrazione di lolla nella matrice che per granulometria del filler selezionato.

I compositi preparati con J1900 (poliammina, Poli(propilen glicole)-*b*-poli(etilene glicole)-*b*-poli(propilen glicole) bis(2-aminopropil etere) (Jeffamine® J1900, Sigma Aldrich Milano) seguono una preparativa che prevede in primo luogo la fusione dell'ammina J1900 a 50°C. A fusione avvenuta si aggiunge il filler miscelando con agitazione magnetica per una decina di minuti. Ammina e filler si posizionano, a questo punto, in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti. Infine viene addizionata la resina, miscelando con agitazione magnetica per 10 minuti. A questo punto il composto viene posizionato negli appositi stampi e inserito in forno per il processo di reticolazione, effettuato a 120°C per 4hrs.

In tabella 39 viene riportata la lista dei campioni preparati e le condizioni di reticolazione.

Tabella 39 Lista dei campioni preparati

Campione	Lolla (phr)	Filler (serie)	Ammina	DER332/Ammina (w/w)	T_{curing} (°C)-Tempo (Hrs)
R0	0	-	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R1_I	1	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R3_I	3	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R5_I	5	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R15_I	15	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R30_I	30	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R40_I	40	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R50_I	50	I	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R1_II	1	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R3_II	3	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R5_II	5	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R15_II	15	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R30_II	30	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R40_II	40	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
R50_II	50	II	DETA	8.62	55°C-1hrs, 120°C-1hrs
RJ0	-	-	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ5_I	5	I	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ10_I	10	I	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ15_I	15	I	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ0.5_II	0.5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ1_II	1	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ1.5_II	1.5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ2_II	2	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ2.5_II	2.5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ3_II	3	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ3.5_II	3.5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ4_II	4	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ4.5_II	4.5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ5_II	5	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ10_II	10	II	J1900	0.36	120°C-4hrs
RJ15_II	15	II	J1900	0.36	120°C-4hrs

A2.2 Materiali e Metodi

I compositi a matrice epossidica sono stati preparati con la resina DER332 (Sigma Aldrich, Milano) reticolata con DETA (Sigma Aldrich, Milano) e con J1900 (Sigma Aldrich, Milano) e caricati con cenere di Lolla (RHA) macinata in diverse granulometrie.

A2.2.1 Preparazione delle polveri

Per ottenere le diverse granulometrie, la cenere di lolla è stata macinata da 10 minuti a 1hrs ad umido e poi passata ai setacci necessari. Per la macinatura si sono utilizzate le seguenti modalità, in giara grande:

- ✓ 200g palle medie;
- ✓ 200g di acqua;
- ✓ 200g di lolla tale e quale.

Dopo aver passato ai setacci la miscela macinata con le modalità descritte in tabella 40, le diverse frazioni sono state poste in forno a 110°C sino alla completa essiccazione, al termine della quale si è eseguita una ulteriore macinatura per 5 minuti, a secco. Per questa ultima macinatura si sono utilizzati in ugual peso cenere di lolla e palle medie.

A2.2.2 Caratterizzazioni

La cenere di lolla è stata caratterizzata dal punto di vista morfologico, sia prima che dopo macinatura, tramite microscopio elettronico a scansione SEM (ESEM Quanta-200; Fei Company-Oxford Instruments) equipaggiato con microsonda a dispersione di energia EDS.

Sulle polveri ottenute dopo macinazione sono state eseguite analisi granulometriche tramite granulometro laser (Malvern, Mastersizer 2000); analisi mineralogiche tramite diffrazione a raggi X per polveri XRDP (diffrattometro X'Pert PRO, Panalytical).

I compositi ottenuti dopo reticolazione sono stati caratterizzati con calorimetria differenziale a scansione DSC (DSC2010 TA Instruments) per valutare l'effetto della quantità di filler sulla temperatura di transizione vetrosa.

Misure di conducibilità sono state eseguite grazie all'elettrometro (Elettrometro 6517A Keithley), dotato di una cella di misura appositamente realizzata (Keithley 8009) che permette il corretto set-up sperimentale per misure di alte resistenze e basse correnti (utili per materiali semi-conduttori o isolanti); in particolare la cella garantisce un ottimo contatto (mediante gomma conduttiva) sulle facce del campione, un completo isolamento elettrico del campione (per evitare l'ingresso di correnti esterne), il controllo dell'area del campione (per calcoli di resistività) e, mediante un apposito elettrodo ad anello, permette di eseguire misure di resistenza superficiale.

Indagini morfologiche sono state eseguite tramite microscopia elettronica a scansione (ESEM Quanta-200; Fei Company-Oxford Instruments).

A2.3 Risultati e Discussione

A2.3.1 Caratterizzazione delle polveri di cenere di Lolla di riso

Le polveri di cenere di lolla sono state in primo luogo caratterizzate per la composizione chimica e mineralogica. Dall'analisi chimica (tabella 40) appare che le polveri sono costituite dall' 81% di SiO₂. La silice presente, da analisi ai raggi X delle polveri, è nella forma mineralogica di cristobalite e tridymite.

Tabella 40 Analisi chimica delle polveri di cenere di lolla di riso

OSSIDO	PERCENTUALE IN PESO (%)
SiO ₂	81
Al ₂ O ₃	0.05
CaO	1.07
MgO	0.75
Na ₂ O	0
K ₂ O	1.39
Fe ₂ O ₃	0.14
TiO ₂	0.03
ZnO	0.01
PO ₄	3.23
SO ₄	1.45
MnO	0.14

All'analisi mineralogica e Rietveld-R.I.R si evidenzia che cristobalite e tridymite sono presenti nella percentuale rispettivamente di 5.6 e 17.2%, il restante è amorfo(77.2%) (figura 106).

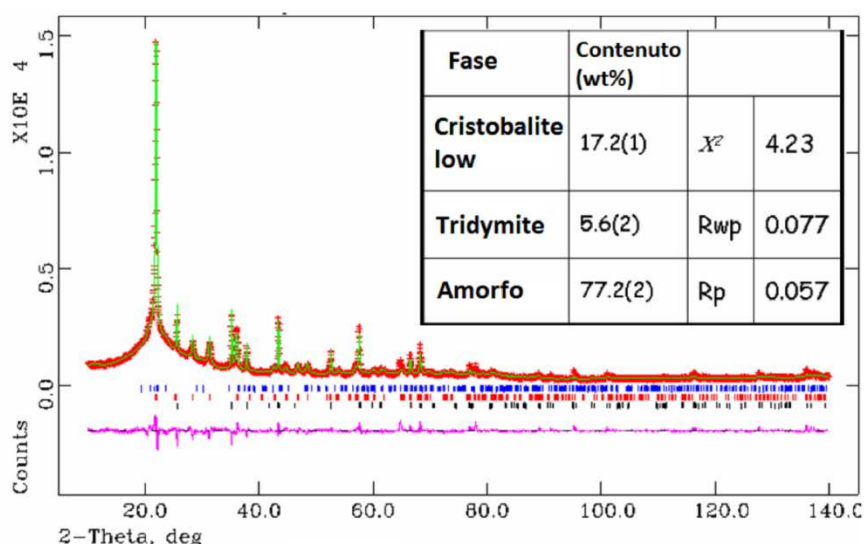


Figura 106 Curva sperimentale(croci), calcolata (linea continua) e curva differenza, ottenute dal raffinamento Rietveld-R.I.R. del campione di cenere di lolla di riso

Le polveri ottenute dal processo di macinazione sono state caratterizzate in merito alle loro caratteristiche granulometriche e morfologiche. Dal punto di vista granulometrico una prima informazione viene data da passaggio delle differenti frazioni ai setacci. Indichiamo quindi

come polvere I quella non passante al setaccio di 75 μm e come polvere II quella passante al setaccio di 38 μm (tabella 41).

