

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

INDIRIZZO IN SCIENZE CHIMICHE

XXIV CICLO



***PRODUZIONE DI DISPERSIONI DI GRAFENE AD ELEVATA
CONCENTRAZIONE E LORO UTILIZZO PER LA SINTESI DI
NANOCOMPOSITI POLIMERICI***

TESI DEL DR DANIELE NUVOLI

TUTOR: PROF. ALBERTO MARIANI

COORDINATORE: PROF. GIUSEPPE B. SUFFRITTI

A.A. 2010/2011

INDICE

ACRONIMI	1
INTRODUZIONE	4
CAPITOLO I – IL GRAFENE	7
I.1 I MATERIALI CARBONIOSI	7
I.2 IL GRAFENE	8
I.3 PROPRIETÀ DEL GRAFENE	11
I.4 APPLICAZIONI	14
I.5 METODI DI PRODUZIONE DEL GRAFENE	17
I.5.1 GRAFENE DA OSSIDO DI GRAFITE	19
I.5.2 GRAFENE DA ALTRI DERIVATI DELLA GRAFITE	20
I.5.3 GRAFENE DIRETTAMENTE DA GRAFITE	20
I.6 CARATTERIZZAZIONE DEL GRAFENE	21
I.7 NANORIBBON DI GRAFENE	25
BIBLIOGRAFIA	27
CAPITOLO II - MATERIALI NANOCOMPOSITI POLIMERICI	33
II.1 COMPOSITI E NANOCOMPOSITI	33
II.2 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE ZERODIMENSIONALI	36
II.2.1 POSS	36
II.2.2 METALLI	38
II.3 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE MONODIMENSIONALI	40
II.3.1 NANOTUBI DI CARBONIO	40
II.4 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE BIDIMENSIONALI	42
II.4.1 SILICATI LAMELLARI	42

II.4.1.1 <i>Polymer Layered Silicate Nanocomposite</i>	44
II.4.1.2 Preparazione Dei PLSN	45
II.4.1.3 Classificazione E Morfologia Dei PLSN	46
II.4.2 GRAFENE	48
II.4.2.1 Classi Di Nanocompositi Polimerici Contenenti Grafene	50
BIBLIOGRAFIA	54
CAPITOLO III – LA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE	59
III.1 INTRODUZIONE	59
III.2 PARAMETRI DI MAGGIORE INTERESSE NELLA FP	61
III.3 MECCANISMI E CINETICA DI POLIMERIZZAZIONE	63
III.4 STATO DELL'ARTE	64
III.5 CLASSIFICAZIONE DEI MONOMERI USATI IN FP	65
III.6 CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA FP	67
BIBLIOGRAFIA	68
CAPITOLO IV – GLI IDROGEL	71
IV.1 CLASSIFICAZIONE DEGLI IDROGEL	71
IV.2 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO	73
IV.2 IDROGEL TERMOSENSIBILI	75
IV.2.1 IDROGEL DI POLI(NIPAAm)	77
IV.2.2 ALTRI IDROGEL TERMOSENSIBILI	79
IV.3 IDROGEL pH-SENSIBILI	79
IV.4 IDROGEL SUPERASSORBENTI	81
IV.5 IDROGEL NANOCOMPOSITI	83
IV.5.1 IDROGEL POLIMERO/SILICATO	84
IV.5.2 IDROGEL POLIMERO/METALLO	85
IV.5.3 IDROGEL CON NANOPARTICELLE MAGNETICHE	86

BIBLIOGRAFIA	86
CAPITOLO V – I LIQUIDI IONICI	91
V.1 INTRODUZIONE	91
V.2 SINTESI	91
V.3 PROPRIETÀ	94
V.4 APPLICAZIONI	97
BIBLIOGRAFIA	98
CAPITOLO VI- PARTE SPERIMENTALE	100
VI.1 LIQUIDI IONICI COME NUOVA CLASSE DI INIZIATORI RADICALICI E LORO UTILIZZO NELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE	100
VI.2 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOLIAZIONE DELLA GRAFITE IN UN LIQUIDO IONICO	103
VI.3 DISPERSIONI DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOLIAZIONE DELLA GRAFITE IN ORGANOSILANI	106
VI.4 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO CONTENENTI GRAFITE PARZIALMENTE ESFOLIATA	108
VI.5 SINTESI DI IDROGEL NANOCOMPOSITI DI POLI(N- ISOPROPILACRILAMMIDE) CONTENENTI GRAFENE, OTTENUTI ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE	111
VI.6 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER SUA DISPERSIONE IN UN ACRILATO, E SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL NANOCOMPOSITO RISULTANTE	114
VI.7 IDROGEL NANOCOMPOSITI DI N-VINILPIRROLIDONE E SUOI COPOLIMERI CON IDROSSIETILMETACRILATO (LAVORO IN CORSO DI SVOLGIMENTO)	117
BIBLIOGRAFIA	120
CAPITOLO VII - RISULTATI E DISCUSSIONE	121
VII.1 LIQUIDI IONICI COME NUOVA CLASSE DI INIZIATORI RADICALICI E LORO UTILIZZO NELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE	121
VII.2 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOLIAZIONE DELLA GRAFITE IN UN LIQUIDO IONICO	130

VII.3 DISPERSIONI DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOLIAZIONE DELLA GRAFITE IN ORGANOSILANI	136
VII.4 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO CONTENENTI GRAFITE PARZIALMENTE ESFOIATA	140
VI.5 SINTESI DI IDROGEL NANOCOMPOSITI DI POLI(N-ISOPROPILACRILAMMIDE) CONTENENTI GRAFENE, OTTENUTI ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE	149
VII.6 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER SUA DISPERSIONE IN UN ACRILATO, E SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL NANOCOMPOSITO RISULTANTE	158
VII.7 IDROGEL NANOCOMPOSITI DI N-VINILPIRROLIDONE E SUOI COPOLIMERI CON IDROSSIETILMETACRILATO (LAVORO IN CORSO DI SVOLGIMENTO)	165
BIBLIOGRAFIA	175
CONCLUSIONI	177

ACRONIMI

AAc	acido acrilico
AAm	acrilammide
AFM	microscopio a forza a tomica
AIBN	2,2'-azobisisobutirronitrile
APS	persolfato d'Aliquat
BMIM	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazolio
BPO	benzoin perossido
CEC	capacità di scambio cationico
CMG	grafene modificato chimicamente
CVD	deposizione chimica da vapore
DCDP	diciclopentadiene
DEAAm	<i>N,N'</i> -dietilacrilammide
DEGDMA	dietilenglicoldimetacrilato
DMSO	dimetilsolfossido
DMTA	analisi termica dinamomeccanica
DSC	calorimetria a scansione differenziale
EG	grafite espansa
EMIM	1-etil-3-metilimidazolio
E-SEM	microscopio elettronico ambientale a scansione
FE-SEM	microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo
FGS	ossido di grafite funzionalizzato
FP	polimerizzazione frontale
GNR	<i>nanoribbon</i> di grafene
GO	ossido di grafite/grafene
GPTMS	3-glicidossipropiltrimetossisilano

HDPE	polietilene ad alta densità
HEMA	idrossietilmetacrilato
HMIH	1-esil-3-metilimidazolio esafluorofosfato
HR-TEM	microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione
IPN	reticolo polimerico interpenetrato
ITO	ossido di titanio-indio
LCST	temperatura di soluzione critica inferiore
LI	liquido ionico
MMA	metilmetacrilato
MVE	metilvinil etero
MWNT	nanotubo a parete multipla
NIPAAm	<i>N</i> -isopropilacrilammide
NVCL	<i>N</i> -vinilcaprolattame
NVP	<i>N</i> -vinilpirrolidone
PAN	poliacrilonitrile
PC	policarbonato
PEO	poli(etilene ossido)
PET	polietilentereftalato
PhTES	feniltrietossisilano
PLSN	nanocomposito polimero/silicato lamellare
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>
PS	polistirene
PVA	poli(vinil alcol)
PVDF	poli(vinilidene fluoruro)
QED	quanto-elettrodinamica
QHE	<i>Quantum Hall Effect</i>
SAP	polimero superassorbente

SP	reazioni spontanee contemporanee
SWNT	nanotubo a parete singola
TBPPS	tetrabuttilfosfonio persolfato
TEGDA	tetraetilglicoldiacrilato
TEM	microscopio elettronico a trasmissione
TETDPPS	triesiltetradecilfosfonio persolfato
T_g	temperatura di transizione vetrosa
TGA	analisi termogravimetrica
TGDMA	trietilenglicoldimetacrilato
T_{max}	temperatura massima del fronte
TPU	poliuretano termoplastico
UCST	temperatura critica di soluzione superiore
V_f	velocità del fronte
XRD	diffrazione di raggi X

INTRODUZIONE

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è stato quello di produrre grafene mediante un metodo semplice ed efficace, e di sintetizzare e caratterizzare materiali polimerici nanocompositi contenenti questa nanocarica. In particolare, il grafene è stato prodotto ad elevata concentrazione attraverso il miglioramento di tecniche presenti in letteratura, utilizzando sia mezzi solventi inerti che composti reattivi in grado di polimerizzare. Alcune delle dispersioni sintetizzate sono state utilizzate per la produzione di nanocompositi, sia applicando metodi di polimerizzazione classica, sia attraverso l'uso della polimerizzazione frontale (FP) e di nuovi iniziatori radicalici.

Il grafene è un materiale bidimensionale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e strettamente impaccati in una struttura a nido d'ape. Ogni elettrone appartenente all'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione viene messo in condivisione con gli altri atomi ed entra a far parte di una banda π semi-piena che rende il grafene un semiconduttore *zero-gap*.

L'ottenimento del grafene è abbastanza recente (risale al 2004): sebbene fosse noto in quanto costituente dei piani della grafite, si pensava che fosse impossibile isolarlo poiché ritenuto termodinamicamente instabile. L'importanza di tale risultato è testimoniata dall'attribuzione del Premio Nobel per la Fisica nel 2010 e dall'esplosione del numero di pubblicazioni su questo argomento negli ultimi anni.

Le proprietà elettriche, termiche, meccaniche e ottiche del grafene sono eccezionali e si riflettono nella vasta gamma di potenziali applicazioni a cui questo nanomateriale può essere destinato. Queste vanno dall'elettronica (*transistor*, circuiti integrati, processori, LED) all'ottica (*display*, *touchscreen*), alle energie rinnovabili (componenti per celle fotovoltaiche ed immagazzinamento di idrogeno), alla sensoristica, alle applicazioni biomediche, all'ingegneria dei materiali (materiali nanocompositi). In particolare, quest'ultima applicazione è tra quelle meno investigate, come testimoniato da un numero relativamente basso di articoli scientifici, probabilmente anche perché la maggior parte dei metodi sviluppati per la produzione del grafene non è adatta per tale utilizzo. La tecnica più diffusa per l'ottenimento dei nanocompositi è piuttosto complicata ed il grafene che si ottiene contiene molti difetti ed eteroatomi che ne peggiorano le proprietà. In questo lavoro si è cercato di mettere a punto un metodo semplice di ottenimento di questa nanoparticella basato sulla sonicazione della grafite, senza modificazioni chimiche e mediante l'utilizzo di mezzi disperdenti adatti alla produzione dei polimeri nanocompositi. In particolare, sono stati utilizzati liquidi ionici (vedi paragrafo VII.2), *N*-metilpirrolidone (vedi paragrafo VII.5) e dimetilsolfossido (vedi paragrafo VII.4) come mezzi disperdenti non reattivi, e organosilani (vedi paragrafo VII.3), diacrilati (vedi paragrafo VII.6) e *N*-

vinilpirrolidone (vedi paragrafo VII.7) come mezzi disperdenti e reattivi; gli ultimi due menzionati sono stati direttamente impiegati per la sintesi di nanocompositi, con una strategia mai riportata prima in letteratura. Le proprietà, le applicazioni ed i metodi di produzione del grafene sono ampiamente discussi nel capitolo I.

La sintesi dei polimeri, laddove è stato possibile, è stata effettuata mediante FP. La Polimerizzazione Frontale è una tecnica di sintesi macromolecolare che sfrutta il calore generato dalla reazione stessa per la formazione di un fronte caldo di polimerizzazione che si autosostiene e si propaga da un estremo all'altro del reattore, convertendo così il monomero in polimero. I vantaggi di questa tecnica sono numerosi: i costi sono molto limitati perché la fonte esterna di energia è necessaria solo per la formazione del fronte, le conversioni sono generalmente elevate e i tempi di reazione sono molto più brevi rispetto ai tradizionali metodi di polimerizzazione (generalmente pochi minuti anziché ore); inoltre, le proprietà termiche e meccaniche dei materiali ottenuti sono confrontabili, se non migliori, di quelle dei materiali preparati coi metodi di polimerizzazione tradizionali. La FP è discussa in maniera approfondita nel capitolo III.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati anche i liquidi ionici, i quali sono dei sali che hanno la caratteristica di essere liquidi a temperatura ambiente. Come descritto nel capitolo V, questi composti sono particolarmente versatili, possono essere modificati facilmente a seconda delle caratteristiche desiderate, hanno bassa tossicità e volatilità ed elevata resistenza termica. Grazie alle loro proprietà sono stati impiegati sia come mezzi disperdenti del grafene (vedi paragrafo VII.2) sia come iniziatori per la polimerizzazione frontale (vedi paragrafo VII.1), con risultati particolarmente vantaggiosi. Nel primo caso è stato utilizzato un liquido ionico a base di imidazolio, ed è stata sfruttata l'interazione che si crea tra questo gruppo e la banda π del grafene per l'esfoliazione della grafite. Nel secondo caso sono stati sintetizzati dei persolfati di fosfonio con caratteristiche ottimali per l'utilizzo come iniziatori radicalici, quali elevata stabilità termica e assenza di prodotti gassosi di decomposizione, e sono stati utilizzati per la sintesi di una buona parte dei nanocompositi prodotti.

Il grafene è stato introdotto all'interno delle matrici polimeriche, così da ottenere un generale beneficio sulle proprietà dei materiali polimerici risultanti: l'introduzione di una nanocarica all'interno della matrice polimerica dà origine a una forte interazione tra le due componenti, che porta ad un miglioramento delle proprietà meccaniche, termiche e di barriera del materiale. Nel capitolo II vengono descritte le nanocariche più utilizzate, i metodi di produzione, le proprietà, e le principali applicazioni dei nanocompositi. Una vasta sezione è inoltre dedicata ai nanocompositi polimerici con grafene.

La maggior parte dei materiali polimerici sintetizzati in questo lavoro appartiene alla classe degli idrogel. Questi sono dei polimeri reticolati che si rigonfiano in mezzi acquosi o in fluidi biologici senza dissolversi, che possiedono una struttura tridimensionale nella quale le catene polimeriche sono legate chimicamente o fisicamente le une alle altre e sono parzialmente solvate. Tale classe di polimeri ha suscitato un grande interesse soprattutto nel campo biomedico, grazie all'alto contenuto d'acqua, alla buona compatibilità e alle capacità di risposta allo stimolo possedute da alcuni di essi. Quest'ultima caratteristica è dovuta alla capacità degli idrogel di variare il contenuto di acqua (e quindi il peso ed il volume) in risposta a stimoli esterni: cambiamenti di temperatura, pH, solvente, forza ionica, campi elettrici o magnetici, illuminazione, ecc. La classificazione, le proprietà e le applicazioni degli idrogel sono descritte nel capitolo IV.

Per questo lavoro sono stati sintetizzati idrogel nanocompositi di poli(NIPAAm) termosensibili (vedi paragrafi VII.4 e VII.5) ed idrogel di poli(NVP-co-HEMA) pH-sensibili (vedi paragrafo VII.7), entrambi contenenti grafene. Negli idrogel, oltre alle proprietà normalmente investigate (meccaniche e termiche) è stata studiata l'influenza della nanocarica sulle proprietà di rigonfiamento e sulla risposta allo stimolo.

Nel capitolo VI vengono descritte le procedure sperimentali e di caratterizzazione di tutti i composti sintetizzati, mentre nel capitolo VII sono descritti e discussi i risultati ottenuti. Infine nell'ultima parte sono elencate le conclusioni generali del lavoro svolto.

CAPITOLO I

IL GRAFENE

I.1 I MATERIALI CARBONIOSI

Il carbonio è uno degli elementi più conosciuti, studiati e comuni: i suoi composti sono una componente vitale di tutti i sistemi viventi e sono alla base della chimica organica, costituiscono inoltre una delle principali fonti energetiche della Terra e la base per la produzione di materie plastiche. Esso esiste puro in natura principalmente in due forme allotropiche (Fig. I.1):

- la grafite (Fig. I.1a) è la forma più comune; essa è costituita da una serie di fogli di atomi di carbonio con struttura esagonale impilati uno sull'altro, e tenuti assieme da forze di van der Waals. Questo materiale ha acquistato notorietà con l'invenzione della matita nel 1564, e la sua utilità nella scrittura si deve alla capacità degli strati di carbonio di sfaldarsi e depositarsi sul foglio;
- il diamante (Fig. I.1b) è la forma più rara e preziosa; esso è costituito da un reticolo cristallino di atomi di carbonio disposti secondo una struttura tetraedrica;

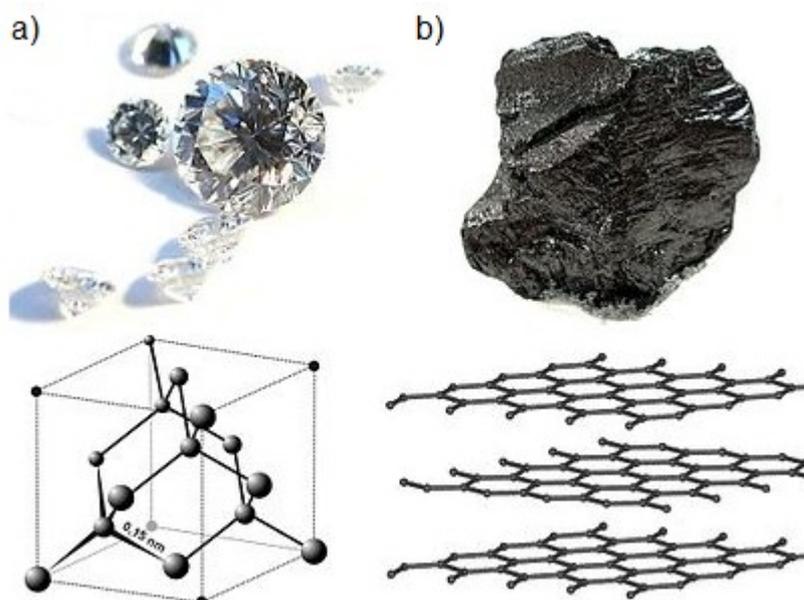


Figura I.1. Immagini del diamante (a) e della grafite (b) e della relativa struttura cristallina.