Tabella 41 Denominazione dei campioni di polveri ottenute e relative modalità di macinazione.

Nome polvere	Tempo macinazione (min)	Passante al setaccio (μm)	Non passante al setaccio (μm)
I	10	-	75
II	60	38	-

Le granulometrie delle polveri ottenute dopo macinatura e stacciatura sono state caratterizzate tramite analisi granulometrica laser. In figura 107 si mostra l'analisi granulometrica del campione di polveri serie I. Tali polveri sono quelle non passanti per lo staccio a 75 μm . Come è possibile verificare dal grafico riportato, si evidenzia una curva distributiva bimodale con picco a circa 30 μm . La curva cumulativa mostra che al di sotto di 35 μm si trova il 70% delle particelle, mentre al di sotto di 4.5 μm si trova il 10% delle particelle. La granulometria di questo campione è quindi caratterizzata da un 60% di particelle tra 4.5-35 μm . Per tali polveri il valore D50 è pari a 21 μm per cui il 50% della popolazione delle particelle è al di sotto di tale valore e il 50% al di sopra.

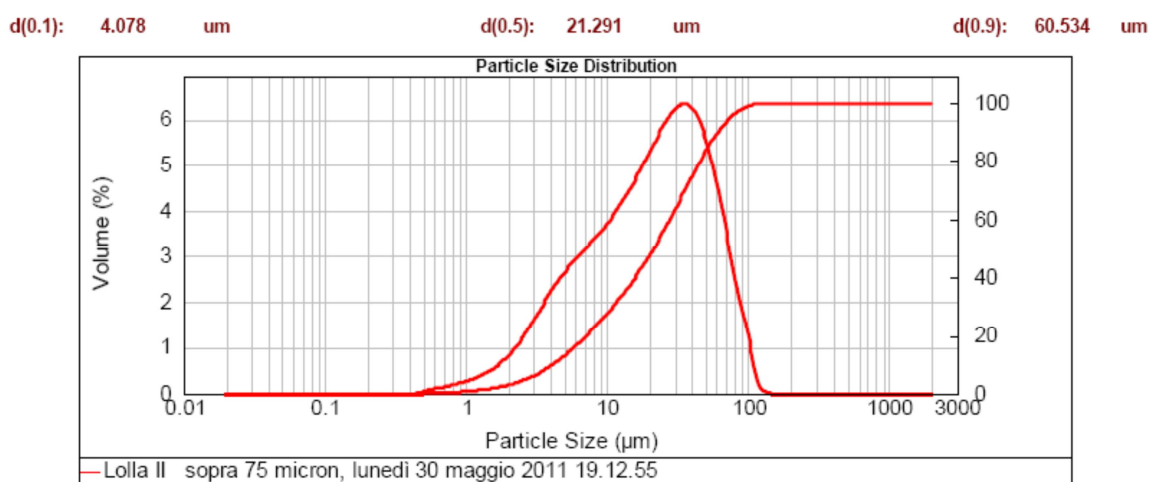


Figura 107 Analisi granulometrica delle polveri serie I

Le polveri del campione serie II mostrano risultati riportati in figura 108. In questo caso la curva distributiva mette in evidenza un picco con un massimo a 10 μm . La curva distributiva definisce che il 90% delle polveri ha una granulometria al di sotto dei 21 μm mentre il 50% delle polveri ha una granulometria al di sotto dei 7.5 μm .

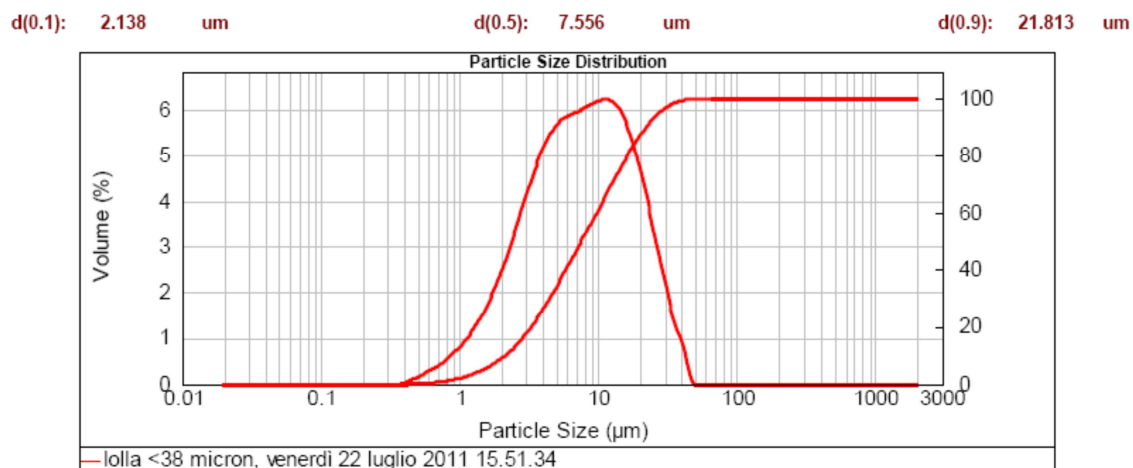


Figura 108 Analisi granulometrica delle polveri serie II

Le polveri di cenere di lolla sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico, sia prima che dopo la macinazione. Come detto, la lolla è un sottoprodotto derivante dalla lavorazione dei cereali ed è costituita dall'insieme delle brattee o glumelle, che racchiudono il chicco. Le immagini relative alle polveri di cenere di lolla non macinata sono mostrate nelle figure 1009-110. Come è possibile osservare esse sono caratterizzate da fibre e scaglie che presentano lunghezza dell'ordine del centimetro. La forma e l'aspetto superficiale di queste ricorda quello delle pannocchie di granturco, con protuberanze superficiali nella quali si concentra la maggior parte della silice presente [2], figura 110.

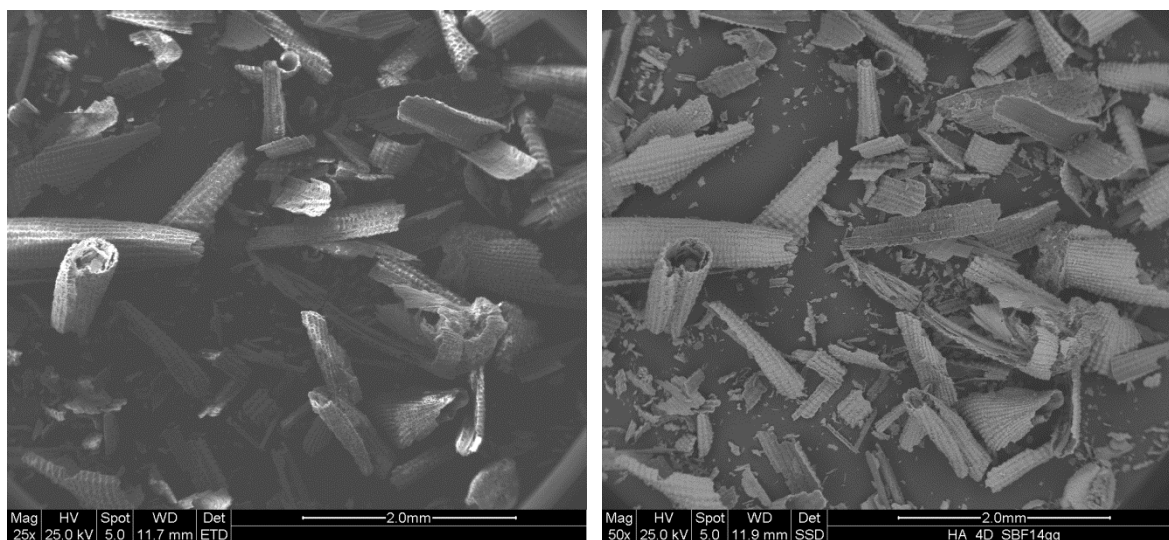


Figura 109 Immagine SEM a elettroni secondari e Immagine a elettroni retrodiffusi cenere di lolla tale e quale.