Oltre a queste esistono altre tre forme allotropiche meno comuni, il fullerene, i nanotubi ed il grafene:

- fullerene: è un oggetto zerodimensionale e possiede una struttura sferica. Il più comune, il C60 (Fig. I.2a), è costituito da 60 atomi di carbonio che formano 20 esagoni e 12 pentagoni, disposti in modo tale da formare una sfera. Il primo fullerene è stato ottenuto nel 1985 da Curl e Smalley, che ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1996;¹
- Nanotubi di carbonio: sono oggetti monodimensionali sintetizzati nel 1991;² hanno forma cilindrica e sono costituiti da un corpo a struttura esagonale come la grafite e da estremità arrotondate come i fullereni. Possono essere distinti in due categorie:
 - ✓ nanotubo a parete singola o SWCNT (*Single-Walled Carbon NanoTube*): costituito da un singolo foglio grafiteico avvolto su sé stesso (Fig. I.2b);
 - ✓ nanotubo a parete multipla o MWCNT (*Multi-Walled Carbon NanoTube*): formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro;

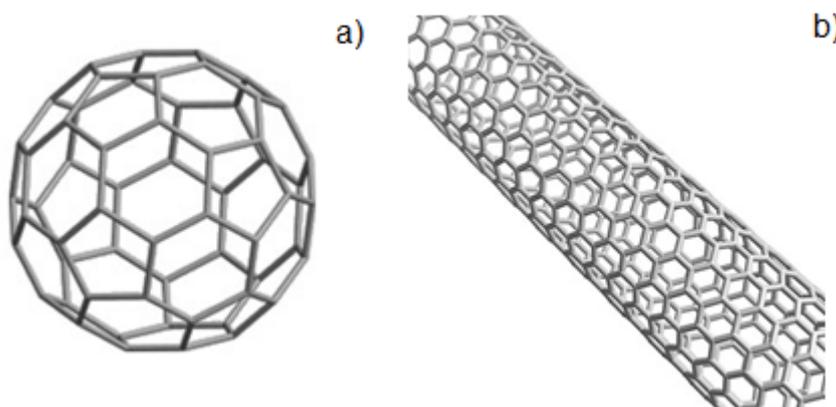


Figura I.2. Struttura di un fullerene C60 (a) e di un SWCNT (b).

I.2 IL GRAFENE

Il grafene (Fig. I.3) è un materiale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio (ha cioè uno spessore equivalente alle dimensioni di un solo atomo), tutti ibridizzati sp^2 , legati da forti legami σ e disposti quindi in modo tale da formare esagoni con angoli di 120° , con una distanza tra gli atomi pari a 0.142 nm. La struttura cristallina che ne consegue è molto simile alle celle degli alveari,³ e può essere vista come una serie “infinita” di anelli benzenici condensati. Esso è il primo vero esempio di materiale cristallino bidimensionale; tale bidimensionalità viene mantenuta fino a un massimo di 10 strati, sebbene le proprietà cambino a seconda del loro numero;⁴ in particolare i cambiamenti

maggiori si osservano passando da uno a due a tre strati, mentre tra tre e dieci le proprietà sono abbastanza simili.³ Per strati superiori a dieci il materiale viene invece considerato come sottile strato di grafite.

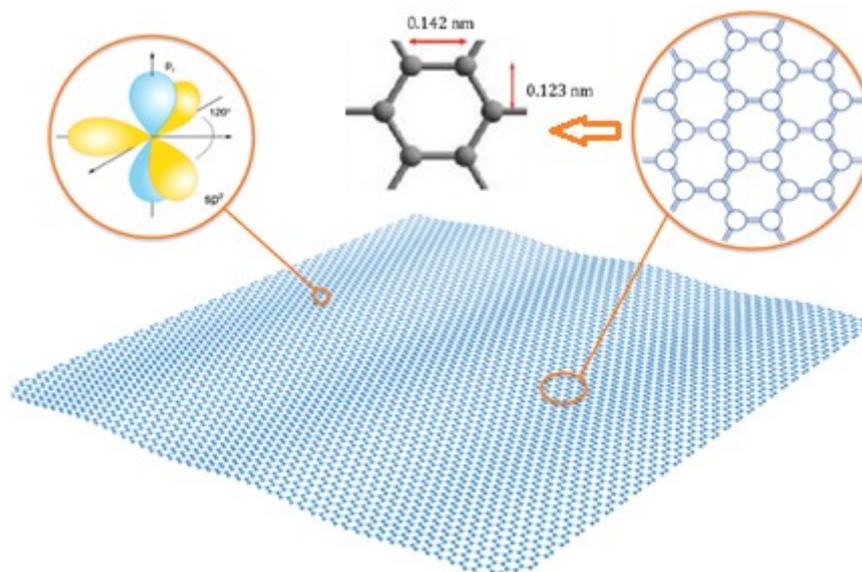


Figura I.3. Struttura del grafene.

Ogni elettrone appartenente all'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione sp^2 viene messo in condivisione con gli altri atomi e fa parte di una banda π semipiena, il grafene è perciò un materiale semiconduttore *zero-gap*.

Sebbene la struttura del grafene fosse nota già dagli anni '60 (poiché costituente i singoli fogli di cui è composta la grafite) ed in alcuni studi si era riusciti ad ottenere strati sempre più sottili di grafite,⁵ si pensava che fosse impossibile isolare gli strati singoli,⁶⁻⁸ in quanto ritenuti termodinamicamente instabili. Sorprendentemente, nel 2004 Konstantin Novoselov e Andre Geim⁹ dimostrarono come il grafene possa essere isolato in pezzi sufficientemente grandi da identificarli ed analizzarne le straordinarie proprietà. Essi idearono un metodo estremamente semplice ma efficace basato sull'esfoliazione meccanica della grafite: mediante un semplice nastro adesivo vennero strappati strati sottili da un pezzo di grafite. (Fig I.4a). Quest'operazione, ripetuta di seguito per una ventina di volte ha portato all'ottenimento di strati di spessori infinitesimi. Tali strati sono stati poi trasferiti su un supporto di silicio così da individuare, attraverso un microscopio ottico standard, grazie ad un particolare effetto ottico che il grafene produce su un substrato di SiO_2 ,^{9,10} singoli fogli di grafene (Fig. I.4b).

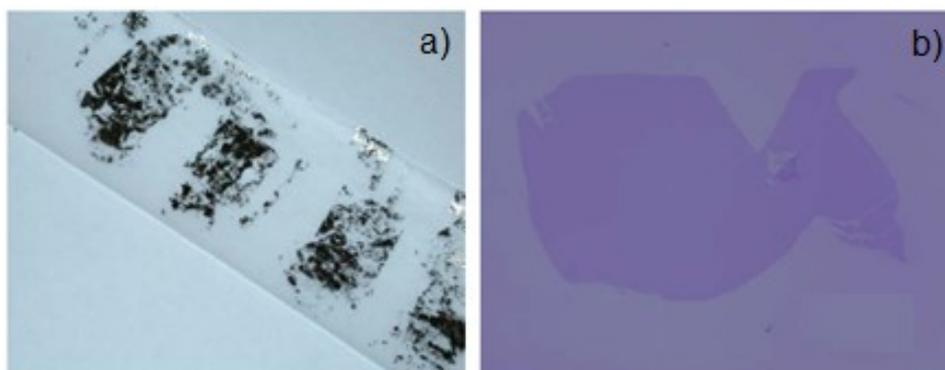


Figura 1.4. Immagine di fiocchi di grafite-grafene depositati su nastro adesivo (a) ed immagine al microscopio ottico di un fiocco di grafene sotto forma di singolo strato (b).

Il grafene può essere considerato come il mattone base costituente tutti i materiali grafitici (Fig. 1.5): la grafite è un insieme di miliardi di strati di grafene sovrapposti l'uno sull'altro con una distanza tra gli strati pari a 3.37 \AA ; il fullerene può essere immaginato come un foglio di grafene opportunamente avvolto in modo da formare una sfera ed il nanotubo come un foglio di grafene arrotolato a formare un cilindro. Ciononostante, in realtà nessuno di questi allotropi viene sintetizzato a partire da un foglio di grafene.

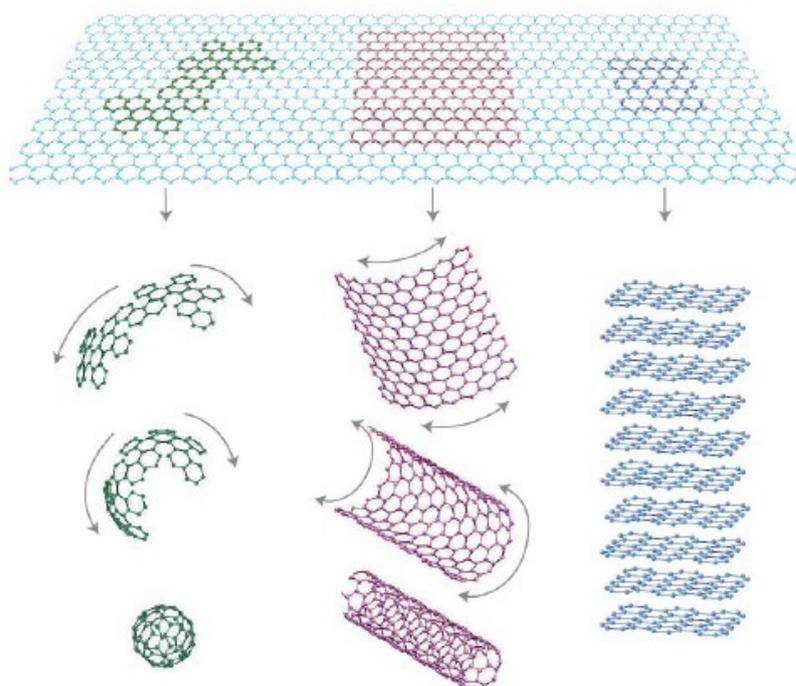


Figura 1.5. Il grafene (2-D) è il *building block* di tutte le forme grafitiche: esso può essere avvolto per formare un fullerene (0-D), arrotolato per formare un nanotubo (1-D) e impilato miliardi di volte per formare la grafite (3-D).

I.3 PROPRIETÀ DEL GRAFENE

Le proprietà del grafene sono determinate principalmente dalla sua conformazione strutturale, in particolare da due caratteristiche uniche che influenzano le sue proprietà e lo rendono un materiale davvero straordinario. La prima è la perfezione strutturale: come detto sopra, esso è costituito unicamente da atomi di carbonio uniti tra loro da legami forti e allo stesso tempo flessibili, che formano una struttura cristallina praticamente perfetta, completamente priva di difetti come atomi fuori posto o mancanti. La seconda peculiarità è che gli elettroni si comportano come particelle prive di massa, come i fotoni, con un'elevatissima mobilità degli elettroni (μ), pari a $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Ciò rende questo nanomateriale unico e adatto per moltissime applicazioni innovative, come descritto di seguito.

Proprietà elettriche. Le proprietà elettriche costituiscono l'aspetto più studiato del grafene. Vista l'estrema velocità degli elettroni, la conduttività elettrica è elevatissima, con un valore pari a 6000 S/cm .¹¹ Queste caratteristiche fanno sì che il comportamento degli elettroni non possa essere spiegato con la tradizionale meccanica quantistica, ma la teoria che invece viene applicata è detta meccanica quantistica relativistica o quantoelettrodinamica (QED). Infatti, queste particelle rispondono alla legge di Dirac,¹²⁻¹⁴ piuttosto che alla "classica" equazione di Schroedinger: essa viene utilizzata per descrivere in maniera quanto-meccanica il movimento degli elettroni, che sono chiamati fermioni di Dirac. Il comportamento particolare degli elettroni del grafene potrebbe essere sfruttato per studiare alcuni fenomeni della QED su piccola scala, senza il bisogno di grandi acceleratori di particelle. Ad esempio, è stato possibile verificare l'effetto tunnel in QED (Fig. I.6): per la fisica quantistica esso descrive come le particelle possano alcune volte passare una barriera che solitamente le blocca, e più essa è spessa, minore è la probabilità che una particella ci passi attraverso. Per gli elettroni del grafene questo non avviene: essi attraversano la barriera nel 100 % dei casi. A differenza dei metalli ordinari, in cui le impurità nella struttura deviano gli elettroni e determinano una perdita di energia, nel grafene non si ha una perdita di resistività dovuta alla presenza di impurezze; ciò ne fa un potenziale materiale per commutatori elettronici ad alta velocità chiamati *ballistic transistors*.

Una peculiarità che distingue il grafene dai metalli è il suo caratteristico *effetto Hall*: nell'effetto Hall tradizionale, la corrente che fluisce sulla superficie di un metallo in presenza di un campo magnetico trasversale causa una differenza di potenziale (potenziale di Hall) tra le due facce del metallo. Poiché il rapporto tra la differenza di potenziale e la corrente che fluisce (resistività di Hall) è direttamente proporzionale al campo magnetico applicato, l'effetto Hall viene normalmente usato per misurare i campi magnetici. In un metallo bidimensionale a temperatura vicina a quella assoluta la resistività di

Hall diventa quantizzata, assumendo solo valori discreti pari a h/ne^2 (dove h è la costante di Plank, n è un numero intero positivo ed e è la carica elettrica). Tale fenomeno è conosciuto come *Quantum Hall Effect* (QHE).¹⁵ Nel grafene il QHE avviene in modo diverso; infatti, a causa di un effetto quantomeccanico chiamato fase di Berry, la resistività di Hall assume solo valori in cui n è un numero intero dispari. Tale proprietà fu osservata per la prima volta da Novoselov *et al.*¹⁶ per lo più a temperatura ambiente e non vicino allo zero assoluto come accade per il metalli, ciò perché l'energia magnetica degli elettroni (energia del ciclotrone) nel grafene è 1000 volte più grande rispetto ad altri materiali. Inoltre, questo anomalo QHE risulta influenzato dallo spessore: ad esempio, per due strati di grafene il QHE è ancora diverso; ciò significa che tale fenomeno può essere usato per discriminare tra grafene a strato singolo e grafene con più strati.

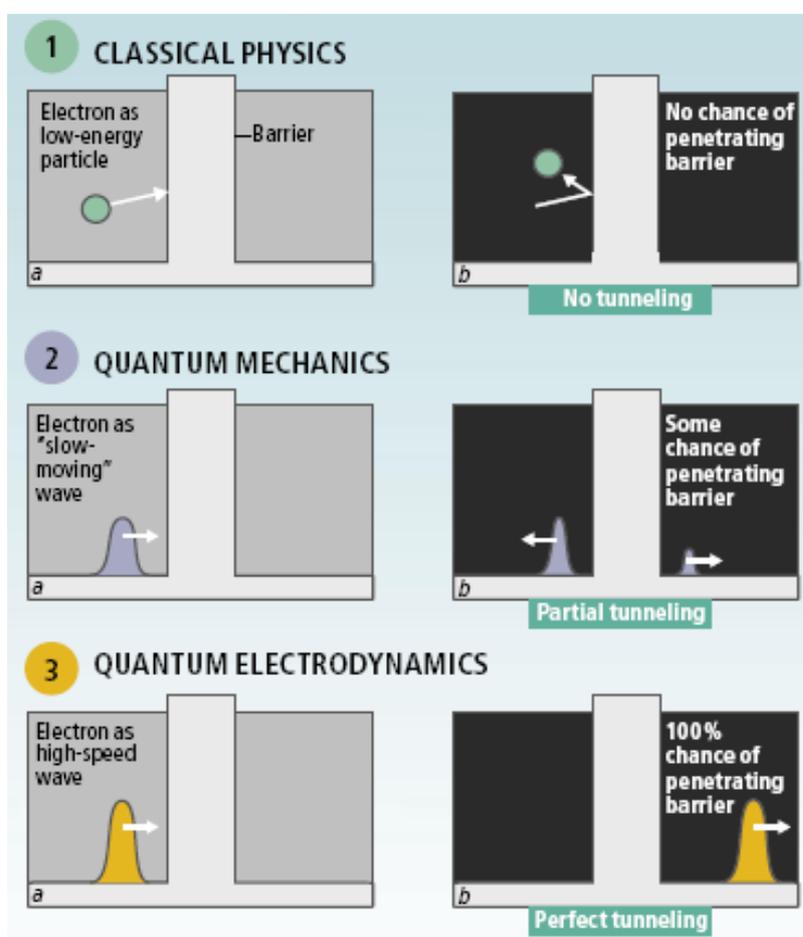


Figura I.6. Effetto tunnel secondo la fisica classica, la meccanica quantistica e la quantoelettrodinamica.

Proprietà ottiche. Il grafene è praticamente trasparente: nella regione del visibile esso assorbe solo il 2.3 % della luce indipendentemente dalla lunghezza d'onda considerata. Questo numero è

proporzionale ad α ,¹⁷ che è la costante di struttura fine che determina l'intensità dell'interazione elettromagnetica del materiale.

Proprietà termiche. La conduttività termica del grafene è pari a $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,¹⁸ confrontabile con il valore ottenuto per i nanotubi di carbonio,¹⁹ il materiale con la più alta conduttività termica, molto più alta del rame ($401 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), il miglior metallo conduttore di calore.

Proprietà meccaniche. Con un modulo di Young pari a 1 TPa ed un carico di rottura di 130 GPa,²⁰ il grafene è uno dei materiali più forti e resistenti mai testati. Ad esempio, se paragonato all'acciaio, il grafene è 100 volte più forte. Esso può essere allungato fino al 20 % della sua lunghezza iniziale, più di ogni altro materiale cristallino;²⁰ inoltre il grafene presenta anche proprietà meccaniche davvero uniche: a differenza degli altri materiali, tende a contrarsi all'aumentare della temperatura (coefficiente di espansione termica = $-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 300 K), poiché i fononi di membrana sono predominanti nelle due dimensioni.²¹ Per giunta, esso mostra simultaneamente proprietà solitamente contrastanti: elevata flessibilità (che porta alla formazione di strutture ripiegate su se stesse) e fragilità (per alti carichi si frattura come un materiale vetroso²²).