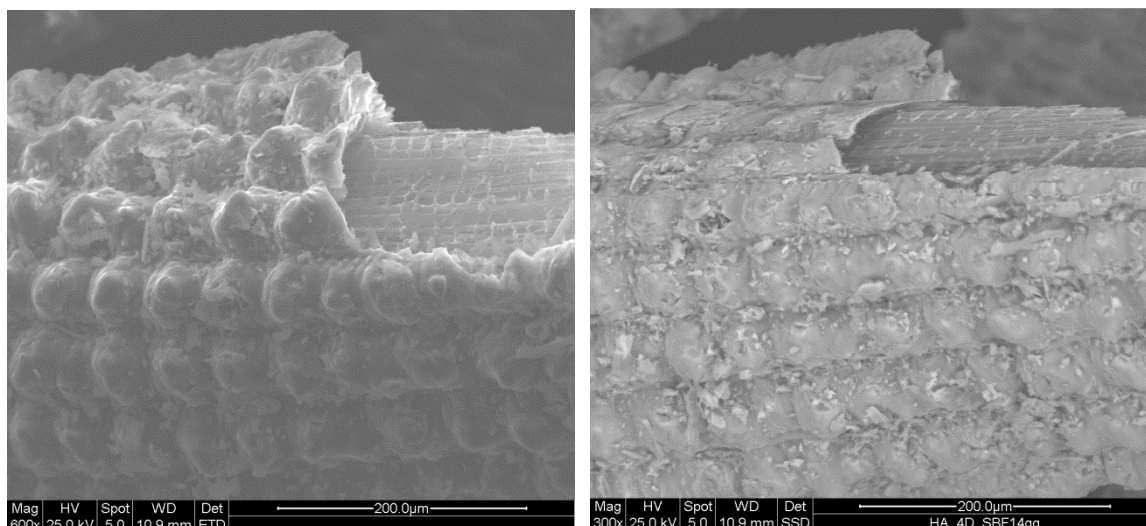


Figura 110 Immagine SEM a elettroni secondari e Immagine a elettroni retrodiffusi cenere di lolla tale e quale.

L'analisi morfologica al SEM ha permesso di valutare le caratteristiche morfologiche delle polveri appartenenti alla granulometria I e II. Le polveri appartenenti alla granulometria I sono caratterizzate da particelle a dimensione variabile da 1 a 100 μm . Tali particelle hanno una morfologia irregolare e spigolosa (figura 111).

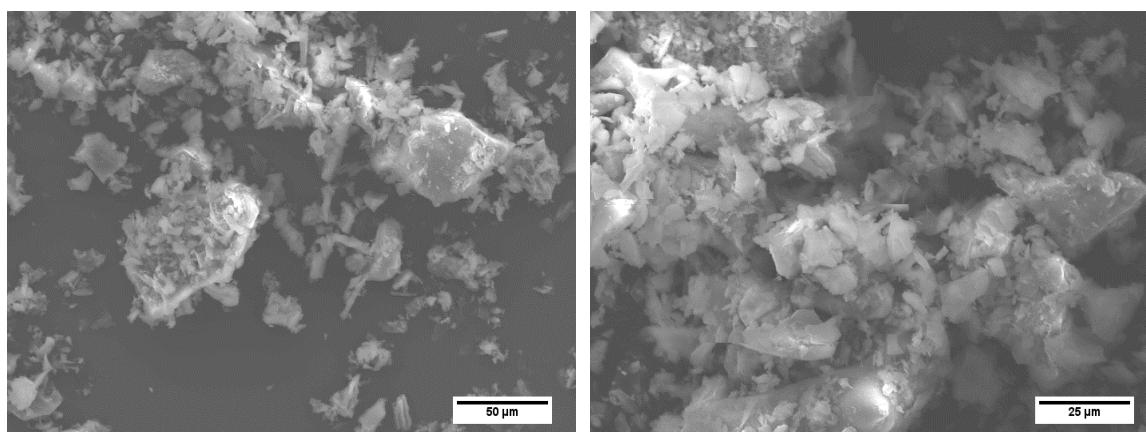


Figura 111 Immagini SEM a elettroni secondari cenere di lolla granulometria serie I, 25KV spot 5.5.

Il campione a granulometria II mostra al SEM particelle maggiormente omogenee dal punto di vista granulometrico, con dimensioni da 1 μm 30 μm . Anche in questo caso la morfologia delle particelle è spigolosa ed irregolare (figura 112).

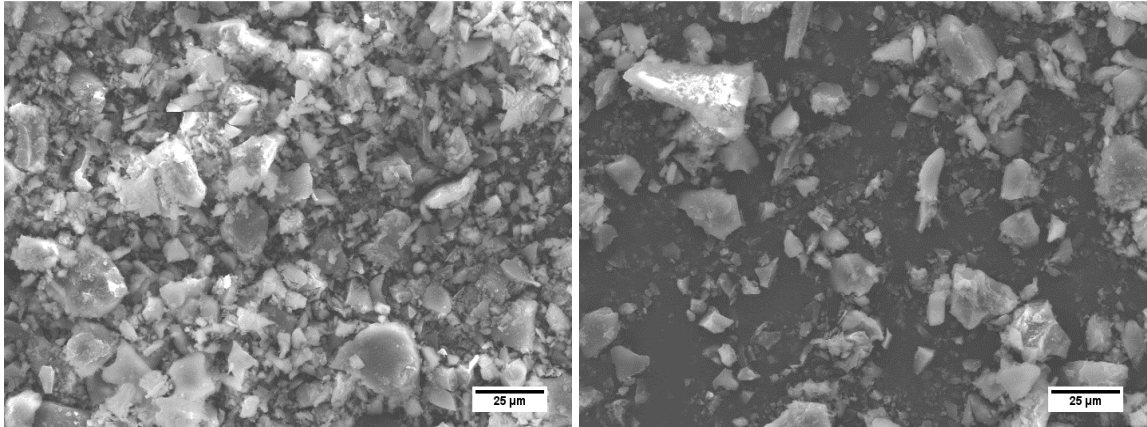


Figura 112 Immagini SEM a elettroni secondari cenere di lolla granulometria I, 25KV spot 5.5.