Proprietà magnetiche. Il grafene presenta anche proprietà magnetiche: nel materiale sono presenti prevalentemente dei domini ferromagnetici che coesistono con domini antiferromagnetici, come nei materiali a fasi separate.²³⁻²⁵ Sebbene l'origine del magnetismo non sia ancora nota, si pensa sia dovuta prevalentemente alla presenza di difetti nella struttura e alle irregolarità nei bordi del foglio di grafene.

Area superficiale. L'area superficiale teorica del grafene è altissima: $2630 \text{ m}^2/\text{g}$,²⁶ mentre i valori sperimentali trovati tramite analisi BET sono compresi nell'intervallo tra 270 e $1550 \text{ m}^2/\text{g}$,²⁷ inoltre esso è impermeabile ai gas standard incluso l'elio.²⁸ Il grafene è perciò capace di adsorbire e desorbire sulla sua superficie diversi atomi e molecole, e anche ioni come H^+ e OH^- , questi ultimi portano alla formazione di materiali meno conduttivi come ossido di grafene²⁹ e "single-sided graphane".³⁰

Proprietà chimiche. Per quanto riguarda le proprietà chimiche del grafene, un punto di vista comune è quello di considerarle molto simili a quelle della grafite, che perciò è usata come punto di riferimento. Tuttavia rispetto ad essa esistono delle differenze fondamentali:

- 1) i cambiamenti chimici nel grafene influiscono molto di più sulle sue proprietà perché non si ha il contributo del *bulk* come nella grafite;³¹

- 2) a differenza della superficie della grafite, il grafene non è perfettamente piatto ma possiede delle corrugazioni su scala nanometrica. Tali deformazioni e curvature influenzano in maniera decisiva la reattività del materiale;³²
- 3) i reagenti possono attaccare il grafene da entrambe le facce, modificando le energie di reazione e permettendo la formazione di legami che sarebbero instabili con una sola superficie esposta, come accade nella grafite.³³

Una seconda alternativa considera invece il grafene come una molecola piatta gigante, che come ogni altra può partecipare a reazioni chimiche; a differenza del punto di vista precedente le molecole adsorbite reagiscono in rapporti stechiometrici, non in maniera casuale. Attraverso questa teoria è stato sintetizzato il grafano, un idrocarburo bidimensionale con un atomo di idrogeno legato ad ogni atomo di carbonio del grafene.^{30,33}

Grazie a queste straordinarie proprietà, il grafene è diventato negli ultimi anni uno degli argomenti più caldi della ricerca, come dimostra l'incremento quasi esponenziale delle pubblicazioni sull'argomento dal 2004 ad oggi (Tabella I.1).

Tabella I.1. Andamento delle pubblicazioni riguardanti il grafene dal 2004 al 2010. (Fonte: ISI).

Field: Publication Year	Record Count	% of 8001	Bar Chart
2010	3139	39.2326 %	
2009	2077	25.9593 %	
2008	1353	16.9104 %	
2007	751	9.3863 %	
2006	339	4.2370 %	
2005	189	2.3622 %	
2004	153	1.9123 %	

I.4 APPLICAZIONI

L'elevata conduttività termica del grafene è una delle proprietà più interessanti dal punto di vista applicativo, ed il suo utilizzo per la costruzione di circuiti elettronici sempre più piccoli costituiti da elementi nanometrici è sicuramente uno dei campi applicativi più studiati: ad esempio, i transistor a base di grafene (Fig. I.7) risulterebbero molto più veloci rispetto a quelli di silicio tuttora utilizzati, infatti la velocità e l'efficienza energetica dipendono dalle dimensioni; col silicio le dimensioni minime consentite per il funzionamento sono molto maggiori, mentre utilizzando il grafene si

potrebbero ottenere dei *chip* molto più piccoli. Nel 2008 è stato ottenuto il più piccolo transistor al mondo, dello spessore di 1 atomo e largo una decina,³⁴ e l'IBM ha annunciato la costruzione di un transistor operante a frequenze superiori ad 1GHz.³⁵ Nel 2009 sono stati creati i primi transistor di tipo *p* e di tipo *n* a base di grafene,³⁶ ed è stato addirittura creato un circuito integrato composto da transistor di grafene.³⁷ Nel 2010 l'IBM ha costruito un rudimentale processore a base di transistor di grafene su un foglio di grafene di 51 mm.³⁸

L'area superficiale estremamente elevata del grafene lo rende adatto per la produzione dei piatti conduttivi degli ultracapacitori,²⁶ dispositivi usati per l'immagazzinamento ed il rilascio di energia elettrica.

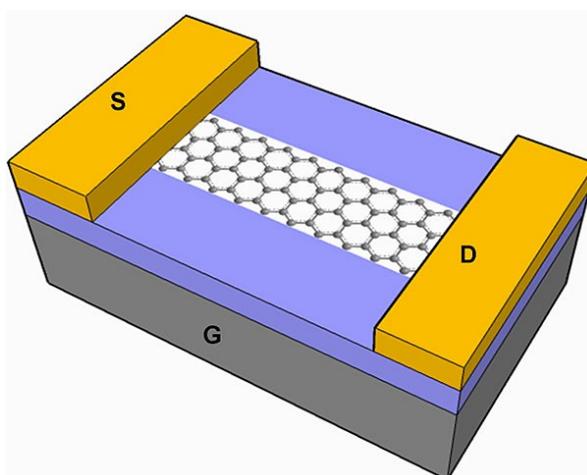


Figura I.7. Immagine schematica di un transistor a base di grafene: una *source* (S) ed un *drain* (D) vengono collegati da un' "isola" di grafene, la quale è in grado di far passare un unico elettrone per volta. Il voltaggio viene controllato da un terzo elettrodo, *gate* (G), che determina l'entrata e l'uscita dell'elettrone, registrando lo stato "0" o "1".

Poiché il grafene è anche trasparente, esso può essere usato in innovativi materiali conduttori (dispositivi optoelettronici) in cui è richiesta tale proprietà, quali LED, celle fotovoltaiche e *display* a cristalli liquidi. Per tali scopi oggi viene usato l'ossido di indio-stagno (ITO), ma col grafene si potrebbero sviluppare sistemi più forti e flessibili, con dimensioni minori, altamente conduttivi e con bassissima densità. Ad esempio, sono stati già messi a punto film conduttori trasparenti a base di grafene utilizzati con successo nelle *dye-sensitize solar cell* (Fig. I.8a).³⁹⁻⁴¹ Sono stati anche messi a punto *organic light emitting diode* contenenti anodi di grafene, con prestazioni analoghe a quelle di dispositivi con ITO.⁴² Nel 2010 è stata anche ideata la prima cella fotovoltaica a base di uno strato di grafene depositato su un film polimerico, con un area di 150 cm² (Fig. I.8b).⁴³

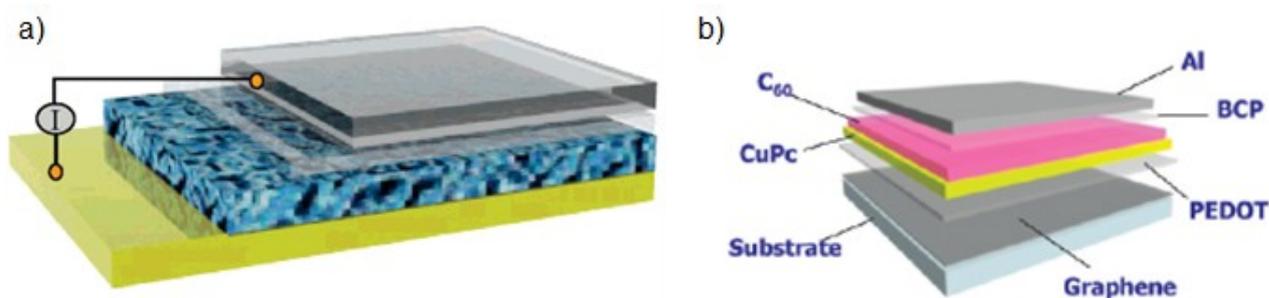


Figura 1.8. Illustrazione schematica di una *dye-sensitized solar cell* con film di grafene come elettrodi (a). I quattro strati partendo dal basso sono rispettivamente oro, eterogiunzione *dye-sensitized*, biossido di titanio e film di grafene; Illustrazione schematica di una cella solare organica che utilizza un anodo di grafene (b).

Anche i polimeri possono essere usati in queste applicazioni, infatti basta introdurre appena l'1 % in peso di grafene nel materiale per farlo diventare conduttivo.⁴⁴ Inoltre, bastano quantità di grafene ancora più piccole per ottenere un notevole incremento delle proprietà meccaniche.⁴⁵ Potrebbero così essere preparati materiali elastici, leggeri ed estremamente forti con applicazioni nel campo automobilistico, aerospaziale, aeronautico e dei materiali in generale. Questa sembra probabilmente l'applicazione più immediata, infatti numerosi nanocompositi con grafene sono stati già ottenuti con ossido di grafite oppure con la sua forma ridotta (vedi capitolo II).⁴⁶

Grazie alla capacità di adsorbire i gas, il grafene potrebbe essere utilizzato come sensore estremamente sensibile per il rilevamento di inquinanti: anche un sola molecola adsorbita sulla sua superficie può essere rilevata, poiché determina un cambiamento della resistenza del materiale; tale cambiamento risulta rilevabile grazie al bassissimo rumore di fondo dovuto alla perfezione del reticolo cristallino e all'elevata conducibilità elettrica.³¹ Inoltre, la capacità di adsorbimento potrebbe essere anche sfruttata per l'immagazzinamento di idrogeno attraverso la formazione del composto completamente saturo chiamato grafano (Fig. I.9).³³

Infine, il grafene è stato anche utilizzato in alcune applicazioni in ambito biomedico:⁴⁷ grazie al suo spessore atomico, alla possibilità di essere facilmente funzionalizzato con opportune molecole e all'elevata area superficiale, può essere impiegato come componente per la sintesi di biodispositivi batterio-grafene, può legare sulla sua superficie molecole di DNA (Fig. I.10) ed essere usato per il suo sequenziamento⁴⁸ e legarsi con polielettroliti e proteine. Grazie alle proprietà di semiconduttore il grafene può essere usato per dispositivi altamente sensibili per la modulazione di portatori di carica. Infine, l'ossido di grafene ha mostrato anche proprietà battericide⁴⁹ e potrebbe essere impiegato in prodotti per l'igiene e per la conservazione degli alimenti.

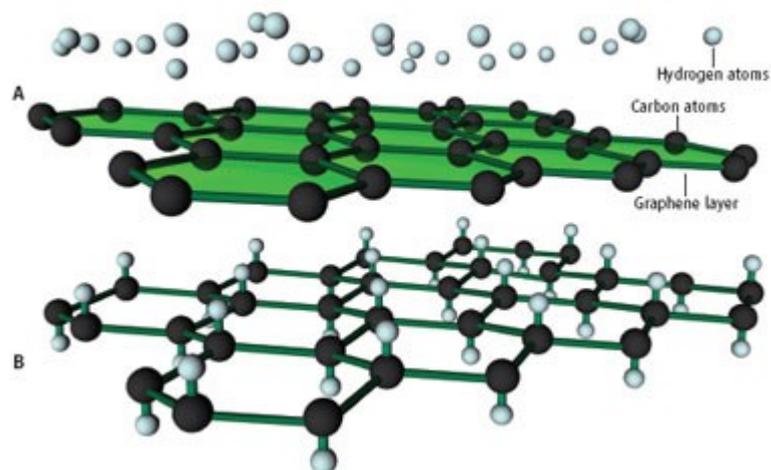


Figura I.9. Reazione del grafene con l'idrogeno e formazione del grafano: gli atomi di idrogeno si legano a quelli del carbonio e spingono gli atomi fuori dal piano. La struttura aromatica (in verde chiaro) scompare per lasciare il posto ad una molecola satura.

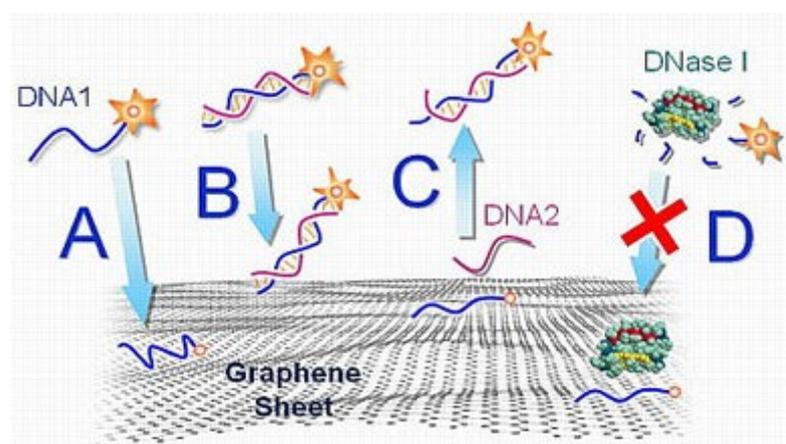


Figura I.10. Schema di interazione tra DNA fluorescente e grafene funzionalizzato: sia il DNA a singolo filamento (A) che a doppio filamento (B) si legano al grafene, ma nel primo le interazioni sono più forti. Quando un singolo filamento di DNA complementare viene posto nelle vicinanze del DNA legato al grafene ne determina il suo distacco (C). Il DNA adsorbito sul grafene è protetto dall'attacco della DNase I (D).

I.5 METODI DI PRODUZIONE DEL GRAFENE

Il grafene può essere ottenuto attraverso quattro metodi differenti principali.

Il primo è l'esfoliazione micromeccanica della grafite, che è il metodo già descritto in precedenza con cui il grafene è stato isolato per la prima volta. Esso è stato in seguito migliorato attraverso l'utilizzo di *nanopatterned graphite* e di *peeling* attraverso l'utilizzo di puntali AFM.⁵⁰ L'esfoliazione micromeccanica permette di ottenere dei campioni di grafene di piccole dimensioni utili solamente per gli studi fondamentali sul materiale.

Il secondo è la deposizione chimica da vapore (CVD) seguito da crescita epitassiale, e si basa sulla vaporizzazione e decomposizione di gas come l'etilene, i quali vengono poi depositati su substrati metallici come il nichel.^{51,52}

Il terzo metodo è la crescita epitassiale su superfici isolanti elettriche come SiC, attraverso un processo che prevede il riscaldamento di tali superfici ad elevate temperature (>1100 °C) per la riduzione del carburo di silicio a grafene.⁵³

I metodi CVD e di crescita epitassiale sono entrambi del tipo *bottom-up* ed il loro vantaggio consiste principalmente nella possibilità di ottenimento di film di grafene a singolo o a doppio strato con superfici estese e senza difetti.

L'ultimo metodo si basa sull'ottenimento di sospensioni colloidali di grafene ed è quello utilizzato anche dal nostro gruppo di ricerca. Esso è un metodo *top-down* che si basa sull'esfoliazione di grafite, derivati della grafite (es. ossido di grafite) o prodotti di intercalazione della grafite⁵⁴ e presenta i seguenti vantaggi:

- possibilità di produzione su larga scala, poiché si può operare con grandi volumi di materiale;
- economicità del metodo (soprattutto se si utilizza la grafite);
- versatilità in termini di possibili funzionalizzazioni chimiche del grafene;

tali caratteristiche lo rendono il metodo più adatto per la produzione di materiali nanocompositi, per cui verrà approfondito di seguito. La tabella I.2 mostra un diagramma che riassume i diversi modi per ottenere grafene, con i rispettivi vantaggi e svantaggi.

Tabella I.2. metodi di produzione del grafene con le rispettive caratteristiche.

Metodo	Esfoliazione micromeccanica	Riduzione del GO	Crescita sui substrati metallici	Desorbimento del Si da SiC	Esfoliazione diretta della grafite	CVD
Qualità dei fiocchi	buona	Presenza di O residuo	buona	buona	buona	buona
Dimensioni	10-100 μm	Da nm a μm	∞	Dimensioni del wafer di SiC	da nm a μm	100-300 nm
Trasferibilità	si	si	Si (Ni e Cu)	no	si	si
Scalabilità	no	si	si	si	si	forse

I.5.1 GRAFENE DA OSSIDO DI GRAFITE

Il metodo di produzione di grafene che passa per l'ossido di grafite è quello più semplice per l'applicazione su larga scala, ed è al momento anche quello più studiato. Il GO viene prodotto a partire dalla grafite mediante diverse varianti dei metodi di Hummers⁵⁵ o Staudenmaier,⁵⁶ che prevedono il trattamento con forti agenti ossidanti, quali KMnO_4 , KClO_3 o NaNO_2 , in presenza di acido nitrico o sue miscele con acido solforico. Analogamente alla grafite, anche l'ossido di grafite è composto da una serie di fogli impilati l'uno sull'altro, con una distanza tra un foglio e l'altro che varia da 5 a 10 Å e dipende dal contenuto d'acqua.⁵⁴ La struttura dell'ossido di grafite è stata studiata da molti gruppi, ed il modello più attendibile è quello di Lerf-Klinowsky,^{57,58} che descrive il GO come un materiale formato da zone in cui si ha una struttura aromatica separate tra loro da regioni alifatiche contenenti gruppi epossidici, ossidrilici e doppi legami (Fig. I.11); è stata anche ipotizzata la presenza di alcuni gruppi carbossilici e carbonilici nei bordi del materiale. Il GO è dunque polare e può essere completamente esfoliato per trattamento con ultrasuoni in solventi acquosi^{59,60} o per agitazione in miscele con acqua per un tempo sufficientemente lungo,⁶¹ e forma sospensioni colloidali con un caratteristico colore marrone scuro. I fogli di ossido di grafene possiedono una carica negativa quando vengono dispersi in acqua, ciò suggerisce che le repulsioni elettrostatiche tra i fogli di GO carichi negativamente possano generare sospensioni stabili senza il rischio di riaggregazione.

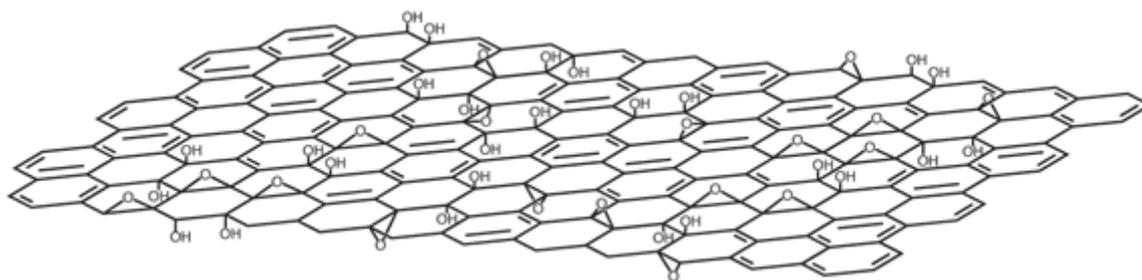


Figura I.11. Struttura tipica dell'ossido di grafite.

Come accennato prima, l'ossidazione della grafite produce un materiale in cui la struttura aromatica è compromessa, infatti il GO è un isolante. Per ripristinare almeno in parte la conducibilità elettrica del grafene è necessaria la riduzione del GO, che può essere effettuata utilizzando agenti riducenti (idrazina,⁶² dimetilidrazina,⁴⁴ idrochinone,⁶³ NaBH_4 ⁶⁴), metodi termici⁶⁵ e trattamenti con raggi UV in presenza di TiO_2 .⁶⁶ Tuttavia, la riduzione dell'ossido di grafene non è mai completa, l'analisi elementare mostra infatti sempre la presenza di ossigeno, per cui non si riesce mai ad ottenere un

materiale analogo al grafene, sia dal punto di vista elettrico che di stabilità termica,⁶⁷⁻⁶⁹ il materiale che si ottiene dopo il processo di ossidazione-riduzione è chiamato *chemically modified graphene* o meglio *chemically reduced graphene* (CRG).

I.5.2 GRAFENE DA ALTRI DERIVATI DELLA GRAFITE

Come detto sopra, il grafene può essere anche ottenuto a partire da grafite, composti di intercalazione della grafite, o grafite espandibile.

Sospensioni colloidali di grafene sono state ottenute per agitazione in *N*-metilpirrolidone del sale ternario di potassio $K(\text{THF})_x\text{C}_{24}$, un composto di intercalazione della grafite.⁷⁰

Molti metodi si basano invece sull'utilizzo di grafite espandibile: essa viene trattata ad elevate temperature (1000 °C) per brevi periodi (1 min) per poi subire un'ulteriore esfoliazione con soluzioni contenenti polimeri^{71,72} o tetracianochinodimetano,⁷¹ i quali rivestono la superficie del grafene.

Un altro metodo di produzione per la generazione di sospensioni colloidali di grafene si basa invece sul trattamento elettrochimico della grafite (Fig. I.12): barre di grafite vengono utilizzate come catodo e anodo, immerse in una miscela di liquido ionico (sale di imidazolio)/acqua; dopo l'applicazione di un potenziale di 10-20 V, all'anodo si formano degli strati di grafene-liquido ionico, dovuti all'interazione tra l'anello aromatico dell'imidazolio, che viene ridotto e si trasforma in radicale imidazolo, ed il grafene.^{72,73}

I.5.3 GRAFENE DIRETTAMENTE DA GRAFITE

Il grafene è stato prodotto anche partendo direttamente dalla grafite in polvere, attraverso un metodo inizialmente proposto da Hernandez *et al.*⁷⁴ e poi ampiamente sviluppato dal nostro gruppo di ricerca e, più in particolare, nel corso di questo lavoro di tesi. Il metodo originario era basato sulla sonicazione in solventi quali *N*-metilpirrolidone, dimetilacetammide, γ -butirrolattone. Più in generale, esso si basa sull'utilizzo di solventi che hanno energie coesive simili all'energia superficiale del grafene;⁷⁵ tuttavia le concentrazioni e le rese sono piuttosto basse. Dopo questo primo lavoro, il metodo è stato migliorato aumentando il tempo di sonicazione⁷⁶ o usando altri mezzi disperdenti quali tensioattivi,^{77,78} liquidi ionici, superacidi,⁷⁹ e solventi bassobollenti.

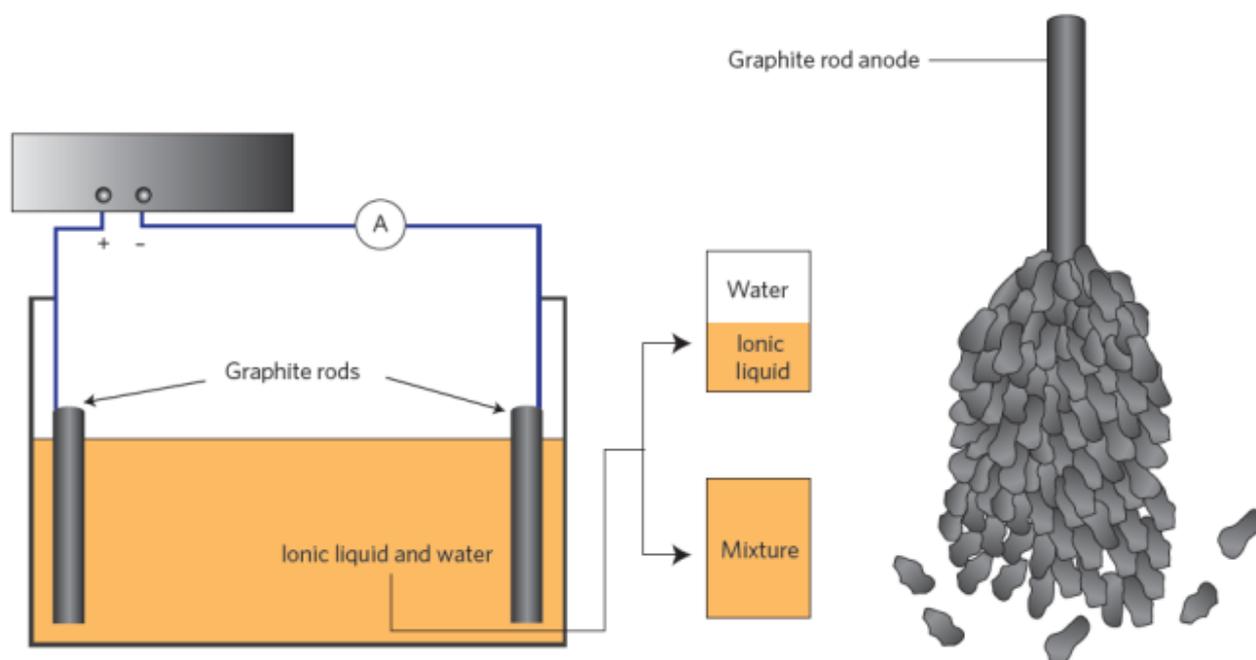


Figura I.12. Produzione elettrochimica di grafene: schema della cella elettrochimica (sinistra) e immagine dell'esfoliazione della grafite all'anodo (destra).

I.6 CARATTERIZZAZIONE DEL GRAFENE

Esistono diverse tecniche per determinare il numero di strati del grafene prodotto e le dimensioni dei fiocchi. Di seguito verranno descritti brevemente i metodi più utilizzati.

Diffrazione di raggi X. La diffrazione di raggi X viene usata per dimostrare se la grafite è intercalata. Ad esempio, il picco di riflessione a $2\theta = 26.3^\circ$ (radiazione $\text{Cu K}\alpha$, lunghezza d'onda dei raggi X = 0.154 nm) della grafite si sposta a $14.1 - 14.9^\circ$ nell'ossido di grafite (Fig. I.13).⁸⁰

Microscopia a forza atomica (AFM). Questa tecnica rappresenta uno dei metodi più affidabili per valutare le dimensioni dei fiocchi di grafene, come mostrato in Figura I.14.^{81,82} In particolare, essa permette di valutare la topologia superficiale, la presenza di difetti, le dimensioni laterali, lo spessore, sia utilizzando il metodo *contact mode* che il *tapping mode*. La presenza di ripiegamenti, avvolgimenti, solventi o umidità adsorbiti sulla superficie può complicare notevolmente la misura.

Misura dell'area superficiale. Sebbene sia una misura indiretta, l'area superficiale è un indicatore dell'esfoliazione della grafite: più la grafite è esfoliata, maggiore risulta il suo valore. Essa può essere determinata attraverso assorbimento di azoto⁸³ o blu di metilene,⁸⁴ tuttavia bisogna considerare che la misura è altamente dipendente dalla compressibilità del tipo di grafene ottenuto.

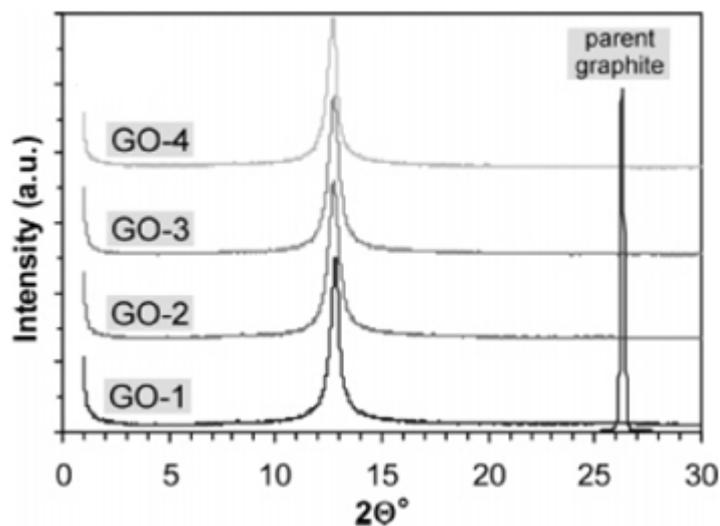


Figura I.13. Difrattogrammi XRD per diversi tipi di ossido di grafite e grafite (radiazione Cu K α , lunghezza d'onda dei raggi X = 0.154 nm).

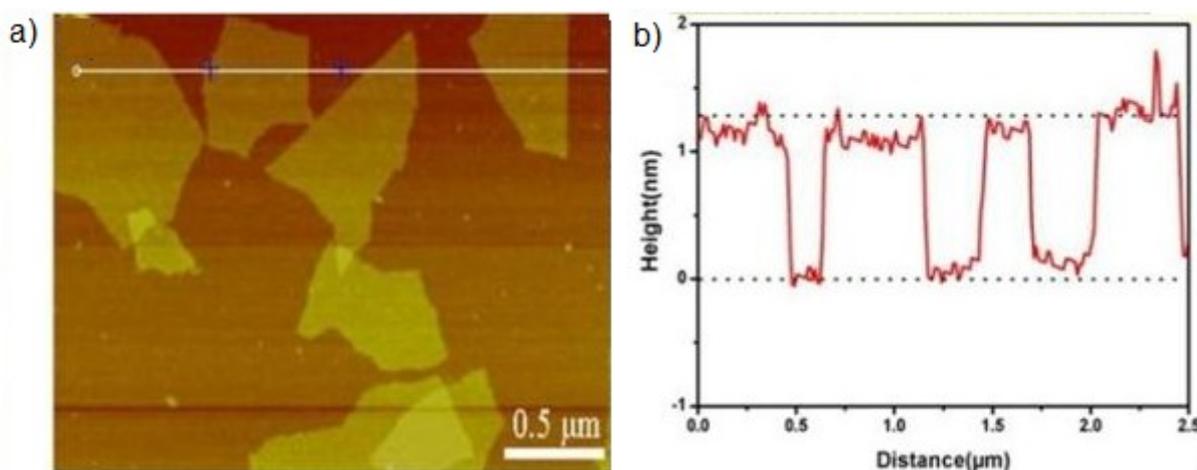


Figura I.14. Immagine AFM di alcuni fiocchi di grafene a strato singolo (a) con i relativi profili di altezza (b).

Microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Con questa tecnica si possono valutare le dimensioni dei fogli di grafene ed in maniera approssimativa il numero di strati,⁷⁶ inoltre i *pattern* di diffrazione permettono di discriminare chiaramente tra grafene a singolo e a doppio strato.⁸³ La Figura. I.15 mostra una tipica immagine TEM di un fiocco di grafene. Il TEM ad alta risoluzione (HR-TEM) permette di identificare i legami atomici nel grafene funzionalizzato (C-OH e C-O-C), i difetti nella struttura⁸⁴ ed eventuali zone alifatiche dovute alla presenza di legami con l'ossigeno.

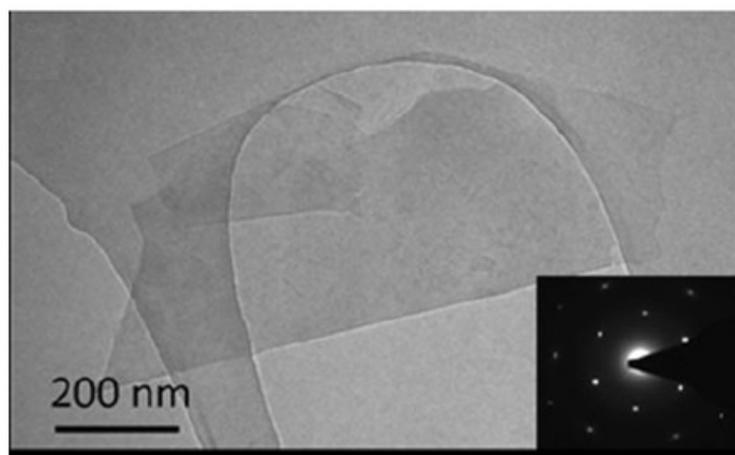


Figura I.15. Immagine TEM di grafene a strato singolo con il relativo pattern di diffrazione.

Spettroscopia Raman. Questa tecnica è ampiamente usata per identificare e caratterizzare tutti i componenti della famiglia del carbonio, non è distruttiva, ha un'elevata risoluzione e fornisce la massima informazione strutturale ed elettronica; essa è ormai diventata una tecnica standard fondamentale per l'identificazione del grafene e verrà descritta in maniera più approfondita.

Gli spettri Raman dei materiali carboniosi sono molto semplici e caratterizzati da due bande principali nella regione tra 1000 e 3000 cm^{-1} , la cui posizione, forma ed intensità permettono di discriminare tra i vari tipi di materiale (Fig. I.16).⁸⁵ Per quanto riguarda il grafene, i due picchi fondamentali cadono a ≈ 1580 e $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ e vengono chiamati rispettivamente picco G e picco 2D. Ad essi si aggiunge il picco D, che non sempre è visibile e che cade intorno a 1350 cm^{-1} . Il picco G è dovuto allo *stretching* dei legami C-C, mentre il picco D è dovuto ai *breathing mode* degli atomi di carbonio degli anelli benzenici,⁸⁶ infine il picco 2D rappresenta il secondo ordine del picco D. Come mostrato nella Figura. I.17, l'analisi Raman permette di differenziare in modo univoco tra grafite e grafene, infatti il picco 2D nel grafene è molto più intenso del picco G, inoltre anche la sua forma e la sua posizione cambiano: nella grafite il picco è formato da due componenti, 2D1 e 2D2,⁸⁷ rispettivamente a circa $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ dell'altezza del picco G, mentre il grafene ha un singolo picco simmetrico spostato verso numeri d'onda più bassi e circa 4 volte più intenso del picco G.⁸⁸ Il picco 2D permette anche di determinare il numero di strati di grafene: passando da strato singolo a doppio strato esso diminuisce di intensità e diventa circa $\frac{2}{3}$ del picco G; via via che aumentano gli strati cambia la forma e la posizione del picco: come mostrato in Fig. I.18a per il grafene doppio strato si sposta verso destra, diviene più largo e non simmetrico, in quanto costituito da 4 componenti. Per ulteriori aumenti del numero di strati (Figura I.18b) la componente a più bassa frequenza diminuisce di intensità, e per strati superiori a cinque il picco diventa molto simile a quello della grafite. Infine, per ciò che riguarda il picco D, la sua intensità cresce con l'aumentare del disordine strutturale del materiale grafatico che si sta analizzando,⁸⁹ che

solitamente si concentra nei bordi del materiale, e dunque è direttamente proporzionale al rapporto superficie/perimetro.

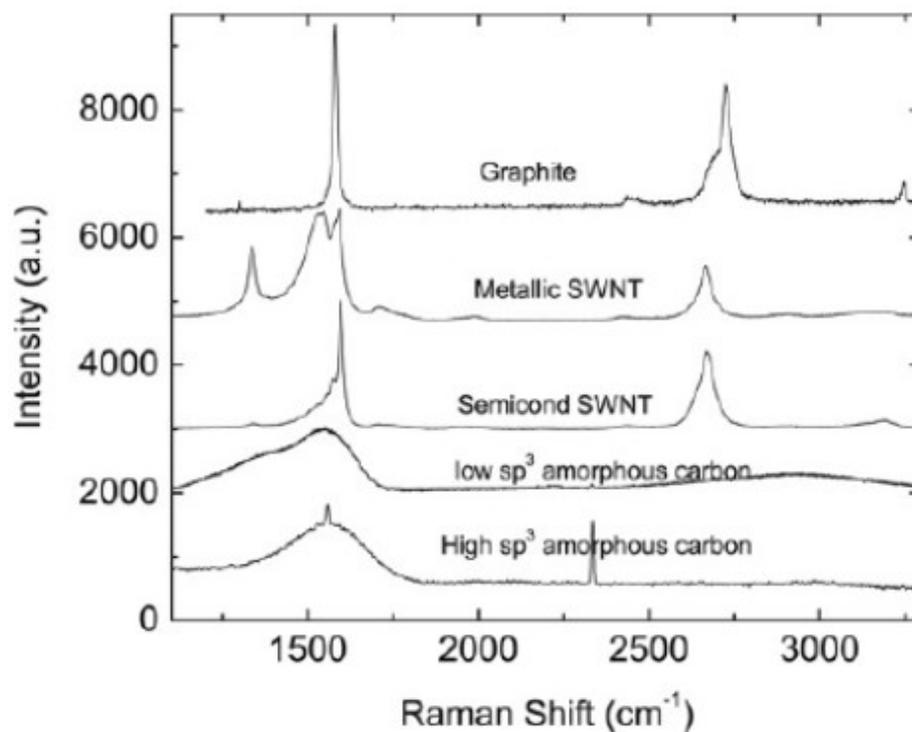


Figura I.16. Spettri Raman di vari tipi di materiali carboniosi.