A2.3.2 Caratterizzazione dei compositi reticolati con DETA

I campioni di epossidica reticolata sia con l'induritore DETA che J1900 e caricati con cenere di lolla di riso, sono caratterizzati da una forte colorazione nera. In figura 113, a titolo d'esempio, si mostrano i campioni di composito a matrice epossidica con DETA e caricati con cenere di lolla di riso. Si osserva facilmente che l'inserimento della cenere di lolla all'interno della matrice epossidica comporta un'importante variazione di colore, anche a basse concentrazioni di filler.



Figura 113 Campioni R0, R1_I ed R40_I

Dopo la completa reticolazione, i campioni sono stati analizzati in DSC per osservare, in seconda scansione, la temperatura di transizione vetrosa T_g . In tabella 42 vengono riportati i dati relativi, dai quali si apprende che con l'aumentare della concentrazione di filler non è osservabile un trend di aumento o diminuzione della T_g . Si deve però sottolineare che con l'aggiunta di 5phr di lolla per la serie I e II si osserva un incremento dei valori di T_g sino alla concentrazione di 15phr, per entrambe. Queste osservazioni sono da collegare al fatto che ad una certa concentrazione di filler l'interazione tra carica e matrice è massima con il conseguente innalzamento dei valori di T_g . Aumentando ancora la concentrazione di riempitivo non sono osservate ulteriori accrescimenti ma anzi i valori della temperatura di transizione vetrosa diminuiscono, arrivando ad essere anche inferiori a quelli di R0 per i compositi caricati con 50phr di lolla. Tale diminuzione è da attribuire alla mancata interazione tra filler e matrice. Dal punto di vista teorico ci si attenderebbe che al diminuire della granulometria e con il conseguente aumento dell'area superficiale del filler, l'interazione tra matrice e carica sia migliorata. Una migliore interazione tra carica e matrice dovrebbe comportare un aumento delle T_g rispetto all'epossidica pura R0. Nei dati ottenuti non si osservano, invece, particolari differenze tra le due granulometrie in esame.

Tabella 42 Temperature di transizione vetrosa per i campioni preparati

Sigla	T _g (°C)	
	I serie	II serie
R0	119	119
R1	112	133
R3	89	86
R5	138	134
R15	137	125
R30	135	118
R40	114	119
R50	107	110

Dal punto di vista elettrico i campioni sono stati analizzati con un multimetro per verificarne la resistività. Nella tabella 43 si riportano i risultati ottenuti.

Tabella 43 Valori resistività per i compositi preparati

SIGLA	I serie Resistività (MΩ*cm)	II serie Resistività (MΩ*cm)
R0	$4.5 \pm 0.2 \cdot 10^{10}$	$4.5 \pm 0.2 \cdot 10^{10}$
R1	$5.4 \pm 0.5 \cdot 10^8$	$4.7 \pm 0.5 \cdot 10^9$
R3	$5.8 \pm 0.5 \cdot 10^8$	$1.1 \pm 0.1 \cdot 10^9$
R5	$4.4 \pm 0.3 \cdot 10^8$	$1.2 \pm 0.2 \cdot 10^9$
R15	$7.7 \pm 0.2 \cdot 10^8$	$6.5 \pm 0.5 \cdot 10^8$
R30	$1.2 \pm 0.3 \cdot 10^9$	$1.1 \pm 0.1 \cdot 10^9$
R40	$8.6 \pm 0.7 \cdot 10^8$	$4.2 \pm 0.2 \cdot 10^8$
R50	$4.0 \pm 0.1 \cdot 10^8$	$2 \pm 0.2 \cdot 10^8$

I campioni preparati risultano essere completamente isolanti solo con un leggero miglioramento delle caratteristiche elettriche della matrice senza filler. Tale aumento rimane comunque entro la variazione di un paio di ordini di grandezza rispetto alla resina non caricata R0.

I risultati ottenuti dalle indagini termiche (DSC) ed elettriche devono essere messi a confronto con le caratterizzazioni morfologiche eseguite al microscopio elettronico a scansione (SEM), tramite il quale si è verificato il tipo di interazione tra filler e matrice all'interfaccia. In figura 114 e 115 si mostra come la matrice di epossidica R0, priva di filler, appaia completamente omogenea sia dal punto di vista morfologico che composizionale.

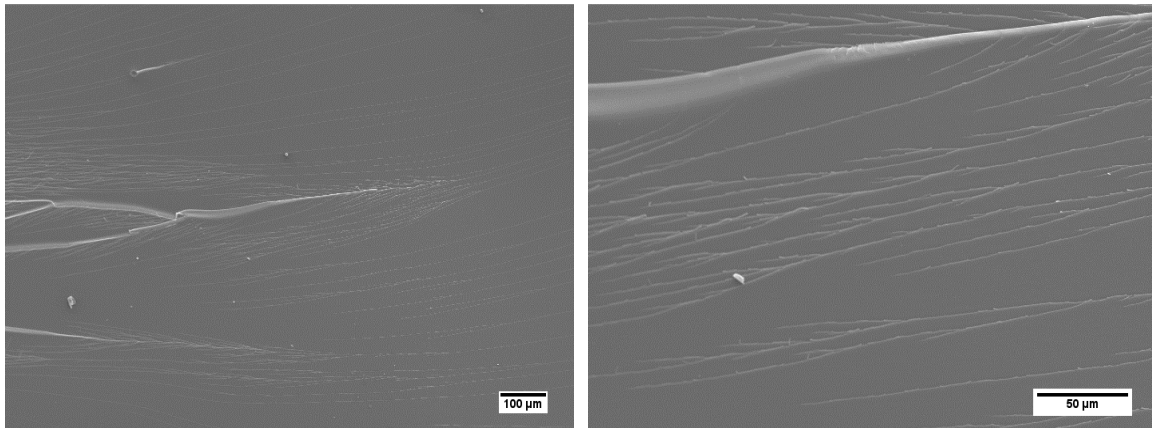


Figura 114 Immagine SEM elettroni secondari di R0, 15 kV spot 5.

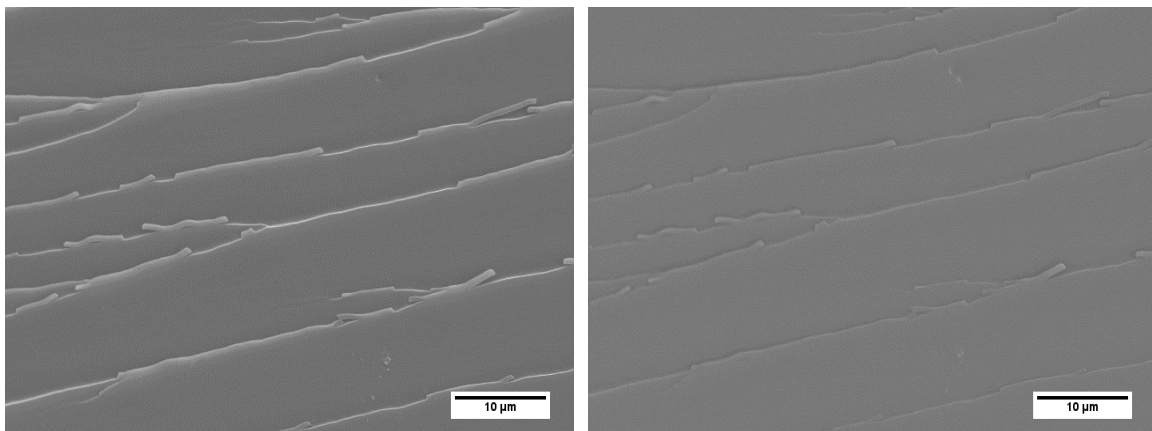


Figura 115 Immagine SEM elettroni secondari, 15 KV spot 5 ed Immagine a elettroni retrodiffusi di R0, 15 kV spot

Inserendo all'interno dell'epossidica la cenere di lolla, i campioni appaiono differenti. R3_I evidenzia all'analisi morfologica una distribuzione omogenea delle particelle all'interno della sezione della matrice, senza la formazione di zone di aggregazione (figura 116).