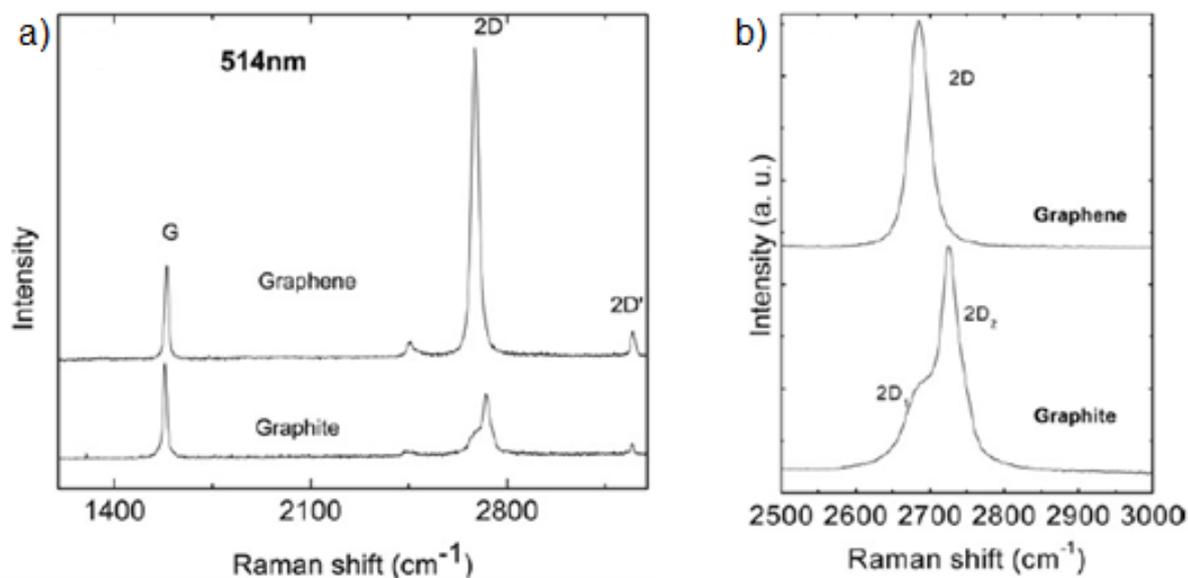


Figura I.17. Confronto tra gli spettri Raman della grafite e del grafene a strato singolo (a) e ingrandimento del picco 2D (b).

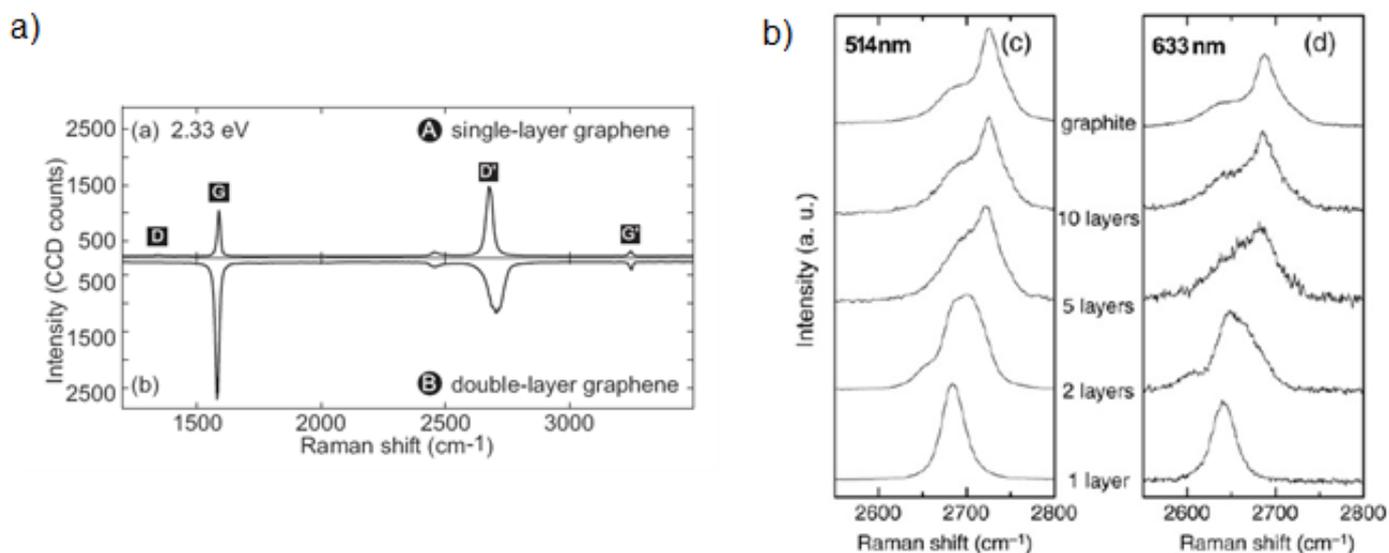


Figura I.18. Confronto tra gli spettri Raman di grafene a strato singolo e a doppio strato (a) e andamento del picco 2D in funzione del numero di strati per due diverse frequenze di eccitazione (514 e 633 nm) (b).

I.7 NANORIBBON DI GRAFENE

Quando le dimensioni dei fiocchi di grafene divengono molto piccole, ed il numero di atomi non legati ad altri tre atomi di carbonio adiacenti diventa rilevante, i materiali risultanti presentano proprietà significativamente differenti rispetto al *bulk* di grafene. Tra questi, di particolare importanza sono i *nanoribbon* di grafene o GNR: sottili strisce di grafene o nanotubi a parete singola non arrotolati su se stessi, caratterizzati da una larghezza inferiore ai 100 nm. I GNR vennero introdotti teoricamente per la prima volta da Fujita *et al.* con riferimento all'analisi dell'effetto dei bordi di dimensioni nanometriche nel grafene.⁹⁰ Le proprietà magnetiche, elettroniche e chimiche di questi nanomateriali sono dipendenti dalle dimensioni e dalla struttura dei bordi, la quale solitamente assume una configurazione a *zig-zag* o a sedia. I bordi rappresentano inoltre dei siti altamente reattivi, che possono essere funzionalizzati con apposite molecole per modulare le proprietà elettriche, magnetiche e chimiche per l'ottenimento di sensori o dispositivi di memorizzazione ed elaborazione dati. I *nanoribbons* hanno proprietà di semiconduttore con *gap* modulabili a seconda della larghezza, per cui le applicazioni con maggiore potenzialità riguardano l'elettronica, con il loro utilizzo come transistor e nei circuiti integrati.

I metodi di produzione dei nanoribbons sono i seguenti:

Deposizione chimica da vapore. Il metodo si basa sulla precipitazione di grafene su supporti metallici, ad esempio pirolisi di metano a 1000 °C e precipitazione su lamine di nichel.

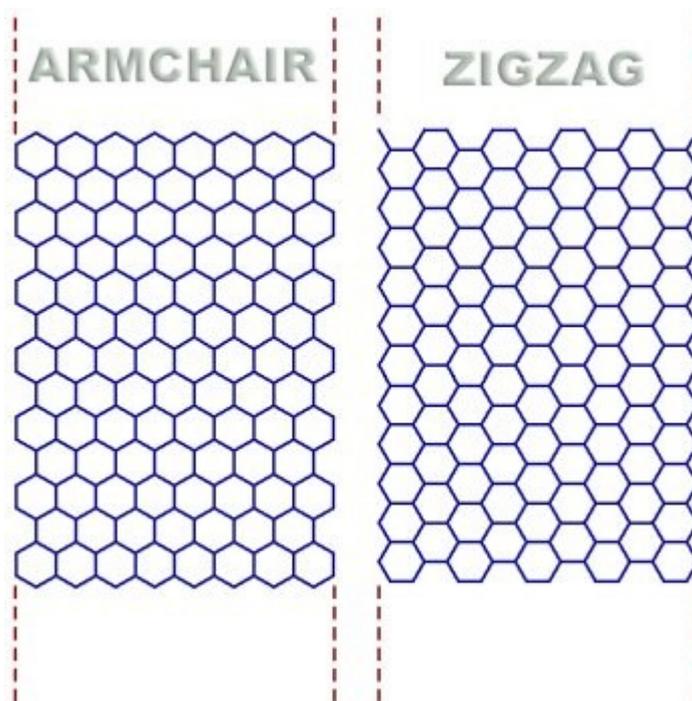


Figura I.19. Configurazioni tipiche dei *nanoribbons*: *armchair* e a *zig-zag*.

Sintesi chimica. Sono stati sviluppati diversi metodi : Affoune *et al.*⁹¹ hanno ottenuto *nanoribbons* attraverso deposizione elettroforetica di nanoparticelle di diamante su grafite pirolitica altamente ordinata e successivo trattamento termico. Li *et al.*⁷⁰ hanno utilizzato grafite espandibile come materiale di partenza, la quale è stata trattata termicamente a 1000 °C e poi sottoposta a sonicazione in dicloroetano e in un polimero, e quindi centrifugata. Un altro metodo di produzione si basa sull'ottenimento di tetra ed esaifenilbenzeni legati tra loro ad ottenere polifenileni, che vengono quindi sottoposti a ciclodeidrogenazione con FeCl_3 .⁹² Infine i *nanoribbons* sono stati prodotti anche mediante processi idrotermici in autoclave utilizzando come reagenti benzene, sodio e ferrocene.⁹³

Produzione a partire da nanotubi. Il principio generale del metodo si basa sull'apertura dei cilindri dei nanotubi per ottenere le strisce costituenti i *nanoribbons*. Sono stati sviluppati diversi metodi, che comprendono: (i) intercalazione e l'esfoliazione di MWCNT mediante trattamenti con Li e NH_3 ed il successivo trattamento con HCl a caldo;⁹⁴ (ii) metodi chimici per reazione acida con rottura di legami C-C (es. ossidazione con KMnO_4 o H_2SO_4);⁹⁵ (iii) metodi catalitici con nanoparticelle metalliche che "tagliano" i nanotubi longitudinalmente;⁹⁶ (iv) metodi elettrici basati sul passaggio di corrente nei nanotubi;⁹⁷ (v) metodi fisico-chimici basati sull'immersione dei nanotubi in una matrice polimerica ed il successivo trattamento con plasma di argon.⁹⁵

Altri metodi utilizzati per la produzione di *nanoribbons* sono la *Scanning Tunneling Litography*,⁹⁸ l'esfoliazione micromeccanica di fiocchi di grafene⁹⁹ e l'irradiazione con elettroni a voltaggi elevati (> 90 KeV).¹⁰⁰

BIBLIOGRAFIA

- (1) Kroto, H. W. Heath, J. R. O'Brien, S. C. Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- (2) Bethune, D. S. Klang, C. H. Vries, M. S. D. Gorman, G. Savoy, R. Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605-607.
- (3) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-191.
- (4) Partoens, B.; Peeters, F. M. *Physical Review B* **2006**, *74*, 075404-075414.
- (5) Lu, X. Yu, M. Huang, H.; Ruoff, R. S. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269-272.
- (6) Bommel, A. J. Van; Crombeen, J. E.; Tooren, A. Van *Surface Science* **1975**, *48*, 463-472.
- (7) Forbeaux, I. Themlin, J. M.; Debever, J.-M. *Physical Review B* **1998**, *58*, 16396-16406.
- (8) Oshima, C. *Solid State Communications* **2000**, *116*, 37-40.
- (9) Novoselov, K. S. Geim, A. K. Morozov, S. V. Jiang, D. Zhang, Y. Dubonos, S. V. Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- (10) Abergel, D. S. L. Russell, A.; Fal'ko, V. I. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 063125-063127.
- (11) Du, X. Skachko, I. Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 491-495.
- (12) Semenoff, G. W. *Physical Review Letters* **1984**, *53*, 2449-2452.
- (13) Fradkin, E. *Physical Reviews B* **1986**, *33*, 3263-3268.
- (14) F. D. M. Haldane *Physical Review Letters* **1988**, *61*, 2015-2018.
- (15) Sarma, S. Das; Pinczuk, A. *Perspectives in Quantum Hall Effects*; Wiley. New York, 1997.
- (16) Novoselov, K. S. Jiang, Z. Zhang, Y. Morozov, S. V. Stormer, H. L. Zeitler, U. Maan, J. C. Boebinger, G. S. Kim, P.; Geim, A. K. *Science* **2007**, *315*, 1379.
- (17) Nair, R. R. Blake, P. Grigorenko, N. Novoselov, K. S. Booth, T. J. Stauber, T. Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308.

- (18) Balandin, A. Ghosh, S. Bao, W. Calizo, I. Teweldebrhan, D. Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Letters* **2008**, *8*, 902-907.
- (19) Hone, J. Whitney, M. Piskoti, C.; Zettl, A. *Physical Reviews B* **1999**, *59*, R2514–R2516.
- (20) Lee, C. Wei, X. Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385-358.
- (21) Bao, W. Miao, F. Chen, Z. Zhang, H. Jang, W. Dames, C.; Lau, C. N. Ripple Texturing of Suspended Graphene Atomic Membranes. <http://arxiv.org/abs/0903.0414> **2009**.
- (22) Booth, T. J. Blake, P. Nair, R. R. Jiang, D. Hill, E. W. Bangert, U. Bleloch, A. Gass, M. Novoselov, K. S. Katsnelson, M. I.; Geim, A. K. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2442-6.
- (23) Enoki, T.; Kobayashi, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3999-4002.
- (24) Matte, H. S. S. R. Subrahmanyam, K. S.; Rao, C. N. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9982-9985.
- (25) Wang, Y. Huang, Y. Song, Y. Zhang, X. Ma, Y. Liang, J.; Chen, Y. *Nano Letters* **2009**, *9*, 220-224.
- (26) Stoller, M. D. Park, S. Zhu, Y. An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3498-3502.
- (27) Ghosh, A. Subrahmanyam, K. S. Krishna, K. S. Datta, S. Govindaraj, a; Pati, S. K.; Rao, C. N. R. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15704-15707.
- (28) Bunch, J. S. Verbridge, S. S. Alden, J. S. Zande, A. M. V. D. Parpia, J. M. Craighead, H. G.; Mceuen, P. L. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2458-2462.
- (29) Dikin, D. Stankovich, S. Zimney, E. J. Piner, R. D. Dommett, G. H. B. Evmenenko, G. Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, *448*, 457-460.
- (30) Elias, D. C. Nair, R. R. Mohiuddin, T. M. G. Morozov, S. V. Blake, P. Halsall, M. P. Ferrari, A. C. Boukhvalov, D. W. Katsnelson, M. I. A. K. Geim; K. S. Novoselov *Science* **2009**, *323*, 610-613.
- (31) Schedin, F. Geim, A. K. Morozov, S. V. Hill, E. W. Blake, P. Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 652-655.
- (32) Meyer, J. C. Geim, A. K. Katsnelson, M. I. Novoselov, K. S. Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60-63.
- (33) Sofo, J. O. Chaudhari, A. S.; Barber, G. D. *Physical Reviews B* **2007**, *75*, 153401-153404.
- (34) Ponomarenko, L. Schedin, F. Katsnelson, M. I. Yang, R. Hill, E. W. Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 356-358.
- (35) Lin, Y.-M. Jenkins, K. A. Valdes Garcia, A. Small, J. P. Farmer, D. B.; Avouris, P. Operation of Graphene Transistors at GHz Frequencies. <http://arxiv.org> **2009**, 1-19.
- (36) Wang, X. Li, X. Zhang, L. Yoon, Y. Weber, P. K. Wang, H. Guo, J.; Dai, H. *Science* **2009**, *324*, 768-771.

- (37) Traversi, F. Russo, V.; Sordan, R. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 223312-223314.
- (38) IBM shows off 100GHz graphene transistor. <http://www.technoworld.com> **2010**.
- (39) Wang, X. Zhi, L.; Müllen, K. *Nano letters* **2008**, *8*, 323-327.
- (40) Eda, G. Lin, Y.-Y. Miller, S. Chen, C.-W. Su, W.-F.; Chhowalla, M. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 233305.
- (41) Eda, G. Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 270-274.
- (42) Wu, J. Agrawal, M. Becerril, H. A. Bao, Z. Liu, Z. Chen, Y.; Peumans, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 43-48.
- (43) Gomez De Arco, L. Zhang, Y. Schlenker, C. W. Ryu, K. Thompson, M. E.; Zhou, C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2865-2873.
- (44) Stankovich, S. Dikin, D. Dommett, G. H. B. Kohlhaas, K. M. Zimney, E. J. Stach, E. A. Piner, R. D. Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
- (45) Ramanathan, T. Abdala, A. A. Stankovich, S. Dikin, D. A. Herrera-Alonso, M. Piner, R. D. Adamson, D. H. Schniepp, H. C. Chen, X. Ruoff, R. S. Nguyen, S. T. Aksay, I. A. Prud'Homme, R. K.; Brinson, L. C. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 327-331.
- (46) Kim, H. Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515-6530.
- (47) Mohanty, N.; Berry, V. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4469-4476.
- (48) Xu, M. Fujita, D.; Hanagata, N. *Small* **2009**, *5*, 2638-2649.
- (49) Hu, W. Peng, C. Luo, W. Lv, M. Li, X. Li, D. Huang, Q.; Fan, C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4317-4323.
- (50) Lu, X. Yu, M. Huang, H.; Ruoff, R. S. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269-272.
- (51) Eizenberg, M.; Blakely, J. M. *Surface Science* **1979**, *82*, 228-236.
- (52) Aizawa, T. Souda, R. Otani, S.; Ishizawa, Y. *Physical Review Letters* **1990**, *64*, 768-771.
- (53) Berger, C. Song, Z. Li, X. Wu, X. Brown, N. Naud, C. Mayou, D. Li, T. Hass, J. Marchenkov, A. N. Conrad, E. H. First, P. N.; De-Heer, W. A. *Science* **2006**, *312*, 1191-1196.
- (54) Park, S.; Ruoff, R. S. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 217-224.
- (55) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 10-11.
- (56) Staudenmaier, L. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481-1487.
- (57) Lerf, A. He, H. Forster, M.; Klinowski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477-4482.
- (58) He, H. Klinowski, J. Forster, M.; Lerf, A. *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53-56.