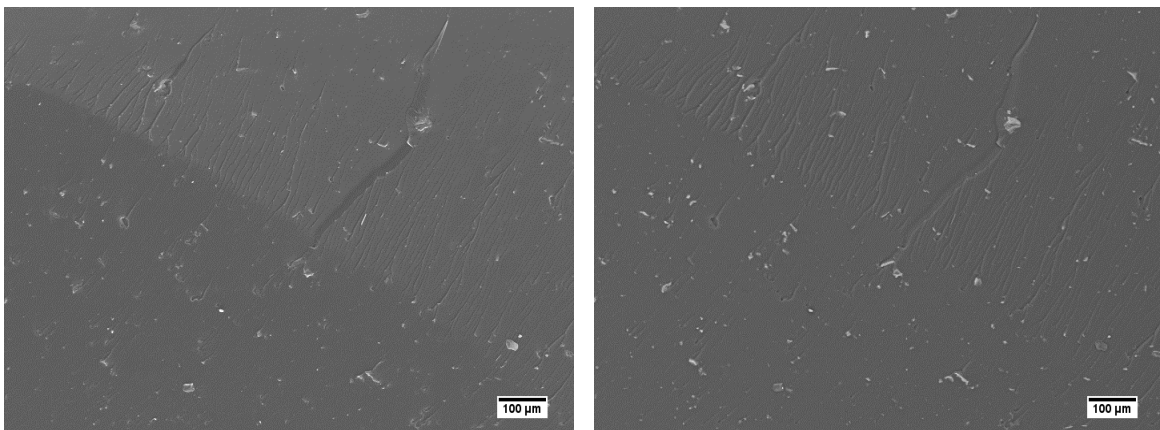


Figura 116 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5 del campione R3_I

In figura 117, si mostrano particolari delle zone di interfaccia nei quali non si osserva un'ottimale interazione. Infatti, la matrice si scalza e si frattura nelle zone limitrofe al filler,

durante l'operazione di sezionatura del materiale. Inoltre sono visibili zone di vuoti intorno alle particelle.

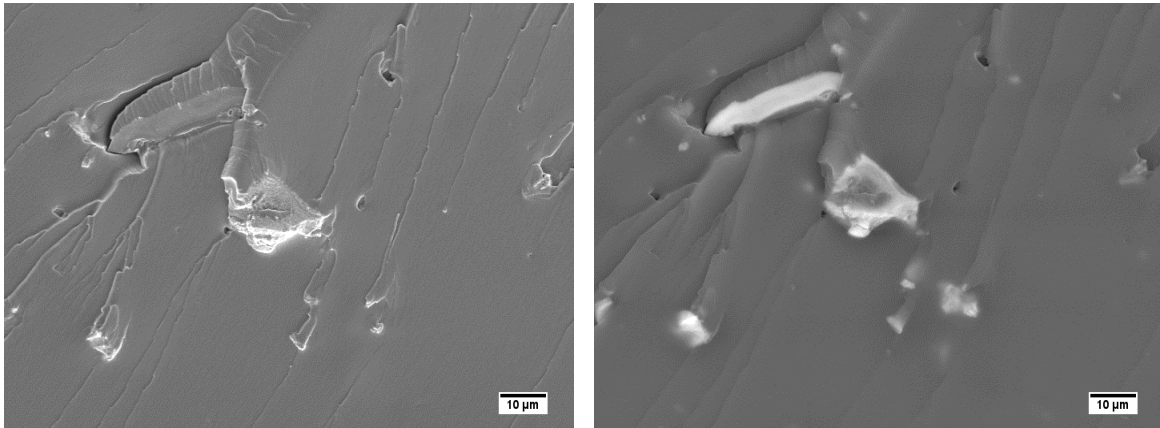


Figura 117 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 ed immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R3_I.

Aumentando la quantità di filler, campione R50_I, si osserva ancora una buona omogenea dispersione della cenere lungo tutto la sezione del campione ma, anche in questo caso, la matrice non è completamente ben adesa al riempitivo (figura 118).

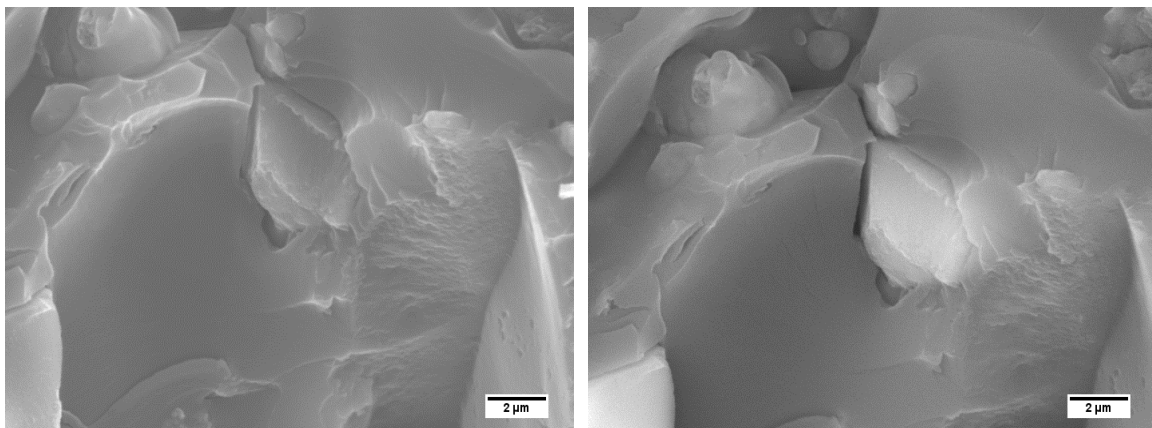


Figura 118 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R5_I.

Considerazioni analoghe possono essere fatto per il campione R50_II, nel quale però l'elevata quantità di filler presente comporta una morfologia della frattura molto irregolare (figura 119).

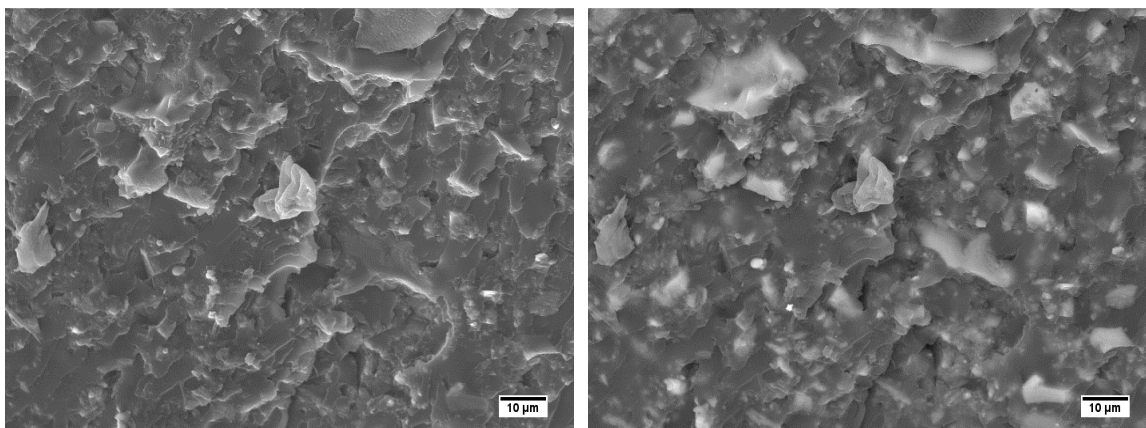


Figura 119 Immagine SEM elettroni secondari, 15 kV spot 5 e Immagine a elettroni retrodiffusi, 15 kV spot 5, del campione R5_II.

A2.3.3 Caratterizzazione dei compositi reticolati con J1900

I campioni di resina epossidica reticolata con J1900 e caricata con cenere di lolla macinata, sono stati caratterizzati con differenti metodi analitici.

Le analisi termiche in DSC non forniscono informazioni riguardo alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) ma sono osservabili picchi di cristallizzazione e di successiva fusione (circa 20°C) che con l'aumentare del contenuto di filler scompaiono. Questo è imputabile all'ammina che a certe temperature cristallizza e successivamente, riscaldando, fonde. L'aumentata quantità di filler inibisce tale fenomeno con la conseguente scomparsa dei picchi (figura 120).

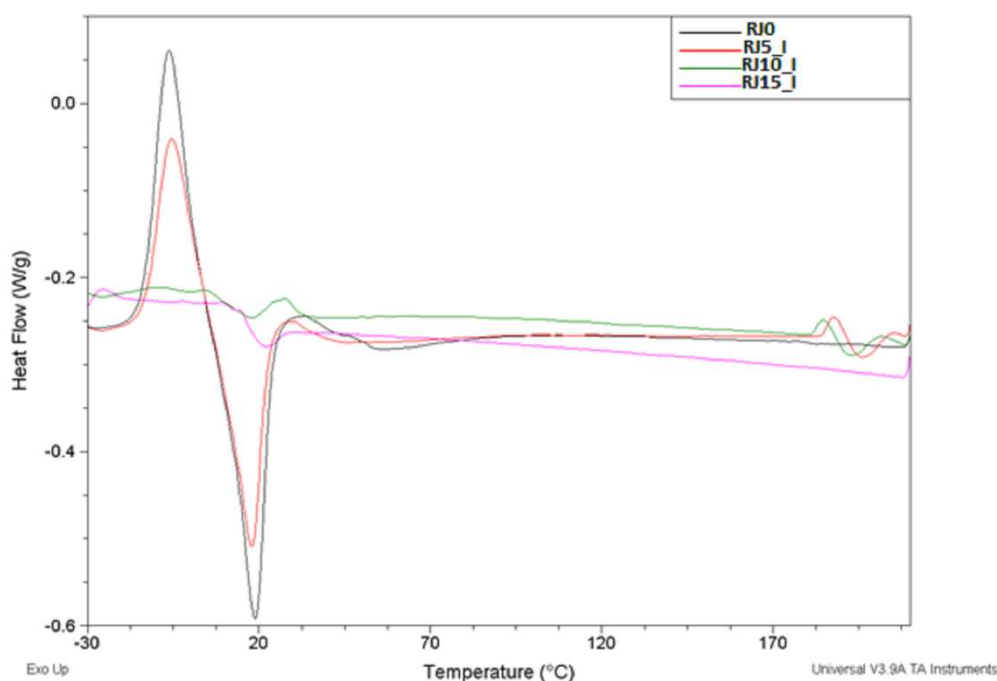


Figura 120 Misure DSC sui campioni di resina con cenere di lolla reticolati con J1900

Dal punto di vista elettrico è stata valutata la resistività di tali compositi. Nella tabella 44 si riportano i valori di resistività dei provini confrontati con il valore di resistività della resina tale e quale RJ0. I risultati ottenuti mettono in evidenza che i campioni preparati con lolla serie I hanno valori non molto distanti da quelli misurati per la resina tale e quale senza filler, RJ0. Per i campioni di composito con lolla serie II si evince che all'aumentare della concentrazione di filler la resistività diminuisce sino ad una concentrazione di lolla pari a circa 3phr (RJ3_II). Da questa concentrazione in poi i valori tendono a stabilizzarsi. La diminuzione di resistività, dunque, si ottiene già a basse concentrazioni di lolla ma i provini non presentano comunque una conducibilità elettrica tale da poterli definire semiconduttori. Rispetto ai provini preparati con la matrice DER332+DETA i valori di conducibilità sono nettamente maggiori. Questo è dovuto non all'aggiunta del filler ma alle caratteristiche intrinseche della matrice stessa.

Tabella 44 Valori di resistività (MΩ*cm) dei campioni di epossidica con lolla e relative deviazioni standard

SIGLA	Epoxy	Lolla pressata	I	II
	Valori espressi in MΩ*cm con relativa deviazione standard			
RJ0	527 ±38		-	-
RJ0.5	-		-	467±2
RJ1	-		-	340±11
RJ1.5	-		-	333±16
RJ2	-		-	219±10
RJ2.5	-		-	232±7
RJ3	-		-	180±10
RJ3.5	-		-	220±0.8
RJ4	-		-	181±0.9
RJ4.5	-		-	149±0.7
RJ5	-		667±11	183±14
RJ10	-		500±9	178±12
RJ15	-		559±17	193±9
L100*	-	17±0.6	-	-

*L100= Lolla non macinata pressata

I compositi sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico, eseguendo misure al SEM-EDS.

All'analisi morfologica il campione RJ0 mostra una superficie di frattura in cui la matrice è omogenea (figura 121).

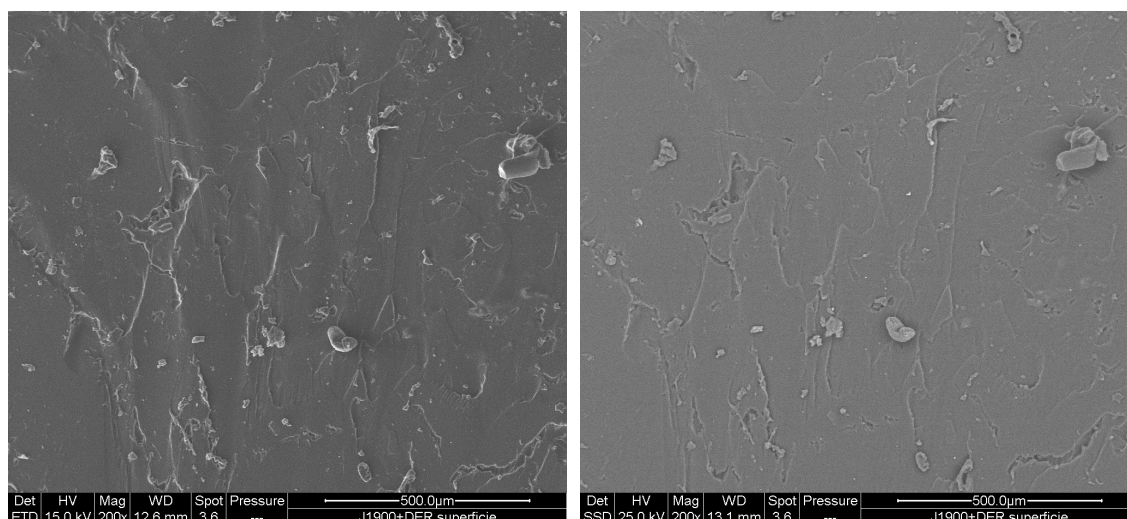


Figura 121 Immagini SEM a elettroni secondari e ad elettroni retrodiffusi, del campione RJ0.