- (59) Stankovich, S. Piner, R. D. Chen, X. Wu, N. Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155.
- (60) Paredes, J. I. Villar-Rodil, S. Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir* **2008**, *24*, 10560-10564.
- (61) Jung, I. Pelton, M. Piner, R. Dikin, D. Stankovich, S. Watcharotone, S. Hausner, M.; Ruoff, R. S. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3569-3575.
- (62) Stankovich, S. Dikin, D. Piner, R. Kohlhaas, K. A. Kleinhammes, A. Jia, Y. Wu, Y. Nguyen, S.; Ruoff, R. *Carbon* **2007**, *45*, 1558-1565.
- (63) Wang, G. Yang, J. Park, J. Gou, X. Wang, B. Liu, H.; Yao, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8192-8195.
- (64) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1679-1682.
- (65) Mcallister, M. J. Li, J.-L. Adamson, D. H. Schniepp, H. C. Abdala, A. A. Liu, J. Herrera-Alonso, M. Milius, D. L. Car, R. Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4396-4404.
- (66) Williams, G. Seger, B.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487-1491.
- (67) Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10697-10701.
- (68) Li, X. Zhang, G. Bai, X. Sun, X. Wang, X. Wang, E.; Dai, H. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 538-542.
- (69) Vallés, C. Drummond, C. Saadaoui, H. Furtado, C. A. He, M. Roubeau, O. Ortolani, L. Monthieux, M.; Pénicaud, A. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15802-15804.
- (70) Li, X. Wang, X. Zhang, L. Lee, S.; Dai, H. *Science* **2008**, *319*, 1229-1232.
- (71) Hao, R. Qian, W. Zhang, L.; Hou, Y. *Chemical Communications* **2008**, 6576-6578.
- (72) Liu, N. Luo, F. Wu, H. Liu, Y. Zhang, C.; Chen, J. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1518-1525.
- (73) Lu, J. Yang, J.-xiang; Wang, J. Lim, A. Wang, S.; Loh, K. P. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2367-2375.
- (74) Hernandez, Y. Nicolosi, V. Lotya, M. Blighe, F. M. Sun, Z. De, S. McGovern, I. T. Holland, B. Byrne, M. Gun'Ko, Y. K. Boland, J. J. Niraj, P. Duesberg, G. Krishnamurthy, S. Goodhue, R. Hutchison, J. Scardaci, V. Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563-568.
- (75) Hernandez, Y. Lotya, M. Rickard, D. Bergin, S. D.; Coleman, J. N. *Langmuir* **2010**, *26*, 3208-3213.
- (76) Khan, U. O'Neill, A. Lotya, M. De, S.; Coleman, J. N. *Small* **2010**, *6*, 864-871.
- (77) Lotya, M. King, P. J. Khan, U. De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155-3162.

- (78) Neill, A. O. Khan, U. Nirmalraj, P. N. Boland, J.; Coleman, J. N. *Journal of Physical Chemistry* **2011**, *115*, 5422-5428.
- (79) Behabtu, N. Lomeda, J. R. Green, M. J. Higginbotham, A. L. Sinitskii, A. Kosynkin, D. V. Tsentelovich, D. Parra-Vasquez, a N. G. Schmidt, J. Kesselman, E. Cohen, Y. Talmon, Y. Tour, J. M.; Pasquali, M. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 406-411.
- (80) Szabó, T. Berkesi, O. Forgó, P. Josepovits, K. Sanakis, Y. Petridis, D.; Dékány, I. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2740-2749.
- (81) Schniepp, H. C. Li, J.-luen; Mcallister, M. J. Sai, H. Herrera-alonso, M. Adamson, D. H. Prud, R. K. Car, R. Saville, D. A.; Aksay, I. A. *Chemistry of Materials* **2006**, *2*, 8535-8539.
- (82) Schniepp, H. C. Kudin, K. N. Li, J.-L. Prud'homme, R. K. Car, R. Saville, D. A.; Aksay, I. A. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2577-2584.
- (83) Meyer, J. Geim, A. K. Katsnelson, M. Novoselov, K. Obergfell, D. Roth, S. Girit, C.; Zettl, A. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 101-109.
- (84) Mkhoyan, A. K. Contryman, A. W. Silcox, J. Stewart, D. A. Eda, G. Mattevi, C. Miller, S.; Chhowalla, M. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1058-1063.
- (85) Ferrari, A. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (86) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126-1130.
- (87) Nemanich, R. G.; Solin, S. A. *Physical Review B* **1979**, *20*, 392-401.
- (88) Ferrari, A. Meyer, J. Scardaci, V. Casiraghi, C. Lazzeri, M. Mauri, F. Piscanec, S. Jiang, D. Novoselov, K. Roth, S.; Geim, A. K. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 1-4.
- (89) Graf, D. Molitor, F. Ensslin, K. Stampfer, C. Jungen, A. Hierold, C.; Wirtz, L. *Nano Letters* **2007**, *7*, 238-242.
- (90) Fujita, M. Wakabayashi, K. Nakada, K.; K. Kusakabe *Journal of the Physical Society of Japan* **1996**, *65*, 1920-1923.
- (91) Affoune, A. M. Prasad, B. L. V. Sato, H. Enoki, T. Kaburagi, Y.; Y. Hishiyama *Chemical Physics Letters* **2001**, *348*, 17-20.
- (92) Kang, Z. Wang, E. Mao, B. Su, Z. Gao, L. Lian, S.; Xu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6534.
- (93) Xiong, Y. Xie, Y. Li, X.; Li, Z. *Carbon* **2004**, *42*, 1447-1453.
- (94) Cano-Márquez, A. G. Rodríguez-Macías, F. J. Campos-Delgado, J. Espinosa-González, C. G. Tristán-López, F. Ramírez-González, D. Cullen, D. A. Smith, D. J. Terrones, M.; Vega-Cantú, Y. I. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1527-1533.
- (95) Jiao, L. Zhang, L. Wang, X. Diankov, G.; Dai, H. *Nature* **2009**, *458*, 877-880.
- (96) Terrones, M. *Nature* **2009**, *458*, 845-846.

- (97) Kim, K. Sussman, A.; Zettl, A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1362-1326.
- (98) Mccarleyj, R. L. Hendricks, S. A.; Bard, A. J. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 10089-10092.
- (99) Moreno-Moreno, M. Castellanos-Gomez, A. Rubio-Bollinger, G. Gomez-Herrero, J.; Agraït, N. *Small* **2009**, *5*, 924-927.
- (100) Krasheninnikov, A. V.; Banhart, F. *Nature Materials* **2007**, *6*, 723-733.

CAPITOLO II

MATERIALI NANOCOMPOSITI POLIMERICI

II.1 COMPOSITI E NANOCOMPOSITI

In virtù della forte capacità di cambiamento generabile in numerosi settori industriali, le nanotecnologie rappresentano un ambito di ricerca in forte crescita ed in rapida evoluzione. Esse sono presenti in tutti i campi della ricerca tradizionale, dall'ingegneria alla chimica, dalla biologia alla medicina, dalla fisica alla scienza dei materiali e sono caratterizzate dalla dimensione nanometrica di materiali, strumenti e sistemi utilizzati, dall'elevata multidisciplinarietà degli ambiti di ricerca e dall'elevata applicabilità dei risultati in campo industriale. In particolare, i materiali polimerici nei quali sono disperse delle particelle inorganiche nanometriche tipicamente con almeno una dimensione di 10-100 Å sono chiamati nanocompositi polimerici.¹

Durante l'evoluzione della ricerca per l'ottenimento di materiali con migliori proprietà termiche, meccaniche, elettriche, di barriera, e per diminuire i costi di produzione, alle matrici polimeriche sono state aggiunte numerose sostanze di vari tipi, in modo da formare dei materiali risultanti che vengono chiamati compositi. In particolare, essi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un prodotto con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza, in cui il miglioramento prestazionale è dovuto all'aumento di densità indotto dall'aggiunta del secondo componente, che d'altro canto tende a limitare la lavorabilità del materiale. Questi materiali sono chiamati compositi o macrocompositi e possono essere classificati in tre categorie generali:

- materiali costituiti da una matrice continua comprendente una o più fasi disperse costituite da particelle discrete;
- compositi caricati con fibre (microcompositi);
- sistemi costituiti da una o più fasi continue formanti reticoli interpenetranti.

Con riferimento ai primi due casi, la fase polimerica viene chiamata matrice, mentre il secondo componente costituisce la carica (o *filler*), la quale è in genere una sostanza di natura inorganica sia sintetica che naturale e può essere costituita da particelle, lamine o fibre. Tra le due componenti non c'è nessuna interazione significativa all'interfaccia tra il polimero ed il riempitivo e ciò limita in parte la possibilità di aumenti prestazionali del materiale risultante.

Quando invece le dimensioni della carica raggiungono l'ordine di grandezza dei nanometri, la percentuale di atomi di superficie rispetto al numero totale di atomi diviene via via più significativa per cui la regione interfacciale, che rappresenta la zona di "comunicazione" tra matrice e carica, aumenta notevolmente (Fig. II.1); tale fenomeno è definito *nano effect*^{2,3} ed il materiale risultante è un nanocomposito. Esso è costituito da una dispersione ultrafine in cui l'area di contatto tra matrice e carica è enorme, per cui bastano quantità di *nanofiller* molto piccole per ottenere notevoli incrementi prestazionali nel polimero, minimizzando inoltre gli effetti indesiderati come l'aumento della densità, la diminuzione della lavorabilità e l'alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e di aspetto superficiale del polimero che si osservano nel caso dei materiali compositi tradizionali. Ad esempio, per garantire prestazioni comparabili di rinforzo è sufficiente il 5-6 % in peso di nanocarica, contro percentuali maggiori del 20 % in peso tipiche di un riempitivo classico.

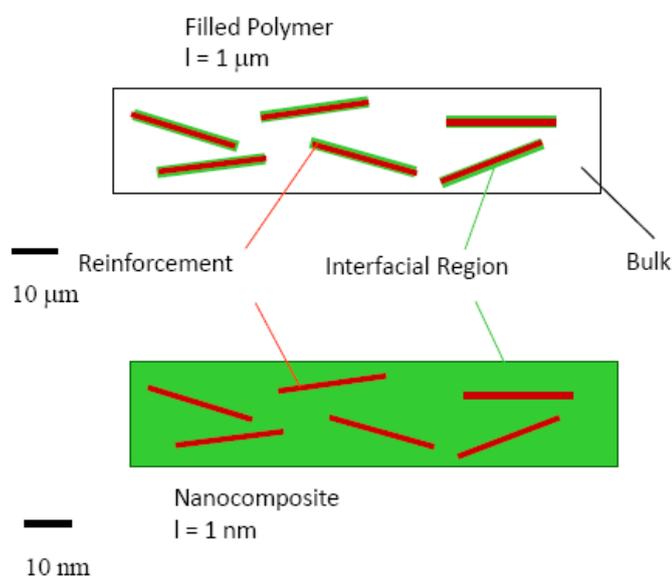


Figura II.1 Confronto schematico tra un composito contenente delle fibre micrometriche ed un nanocomposito con la stessa frazione in volume di fibre nanometriche. Le zone verdi che rappresentano la regione interfacciale sono molto più estese nel nanocomposito.

Si possono distinguere tre tipi di *nanofiller*, a seconda di quante dimensioni (altezza, lunghezza, larghezza) nelle particelle disperse siano dell'ordine dei nanometri (Fig. II.2):

- quando tutte e tre le dimensioni sono nanometriche, si parla di particelle isodimensionali, come fullereni, particelle sferiche di silice^{4,5}, *nanocluster* semiconduttori,⁶ *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)*.^{7,8}

- quando due dimensioni sono nanometriche mentre la terza è più grande, e si hanno delle strutture elongate, si parla di nanotubi o *whisker*, come ad esempio nanotubi di carbonio^{9,10} o *whiskers* di cellulosa.^{11,12}
- quando le particelle possiedono solamente una dimensione nanometrica, come il grafene o le argille esfoliate, esse hanno la forma di fogli spessi alcuni nanometri ma con lunghezza e larghezza molto più grandi, ed i materiali risultanti sono chiamati *polymer-layered crystal nanocomposite*.¹³

Passando da particelle isodimensionali a particelle bidimensionali si massimizzano le interazioni tra i *nanofiller* e la matrice, che sono alla base delle proprietà uniche dei nanocompositi.

Nel corso degli anni sono stati ottenuti materiali con elevato modulo di Young,¹⁴⁻¹⁷ resistenza al calore¹⁸, maggiore impermeabilità ai gas^{19,20} e resistenza alla fiamma²¹ ed aumento della biodegradabilità dei polimeri.²² I settori di applicazione dei nanocompositi possono essere molteplici, proprio perché le proprietà che si possono migliorare sono molte e molto diverse tra loro. Si trovano quindi applicazioni nel campo automobilistico e dei trasporti in genere, nel campo farmaceutico, alimentare (*packaging*), nell'elettronica, nello sport, nell'ambito biomedico e in altri ancora. In alcuni di questi settori come ad esempio nel campo dei materiali per mezzi di trasporto (aerei, auto) sono già presenti nanocomposito prodotti su larga scala ed utilizzati abitualmente, in altri settori, invece, l'utilizzo di nanocompositi è solo allo stato embrionale e molto lavoro di ricerca deve essere ancora eseguito prima di arrivare a produzioni industriali.

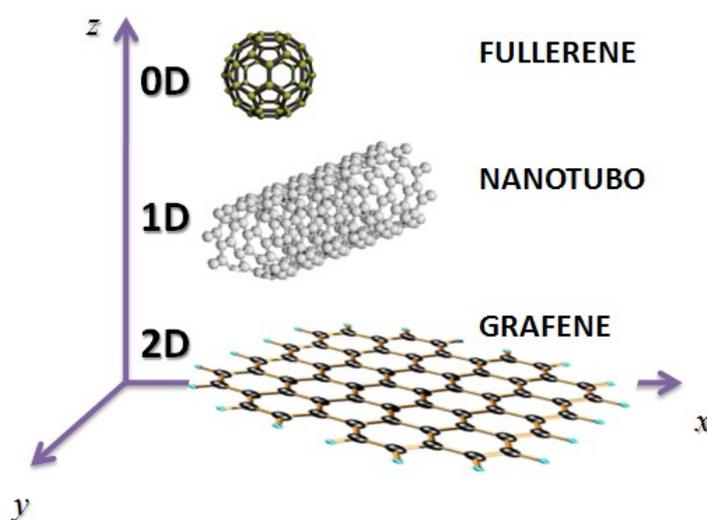


Figura II.2. Esempio di nanoparticelle di carbonio con diverse dimensioni nanometriche: il fullerene è una particella zerodimensionale, il nanotubo è monodimensionale, il grafene è bidimensionale.

II.2 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE ZERODIMENSIONALI

II.2.1 POSS

I POSS sono dei particolari silicati a gabbia, in cui silicio e ossigeno formano una struttura poliedrica tridimensionale con un atomo di silicio in ogni vertice. Questi atomi possono legare dei sostituenti, la cui natura determina le proprietà fisiche e chimiche del silicato. I silicati con struttura a gabbia $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, dove R è un composto organico o inorganico, n è pari a 6, 8, 10 o 12 sono chiamati *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane* (Fig. II.3).²³ E' da notare come la formula di struttura dei POSS $(\text{RSiO}_{1.5})$ sia intermedia tra quella della silice $(\text{RSiO}_2)_n$ e quella dei silicani $(\text{R}_2\text{SiO})_n$.

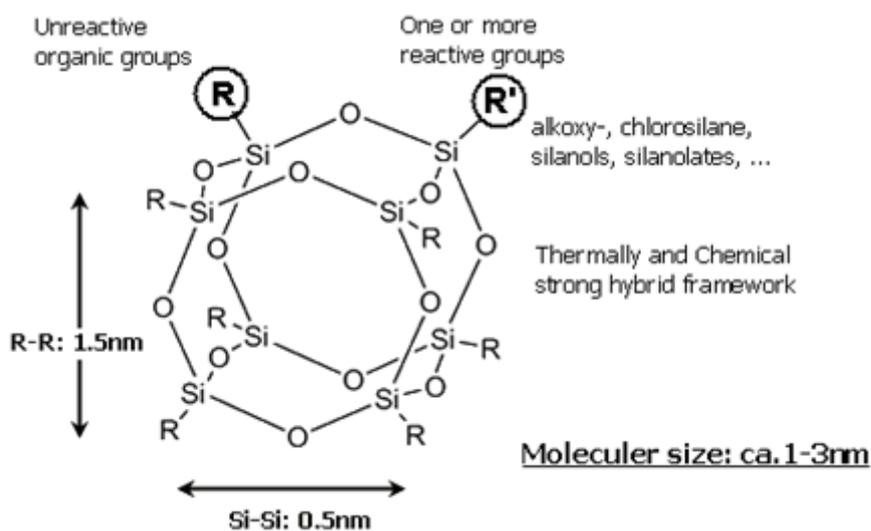


Figura II.3. Struttura tipica e caratteristiche di un POSS.

La struttura a gabbia silsesquioxanica viene considerata come una delle più piccole forme di silice esistenti. Il diametro della gabbia varia fino ad un valore massimo di 30 Å, ed è mediamente molto più piccolo delle particelle di silice colloidale. Per questo motivo i polimeri contenenti i POSS sono considerati dei nanocompositi.

La natura dei gruppi R è fondamentale per determinare le proprietà che i POSS possono conferire al polimero: i gruppi R organici non reattivi (alchili, cicloalchili, arili) presenti nella molecola permettono la compatibilizzazione col polimero attraverso interazioni non polari, mentre uno o più gruppi R reattivi (acrilici, metacrilici ecc.) consentono la formazione di legami col polimero. E' proprio questa caratteristica che differenzia i POSS dagli altri tipi di cariche: essi possono essere utilizzati come

semplici monomeri organici ed in questo modo si possono ottenere dei materiali in cui i rinforzi sono legati direttamente alla catena polimerica.

Le applicazioni principali in cui i POSS vengono usati sono:

- materiali con bassa costante dielettrica;
- materiali per litografia a fascio elettronico;
- catalizzatori omogenei ed eterogenei: la struttura a gabbia dei POSS può essere facilmente aperta per permettere l'introduzione di metalli di transizione. Si possono così ottenere dei catalizzatori selettivi omogenei e non, per reazioni organiche ed inorganiche;
- nanocariche per l'ottenimento di materiali polimerici nanocompositi con proprietà intermedie tra quelle di un polimero e quelle delle ceramiche.

In particolare, i POSS sono stati utilizzati per la preparazione di nanocompositi ibridi con poliammidi,²⁴⁻²⁶ resine epossidiche,^{7,27,28} poli(metacrilati)²⁹⁻³¹, norborneni,³² poliuretani,^{33,34} polistireni.^{35,36}

Per questi materiali si sono osservate le seguenti proprietà:^{37,38}

- aumento della temperatura di decomposizione;
- aumento notevole (100-200 °C) della temperatura di transizione vetrosa (T_g), che a volte supera anche la temperatura di decomposizione del polimero;
- riduzione dell'infiammabilità;
- riduzione della densità
- incremento della permeabilità all'ossigeno
- abbassamento della conduttività termica
- resistenza all'ossidazione
- riduzione della viscosità
- miglioramento delle proprietà meccaniche: aumentano il modulo e la durezza del materiale, mentre le caratteristiche di deformazione e sforzo rimangono invariate.

Il miglioramento delle proprietà fisiche dei polimeri è dovuto alla capacità dei POSS di controllare la mobilità delle catene pur mantenendo la processabilità e le proprietà meccaniche del polimero di partenza. Questo è la conseguenza diretta delle sue dimensioni nanometriche e della relazione dimensionale col polimero: ogni particella di POSS ha dimensioni confrontabili con un tratto di catena polimerica (Fig. II.4).

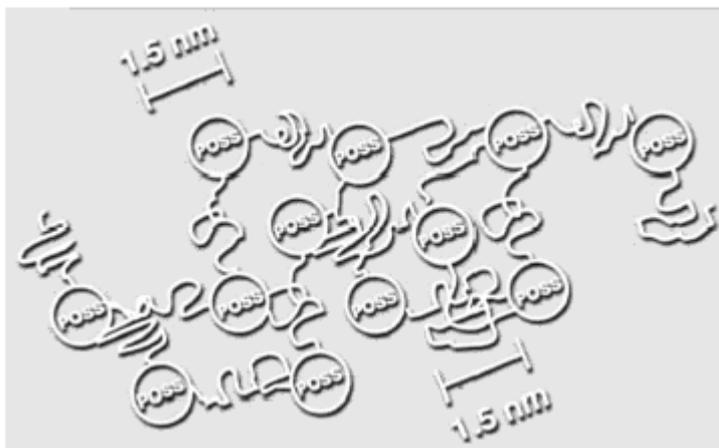


Figura II.4. confronto tra le dimensioni di una particella di POSS e una catena polimerica in un nanocomposito.

II.2.2 METALLI

Un ruolo di primo piano nel settore dei materiali nanocompositi spetta alle polveri nanometriche di metalli, essi infatti sono tra le sostanze che subiscono la più ampia alterazione delle proprie caratteristiche chimico-fisiche se ridotti a dimensioni nanometriche. I nanocompositi metallo-polimero si ottengono quando dei nanocristalli di un metallo vengono dispersi in una matrice polimerica. In essi, le nuove proprietà dei metalli vengono utilizzate per fornire ai materiali plastici caratteristiche funzionali avanzate, che possono essere sfruttate in una vasta gamma di applicazioni. Queste comprendono l'inclusione di nanoparticelle metalliche in matrici dielettriche con proprietà di conducibilità variabile,^{39,40} nanocompositi con particolari proprietà ottiche,^{41,42} magnetiche^{43,44} e con migliori proprietà catalitiche.⁴⁵

Per esempio, particolarmente interessanti risultano i nanocompositi polimerici caricati con nanoparticelle d'argento. Esso infatti possiede spiccate proprietà antimicrobiche tanto che bastano quantità dell'ordine di una parte su 100 milioni per avere un'efficace azione antibatterica.⁴⁶ La ricerca biomedica ha dimostrato che nessun organismo capace di causare malattie (batteri, virus e funghi) può vivere più di qualche minuto in presenza di una traccia, seppur minuscola, di argento metallico. L'efficacia dell'argento è legata alla sua capacità di rilasciare ioni nell'ambiente quando viene a contatto con l'acqua. Ad esempio, In figura II.5 è mostrato l'effetto battericida degli ioni argento su una colonia di batteri di stafilococco.⁴⁷

Finora, è stato sviluppato soltanto un numero limitato di tecniche per la preparazione delle nanoparticelle metalliche. Inoltre, spesso si tratta di approcci molto specifici, validi solo per particolari coppie polimero/metallo e non in grado di portare all'ottenimento di sistemi in cui le

particelle risultano singolarmente disperse nella matrice polimerica. Tuttavia si possono distinguere due metodologie di ottenimento:

- Metodo *top-down*: si basa su metodi di miniaturizzazione attraverso litografia a fasci di elettroni, ioni o raggi X. In particolare, un monolite è progressivamente tagliato in modo da generare prima un “*quantum well*” (struttura bidimensionale, cioè con sole due dimensioni finite), quindi un “*quantum wire*” (struttura monodimensionale, con una sola dimensione finita) ed infine un “*quantum dot*” (struttura zerodimensionale, in cui tutte le dimensioni sono in scala nanometrica).
- Metodo *bottom-up*: la nanostruttura è generata per successive addizioni di atomi. La tecnica è basata su procedure di precipitazione da fase vapore o da solidi o liquidi sovrassaturi. I metodi di miniaturizzazione non sono al momento in grado di produrre nanostrutture con una dimensione inferiore ai 100 nm. Tali tecniche sono più efficaci in quanto consentono la produzione di quantità massive di materiale nanostrutturato, si offrono ad un trasferimento su ampia scala e consentono il controllo della dimensione della struttura a partire da un livello atomico o molecolare.

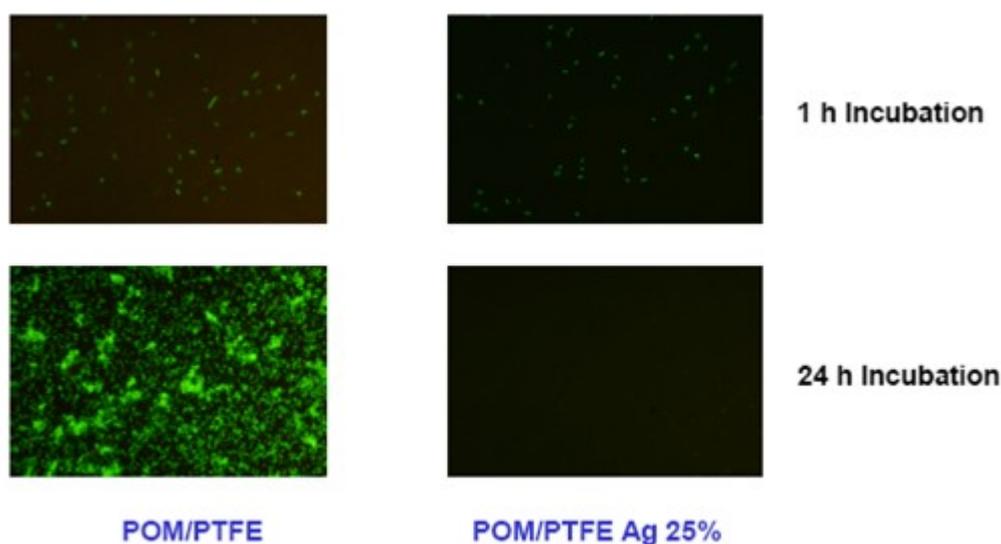


Figura II.5. Visualizzazione della crescita di batteri di stafilococco mediante microscopio, dopo trattamento con sostanze fluorescenti. I batteri sono stati fatti crescere su poliossimetilene (POM) ricoperto di politetrafluoroetilene (PTFE) (sinistra) e sul medesimo substrato additivato con argento (destra). In quest'ultimo la crescita dei batteri dopo 24 ore viene azzerata.

Per quanto riguarda la produzione dei nanocompositi polimerici con metalli, allo stato attuale due tecniche vengono usualmente citate in letteratura, ovvero:

- metodo di sintesi *in situ*: le nanoparticelle vengono generate direttamente in seno alla matrice polimerica dalla decomposizione di un precursore metallico. Prima il monomero viene polimerizzato in soluzione con gli ioni metallici, quindi il metallo viene ridotto per l'ottenimento delle nanoparticelle. Questa seconda fase può essere condotta attraverso riduzione chimica, termica o fotoindotta.
- metodo di sintesi *ex-situ*: le nanoparticelle sono prima prodotte attraverso metodi di sintesi chimica, quindi vengono distribuite nella soluzione da polimerizzare.

II.3 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE MONODIMENSIONALI

II.3.1 NANOTUBI DI CARBONIO

Come riportato anche nel capitolo I, i nanotubi in carbonio sono stati scoperti nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni.⁴⁸ In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie: i nanotubi a parete singola (*single-walled nanotube*, SWNT) e i nanotubi a parete multipla (*multi-walled nanotube*, MWNT).

Gli SWNT possono essere considerati, per conformazione e struttura, come degli appartenenti alla famiglia dei fullereni e sono stati prodotti per la prima volta nel 1993.⁴⁹ Un SWNT ideale è descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche (Fig. II.6). Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le due semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione gli SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti", e sono chiamati anche *buckytube*. L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro degli SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali.

I MWNT sono più prossimi alla famiglia dei nanofilamenti, cioè strutture fibrose il cui diametro è compreso tra qualche decina e qualche centinaio di nanometri. Queste fibre possono avere strutture molto differenti, che comprendono i *graphite whisker*, costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, e le fibre *platelet*, costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra. I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici (Fig. II.7a), e per questo vengono

chiamati nanotubi a parete multipla; spesso sono presenti dei legami tra le varie pareti (*lip-lip interaction*, Fig II.7b) che stabilizzano la crescita del nanotubo stesso⁵⁰.

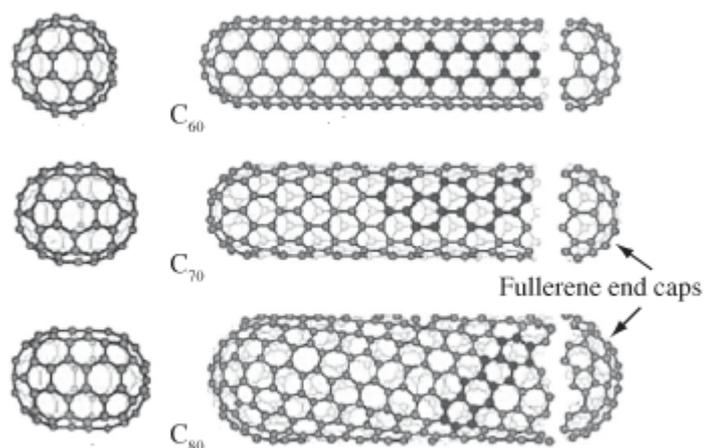


Figura II.6. Struttura di diversi tipi di SWNT.



Figura II.7. Struttura di un MWNT (a) ed esempi di MWNT con *lip-lip interaction* (b).

I nanotubi possiedono delle caratteristiche meccaniche e funzionali di assoluto livello, associate ad un peso specifico (quello del carbonio) di molto inferiore a quello della maggior parte dei metalli. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre spezzare tutti i legami covalenti carbonio-carbonio che lo compongono (i quali sono particolarmente forti), per cui ne consegue una resistenza meccanica elevatissima.⁵¹ E' stato calcolato che il modulo di Young teorico di un nanotubo possa arrivare sino a 4 TPa,⁵² e la sua resistenza a trazione dovrebbe essere di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte inferiore). I nanotubi non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili, e possono essere piegati fino a

circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. L'estrema resistenza, unita alla flessibilità, rende questi materiali ideali per l'uso come rinforzo nelle matrici polimeriche, producendo nanocompositi ad elevate prestazioni. L'impiego di nanotubi nella produzione di fibre può portare alla creazione di compositi molto più resistenti degli attuali basati sulle fibre di carbonio tradizionali.

Per ciò che riguarda le proprietà elettriche i nanotubi possono comportarsi sia come conduttori che come semiconduttori a seconda della modalità con cui sono costruiti.^{53,54} Questa caratteristica è molto importante per applicazioni nel campo dell'elettronica: essi potrebbero sostituire i tradizionali conduttori e semiconduttori nei *microchip*. Tra i risultati più interessanti in questo campo va annoverato un diodo nanometrico formato da due nanotubi che permette il passaggio della corrente in un senso ma non in quello opposto.⁵⁵

Infine, a causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità,^{56,57} ed il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questo può essere effettuato mediante ossidazione con ossigeno, CO, oppure acidi ossidanti come HNO₃ o H₂SO₄.

La limitazione principale all'utilizzo dei nanotubi è attualmente costituita dal loro costo.

II.4 NANOCOMPOSITI CON PARTICELLE BIDIMENSIONALI

II.4.1 SILICATI LAMELLARI

Tra tutte le potenziali nanocariche che si possono utilizzare, quelle basate sulle argille ed i silicati lamellari sono certamente le più studiate, probabilmente a causa della disponibilità e dei bassi costi dei materiali di partenza, ma anche perché la loro chimica di intercalazione è stata ampiamente investigata.^{58,59} Esse infatti sono particolarmente adatte ad essere utilizzate per la fabbricazione dei nanocompositi a causa del notevole effetto rinforzante e dell'elevato rapporto di forma (lunghezza/diametro) degli strati che le costituiscono. Virtualmente tutte le famiglie di solidi lamellari mostrano questi attributi, ma le argille della famiglia delle smectiti (tra le quali la montmorillonite è la più diffusa) e i silicati a strati sono i materiali più adatti per la progettazione dei nanocompositi, essenzialmente per due motivi: in primo luogo, possono essere facilmente modificati chimicamente per essere resi compatibili con il polimero e poterli così disperdere a livello nanometrico; in secondo luogo, si trovano facilmente in natura e possono essere ottenuti in forma mineralogicamente pura a

basso costo. Le smectiti possono essere anche sintetizzate, ma quelle reperite in natura e poi purificate, normalmente presentano un costo di produzione minore rispetto a quelle sintetiche.

I silicati lamellari comunemente usati nei nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati, caratterizzati dal possedere una forma laminare più o meno distorta. La montmorillonite, l'ectorite e la saponite (Tab. II.1), le varietà commercialmente più interessanti del gruppo delle argille smectitiche, sono i fillosilicati più comunemente usati.¹³

Tabella II.1. Composizione dei fillosilicati generalmente utilizzati nei nanocompositi. M rappresenta il generico catione monovalente, x il grado di sostituzione isomorfa, compreso tra 0.5 e 1.3, espresso anche come CEC: *Cation Exchange Capacity*.

Silicato	Posizione della sostituzione isomorfa	Formula generale
Montmorillonite	Ottaedrica	$M_x[Al_{4-x}Mg](Si)_8O_{20}(OH)_4$
Ectorite	Ottaedrica	$M_x[Mg_{6-x}Li](Si)_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	Tetraedrica	$M_x[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Le smectiti sono caratterizzate dalla presenza all'interno dell'interstrato (spazio compreso tra le lamine) di ioni e molecole di H₂O tenuti insieme da legami di tipo ione-dipolo. La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre, ma presentano un accumulo di cariche negative residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituente il reticolo (Al³⁺ al posto di Si⁴⁺, Mg²⁺ o Fe²⁺ al posto di Al³⁺); dovendosi ristabilire la neutralità elettrica, ioni di metalli alcalini ed alcalino-terrosi (principalmente Na⁺, Ca²⁺ e K⁺) s'intercalano tra le lamine del fillosilicato, accompagnati da molecole di H₂O. Ad esempio, il reticolo cristallino della montmorillonite¹⁵ è formato da tre strati bidimensionali, in cui uno strato centrale ottaedrico di allumina o magnesia è fuso a due strati tetraedrici esterni di silice (il Si è occasionalmente sostituito da Al) tramite il vertice, in modo che gli atomi d'ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico (Fig. II.8).

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è circa 1 nm e le altre due dimensioni possono variare da 30 nm a diversi micron a seconda del silicato. Da un punto di vista morfologico, ogni strato può essere considerato come una lamella di diametro all'incirca di 100-200 nm e di spessore di 1 nm. Le lamelle tendono ad aggregarsi per formare i cristalliti aventi uno spessore di qualche decina di

nanometri, questi a loro volta si agglomerano per dare origine alle particelle primarie, l'insieme delle quali costituisce gli aggregati.

L'effetto legante degli ioni metallici e delle molecole di H₂O interlaminari rendono difficile una delaminazione puramente meccanica, mentre può essere effettuata inserendo delle catene polimeriche tra gli strati.

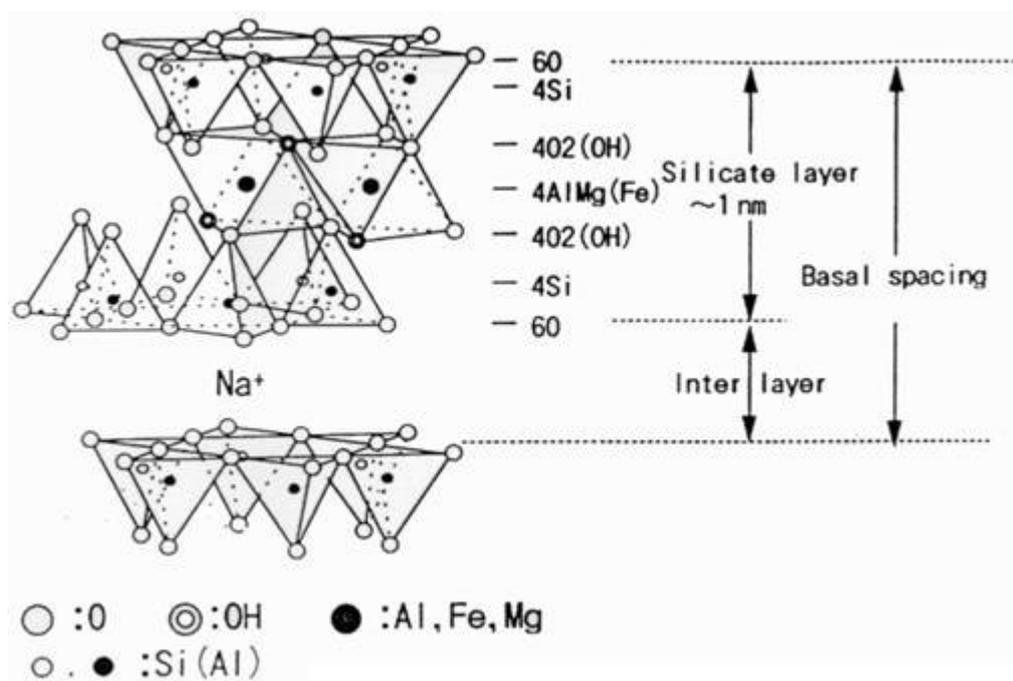


Figura II.8: Struttura chimica della montmorillonite.