Inserendo nella matrice 5phr (campione RJ5_II, figura 122 e 123) di cenere di lolla è possibile osservare nella matrice scura, aree chiare, con diametro di circa 5-20μm disperse omogeneamente lungo tutta la sezione. Eseguendo le misure EDS si verifica che in tali aree più chiare è molto concentrato il silicio, elemento caratterizzante le polveri di lolla. L'interazione

tra matrice e filler all'interfaccia, sembra essere buona. Infatti, le particelle sono ben inglobate e bagnate dalla matrice che rimane adesa ad esse anche dopo la fratturazione del composito.

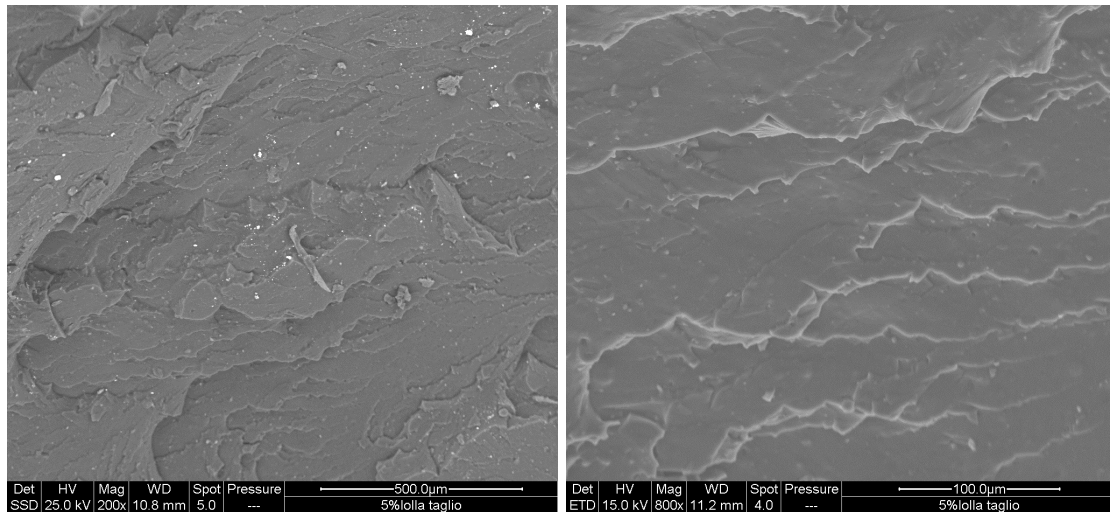


Figura 122 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e retrodiffusi del campione RJ5_II taglio.

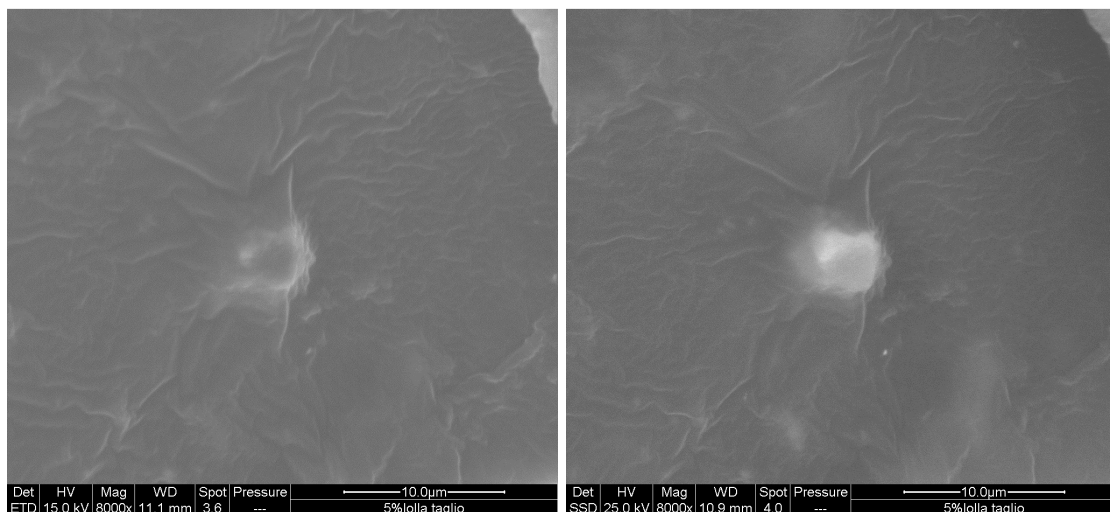


Figura 123 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e a elettroni retrodiffusi 25kV, del campione RJ5_II.

Aumentando a 10phr la quantità di carica (campione RJ10_II, figura 124) è ancora osservabile l'ottimale dispersione del filler. Anche in questo caso le particelle sono ben adese e completamente ricoperte dal materiale epossidico. Esse sono ben visibili nelle immagini ad elettroni retrodiffusi nelle quali appaiono di colore chiaro.

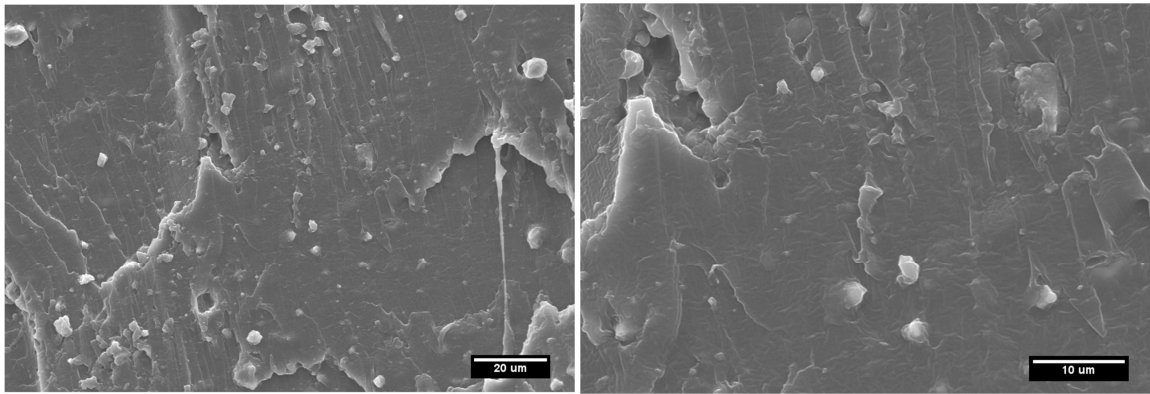


Figura 124 Immagini SEM a elettroni secondari 15kV del campione RJ10_II.

Analogamente ai campioni 5 e 10phr (figura 125), il composito con 15phr di lolla mostra una matrice nella quale vi è una omogenea dispersione delle particelle. Esse non tendono ad agglomerarsi o a depositarsi sul fondo del campione ma rimangono bene distribuite lungo tutto lo spessore della sezione. Anche in questo caso la buona aderenza della matrice al filler è verificata.

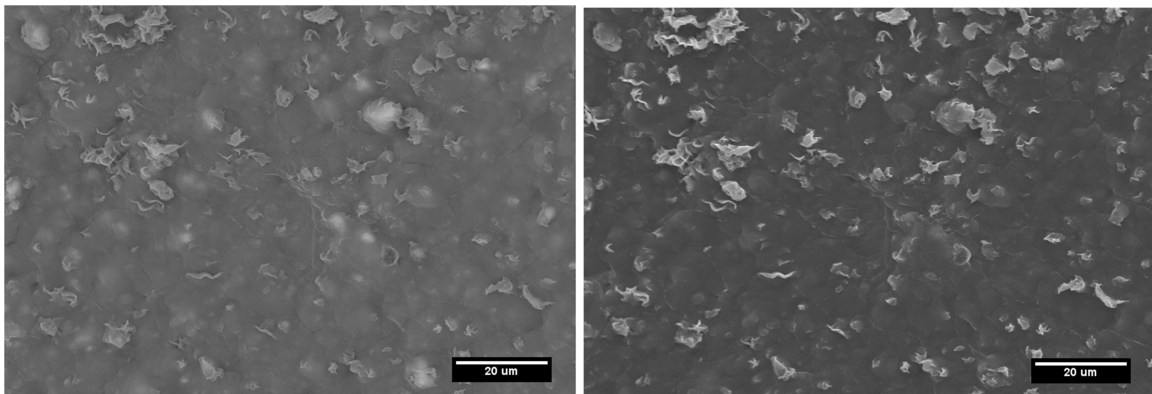


Figura 125 Immagine SEM a elettroni secondari 15kV e a elettroni retrodiffusi 25kV, del campione RJ15_II.

A2.4 Conclusioni

Sono stati preparati materiali compositi a base di resina epossidica DER332 reticolata con DETA e la poliammina J1900. La matrice viene additivata con cenere di lolla di riso a diverse granulometrie ed in differenti percentuali. I campioni così preparati vengono caratterizzati con varie tecniche analitiche. I compositi preparati con DETA, analizzati con calorimetria a scansione differenziale (DSC) mettono in evidenza che non è osservabile un trend nella variazione di T_g né rispetto alla differente granulometria né rispetto alla variazione della concentrazione di filler, ma che in corrispondenza della concentrazione di 5phr, per entrambe le serie è registrabile un aumento nei valori di T_g rispetto al campione non caricato. Questa concentrazione di riempitivo è la concentrazione ottimale per una adeguata interazione tra filler e matrice. Dal punto di vista elettrico non si osserva un buon incremento delle caratteristiche di conducibilità dei materiali che rimangono quindi completamente isolanti, anche se un incremento di un ordine di grandezza dei valori di conducibilità dei provini caricati è osservato rispetto alla resina tale e quale R0. Dal punto di vista morfologico i compositi ottenuti sono caratterizzati da una buona dispersione del filler all'interno della matrice, non sono infatti osservate agglomerazioni o depositi preferenziali. In tutti i campioni presi in esame è invece evidente una non ottimale adesione tra filler e matrice, per entrambe le granulometrie utilizzate. Infatti sono evidenti interstizi e vuoti intorno ai granelli di filler con la conseguente fessurazione della matrice nelle zone limitrofe ai grani di riempitivo.

I dati ottenuti sui materiali preparati fanno ritenere che non vi sia una buona interazione tra matrice e riempitivo. Le scarse caratteristiche elettriche dei materiali ottenuti e il mancato significativo miglioramento delle stesse con l'aumentare della concentrazione di riempitivo sostengono l'ipotesi prima descritta. Molto simili sono le considerazioni per i compositi nei quali è stata utilizzata la J1900 come induritore. Infatti, anche se dalle indagini SEM si osserva una buona adesione tra matrice e carica le misure di resistività non mostrano una significativa diminuzione di tali valori con l'aumentare del contenuto di filler.

Da letteratura si apprende che le problematiche legate alla manifattura di compositi organici-inorganici contenenti silice e quindi anche con cenere di lolla di riso, sono legate alla differente idrofilia di filler e matrice polimerica. Infatti, le particelle di silice sono notevolmente idrofile a causa dei gruppi idrossilici -OH presenti in superficie, di contro le matrici epossidiche sono fortemente idrofobe. Questo può procurare una debole interazione tra filler e matrice con la conseguente diminuzione delle caratteristiche sia meccaniche che elettriche dei materiali compositi.

A2.5 Bibliografia

- [1] S. CHANDRASEKHAR, K. G. SATYANARAYANA, P. N. PRAMADA, P. RAGHAVAN, T. N. GUPTA; Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview; JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 38 (2003) 3159 – 3168;
- [2] Byung-Dae Park, Seung Gon Wi, Kwang Ho Lee, Adya P. Singh, Tae-Ho Yoon, Yoon Soo Kim; Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques; Biomass and Bioenergy Volume 25, Issue 3, September 2003, Pages 319-327;
- [3] Moayad N. Al-Khalaf, Hana A. Yousif; Use of rice husk ash in concrete; International Journal of Cement Composites and Lightweight; Concrete Volume 6, Issue 4, November 1984, Pages 241-248;
- [4] Muhammad Shoaib Ismail, A.M. Waliuddin; Effect of rice husk ash on high strength concrete; Construction and Building Materials Volume 10, Issue 7, October 1996, Pages 521-526;
- [5] D.D. Bui, J. Hu, P. Stroeven; Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete; Cement and Concrete Composites Volume 27, Issue 3, March 2005, Pages 357-366;
- [6] Jose James, M. Subba Rao; Reactivity of rice husk ash; Cement and Concrete Research Volume 16, Issue 3, May 1986, Pages 296-302;
- [7] Deeptangshu S. Chaudhary, Margaret C. Jollands, Ferenc Cser; Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites?; Advances in Polymer Technology Volume 23, Issue 2, pages 147–155, Summer 2004;
- [8] Z.A.M. Ishak, A.A. Bakar; An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR); European Polymer Journal Volume 31, Issue 3, March 1995, Pages 259-269;
- [9] D. García, J. López, R. Balart, R.A. Ruseckaite, P.M. Stefani; Composites based on sintering rice husk–waste tire rubber mixtures; Materials & Design Volume 28, Issue 7, 2007, Pages 2234-2238;
- [10] M.Y.A. Fuad, Z. Ismail, Z.A.M. Ishak, A.K.M. Omar; Application of rice husk ash as fillers in polypropylene: Effect of titanate, zirconate and silane coupling agents; European Polymer Journal, Volume 31, Issue 9, September 1995, Pages 885-893;
- [11] P. M. Stefani, V. Cyras, A. Tejeira Barchi, A. Vazquez; Mechanical properties and thermal stability of rice husk ash filled epoxy foams; Journal of Applied Polymer Science Volume 99, Issue 6, pages 2957–2965, 15 March 2006;
- [12] Z. A. Mohd. Ishak, B. N. Yow, B. L. Ng, H. P. S. A. Khalil, H. D. Rozman; Hygrothermal aging and tensile behavior of injection-molded rice husk-filled polypropylene composites; Journal of Applied Polymer Science, Volume 81, Issue 3, pages 742–753, 18 July 2001;
- [13] H. M. Da Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, C. R. G. Furtado; Mechanical and dynamic mechanical properties of rice husk ash–filled natural rubber compounds; Journal of Applied Polymer Science, Volume 83, Issue 11, pages 2331–2346, 14 March 2002;