II.4.1.1 Polymer Layered Silicate Nanocomposite

I cationi e l'acqua, più o meno saldamente legati, non fanno parte della struttura cristallina e sono facilmente sostituiti da altri cationi o molecole. Questa caratteristica è alla base di produzione di nanocompositi polimero/filosilicato (*PLSN: Polymer Layered Silicate Nanocomposite*).

La superficie di un'argilla è idrofila, quindi la diffusione di un polimero tra le lamine risulta complessa, per cui è necessario modificarla rendendola lipofila (od organofila). Si utilizzano a tal fine molecole con la testa idrofila, che si attaccano alla superficie dell'argilla, e catene alifatiche per rendere lipofilo lo strato tra le lamine e favorire l'intercalazione del polimero. Il tipo di compatibilizzante usato dipende dal tipo d'argilla (anionica o cationica); in alternativa si utilizzano gli amminoacidi, che hanno doppia funzionalità.⁶⁰ In tutti i casi ciò che si ottiene è un'organoargilla (*organoclay*).⁶¹

Per una data argilla, la massima quantità di cationi che può essere sostituita è più o meno costante ed è individuata dalla capacità di scambio cationico (*CEC, Cation Exchange Capacity*)⁶² di quella

specie. La CEC si misura in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100 grammi (meq/100 g) e, per quanto concerne la montmorillonite, si sono trovati valori compresi tra 80 e 150 meq/100g (dipendenti dal grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo).

Il primo nanocomposito con un organoargilla fu realizzato nel 1976 da Fujiwara e Sakamoto della Unichika Co. Una decade più tardi il team di ricercatori della Toyota perfezionò i metodi per produrre nanocompositi a base di nylon 6-*clay* usando la polimerizzazione *in situ*.⁶³ Numerosi gruppi di ricercatori hanno poi realizzato nanocompositi di argilla a base di vari polimeri inclusi tra gli altri polistirene,⁶⁴ resine epossidiche,⁶⁵⁻⁶⁷ poli(caprolattame),⁶⁸ poliuretani⁶⁹ e poliesteri.⁷⁰

II.4.1.2 Preparazione Dei PLSN

Generalmente i PLSN sono ottenuti per intercalazione (inserzione reversibile di una specie in una ospitante a struttura lamellare che mantiene la propria struttura) di un polimero o di un monomero che polimerizza successivamente tra le gallerie dei cristalli lamellari.

Come già detto, il *nanofiller* deve essere compatibilizzato per aumentarne il carattere idrofobo e favorirne l'adesione e la dispersione nella matrice polimerica. La compatibilizzazione dei fillosilicati viene realizzata attraverso reazioni di scambio ionico in modo da sostituire i cationi metallici (generalmente Na^+ e Ca^{2+}) con altri aventi maggiore affinità con la matrice polimerica; nel materiale risultante le dimensioni dell'interstrato del silicato aumentano favorendo la penetrazione delle catene polimeriche tra gli strati ed incrementando ulteriormente le interazioni tra le due fasi. Gli agenti compatibilizzanti sono costituiti da un gruppo idrofilo, che si lega a gruppi polari come H_2O e argilla, e uno organofilo affine al polimero; quelli di uso comune sono gli amminoacidi, i silani e gli ioni alchilammonio. I primi sono molecole costituite da un gruppo amminico basico ($-\text{NH}_2$) e da uno carbossilico di tipo acido ($-\text{COOH}$) che vengono ionizzati per mezzo di composti acidi trasferendo un protone al gruppo amminico in modo da favorire lo scambio ionico tra i cationi intercalati tra gli strati d'argilla ed il catione creato. I silani sono caratterizzati dalla generica formula R-SiX_3 , dove R è un gruppo organico legato al Si in modo idroliticamente stabile, mentre X rappresenta un generico gruppo che viene sostituito dall'ossidrile $-\text{OH}$ per idrolisi. Così modificati, i silani sono in grado di reagire con le superfici inorganiche contenenti i gruppi $-\text{OH}$. Infine, gli ioni alchilammonio derivano per lo più dalle alchilammine primarie che, poste in un mezzo acido, vengono protonate per dare ioni di formula R-NH_3^+ dove R è un gruppo alchilico con numero di carboni che varia tra 1 e 18.

II.4.1.3 Classificazione E Morfologia Dei PLSN

In base alla natura dei componenti e del metodo di preparazione scelti, i PLSN possono essere classificati (Fig. II.9) come¹³:

- compositi convenzionali: quando un polimero non può essere intercalato tra le lamine dei silicati, la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata; ne risulta una struttura a fasi separate, le cui proprietà sono quelle dei microcompositi tradizionali.
- nanocompositi intercalati: sono costituiti da singole molecole di polimero insinuate tra i piani cristallini del fillosilicato; gli strati del *filler* vengono allontanati (generalmente 1-4 nm) ma il silicato mantiene la sua ordinata struttura a strati. La morfologia finale è quella di un composito in cui la fase cristallina è sempre presente e non completamente dispersa nella fase plastica.

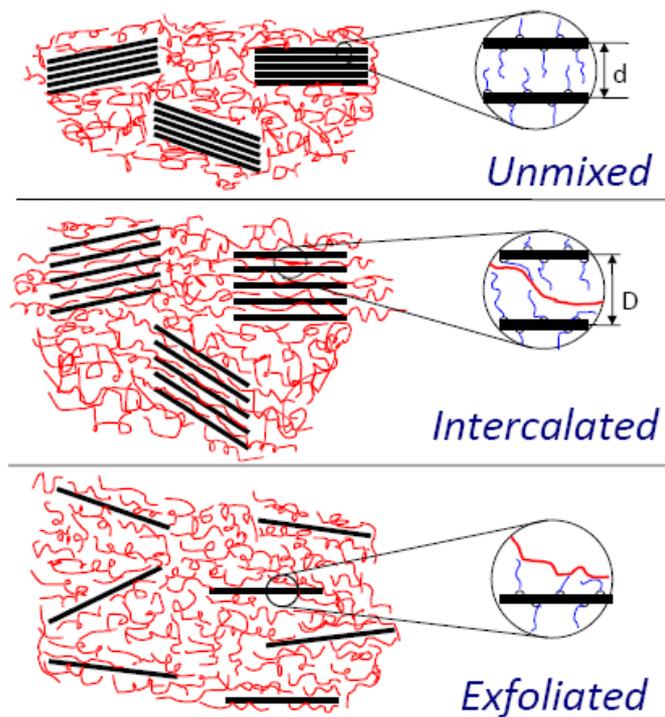


Figura II.9. Morfologia dei compositi a separazione di fase, intercalati ed esfoliati.

- nanocompositi esfoliati: la penetrazione delle molecole di polimero è molto più estesa e la distanza tra le lamelle aumenta al punto da divenire maggiore del loro raggio di girazione, con conseguente totale annullamento delle interazioni tra le lamelle stesse, che quindi perdono il loro parallelismo e risultano orientate casualmente le une rispetto alle altre. La fase cristallina

viene distrutta e si ottiene un'eccellente dispersione della carica nella matrice, a cui corrispondono i massimi incrementi prestazionali possibili.

Un nanocomposito intercalato costituisce un sistema a miscibilità limitata, mentre un nanocomposito esfoliato è un sistema a completa miscibilità.

Per discriminare tra questi diversi casi vengono usate solitamente due tecniche complementari. La diffrazione di raggi X (XRD) è utilizzata per identificare i sistemi intercalati; in essi, la struttura ripetitiva viene preservata ed è possibile determinare lo spazio tra gli strati di silicato. L'intercalazione delle catene polimeriche solitamente fa aumentare questo valore (Fig. II.10) portando ad uno spostamento del picco di diffrazione verso angoli più bassi. Nelle strutture esfoliate non sono invece visibili picchi di diffrazione sia perché gli spazi tra le varie lamine di silicato sono molto grandi sia perché non si ha una struttura ordinata. In questo caso, la caratterizzazione viene effettuata mediante la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Nella Figura II.11 vengono mostrate due micrografie TEM di una nanocomposito esfoliato e di uno intercalato.

In realtà, intercalazione ed esfoliazione, così come sono stati presentati sono casi estremi e ideali: in generale, un PLSN sarà parzialmente intercalato e parzialmente esfoliato. Ad esempio, possiamo considerare un PLSN con un contenuto aumento della distanza tra le lamelle (tipico di un intercalato) orientate però casualmente (come in un esfoliato) o, viceversa, lamelle molto distanziate ma disposte parallelamente le une rispetto alle altre.

In base a quanto detto sopra la classificazione dei nanocompositi su basi morfologiche si arricchisce allora di diverse categorie:

- intercalato ordinato: l'ampiezza degli interstrati è di pochi nanometri e il parallelismo tra le lamelle è mantenuto;
- intercalato disordinato: esiste una non trascurabile frazione di lamelle orientate casualmente (come in un nanocomposito esfoliato);
- parzialmente esfoliato: le lamelle sono mediamente molto distanti le une dalle altre e solo una parte sono ravvicinate e parallele (come in un intercalato);
- esfoliato ordinato: le lamelle del fillosilicato sono molto distanti le une dalle altre ma mantengono un elevato grado di parallelismo;
- esfoliato disordinato: le lamelle sono molto distanti le une dalle altre (più del loro raggio di girazione) e le loro interazioni sono trascurabili.

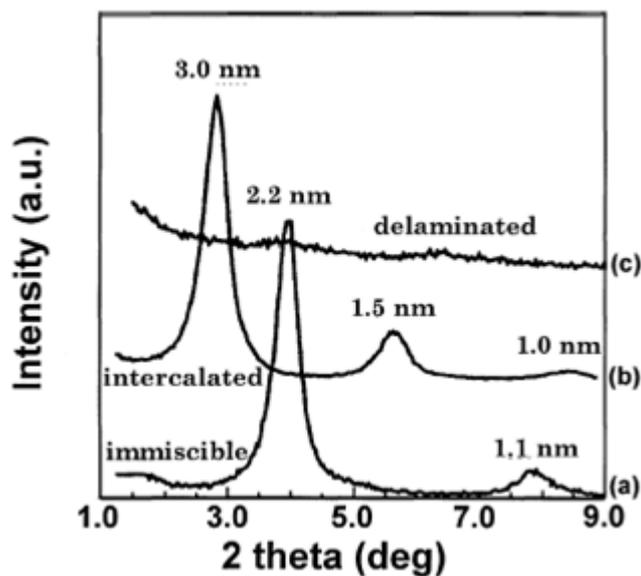


Figura II.10. Pattern di diffrazione XRD per un microcomposito a separazione di fase (a), un nanocomposito intercalato (b), ed uno esfoliato (c).

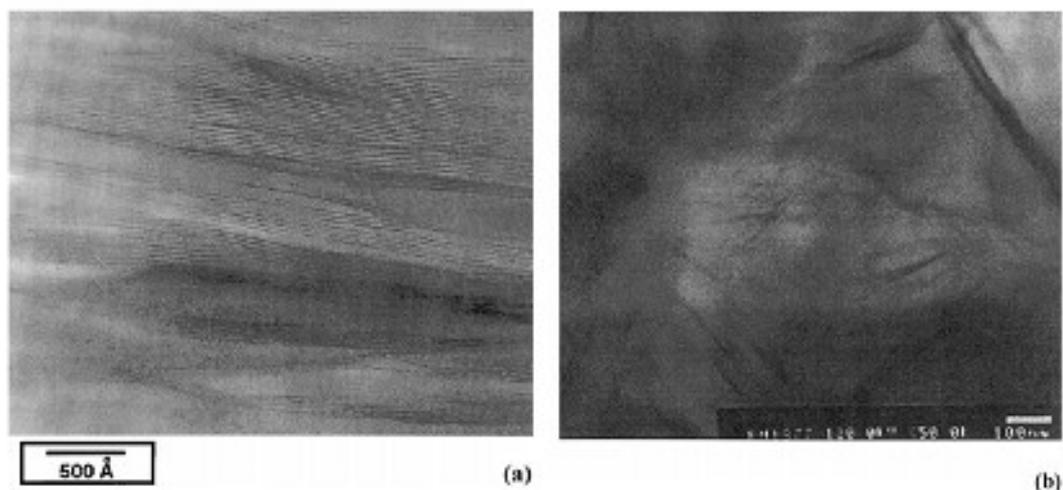


Figura II.11. Micrografie TEM per un nanocomposito intercalato (a) e per uno esfoliato (b).

II.4.2 GRAFENE

La scoperta del grafene con la sua combinazione di straordinarie proprietà e la sua possibilità di essere disperso in vari polimeri ha permesso la creazione di una nuova classe di materiali nanocompositi, accanto a quelli “tradizionali” elencati prima.

I metodi *top-down*, basati sull'esfoliazione/separazione della grafite sia naturale che modificata sono quelli più utilizzati per la produzione di nanocompositi con grafene, poiché permettono una produzione su larga scala; in particolare, fino ad ora la maggior parte di questi materiali è stata prodotta a partire dall'ossido di grafite (GO), che è stato introdotto nelle matrici polimeriche sia direttamente sia dopo riduzione o modificazione chimica. Un grande vantaggio del GO è dato dal fatto che esso contiene dei gruppi ossidrilici ed epossidici, che sono dei punti di attacco ottimali per la funzionalizzazione e la compatibilizzazione del grafene con la matrice polimerica.⁷¹⁻⁷³ Un problema legato al GO è che, essendo costituito da fogli piatti, tende a riaggregarsi e a perdere la sua natura di nanocarica, soprattutto dopo essere stato sottoposto a riduzione. In genere per prevenire questo si utilizzano dei tensioattivi⁷⁴ per stabilizzare le particelle in sospensione, oppure si introducono dei polimeri prima di effettuare la riduzione.⁷⁵

Il meccanismo di interazione tra il polimero ed il grafene dipende da numerosi fattori, quali polarità, peso molecolare, idrofobicità e gruppi reattivi del polimero, del grafene/grafite e dell'eventuale solvente.⁷⁶ Ci sono tre strategie principali che vengono seguite per la sintesi dei nanocompositi:

- Polimerizzazione intercalativa *in situ*. In questo metodo il grafene o il grafene modificato chimicamente (CMG) viene prima disperso nel monomero liquido, quindi viene aggiunto un iniziatore adatto ed infine viene avviata la polimerizzazione sia termica che UV.^{77,78} Con questo metodo è stata prodotta una vasta gamma di nanocompositi, ad esempio di polistirene,⁷⁹ poli(metilmetacrilato)⁸⁰ poliimmidi⁸¹ polietilentereftalato.⁸²
- Intercalazione in soluzione. Questo metodo è basato sull'uso di un solvente capace di disperdere il grafene e allo stesso tempo solubilizzare il polimero. Il grafene o il CMG possono essere dispersi facilmente in solventi come acqua, acetone, cloroformio, tetraidrofurano, dimetilformammide, toluene. Il polimero viene adsorbito sulla superficie delle lamine di grafene e, quando il solvente viene evaporato, esse tendono a riimpilarsi, dando origine al nanocomposito.⁸³ Questa strategia può essere usata per sintetizzare nanocompositi epossidici, ma la rimozione del solvente rappresenta un punto critico del processo. Infatti, è necessario che un numero relativamente elevato di molecole di solvente desorbano dalla superficie del grafene per permettere l'alloggiamento delle catene polimeriche. Questo metodo viene solitamente utilizzato per la sintesi di nanocompositi di polimeri poco o per niente polari, come polipropilene,⁸⁴ poli(vinil alcol)⁸⁵ poli(vinil cloruro).⁸⁶
- Intercalazione da fuso. Nell'intercalazione da fuso non è necessario alcun solvente poiché il grafene o il CMG viene miscelato al polimero nello stato fuso. I polimeri termoplastici vengono miscelati meccanicamente con il *nanofiller* ad elevate temperature utilizzando metodi

convenzionali come estrusione o iniezione. Le catene polimeriche intercalano o esfoliano il grafene per formare il nanocomposito. Questo metodo viene ampiamente utilizzato per i polimeri termoplastici nei casi in cui le altre due tecniche siano inutilizzabili; ad esempio con questo metodo sono stati sintetizzati nanocompositi di polipropilene,⁸⁷ HDPE,⁷⁷ polifenilsolfuro.⁸⁸

II.4.2.1 Classi Di Nanocompositi Polimerici Contenenti Grafene

Di seguito verrà presentato un riassunto dei principali nanocompositi polimerici con grafene e delle loro proprietà; essi sono stati ottenuti negli ultimi anni, con le tecniche sopra elencate.

Nanocompositi grafene/resine epossidiche. Le resine epossidiche contenenti ossido di grafene mostrano un notevole miglioramento di conduttività termica: l'aggiunta dell'1 % in peso di grafene determina un aumento di conducibilità pari a quello dei nanotubi, ed aumentando il contenuto fino al 5 % essa arriva fino a $\approx 1\text{W/mK}$, cioè quattro volte il valore della resina non caricata.⁸⁹ I nanocompositi con grafene sono dunque materiali ideali per l'utilizzo come interfaccia termica per la dissipazione del calore. Resine epossidiche contenenti grafene e preparate per polimerizzazione in situ sono state sottoposte a studi di schermatura delle interferenze elettromagnetiche, dimostrando come possano essere utilizzate commercialmente come materiali a basso peso per schermatura di radiazioni.⁷⁸

Nanocompositi grafene/polistirene. Sono stati preparati nanocompositi polistirene/grafene utilizzando GO funzionalizzato con isocianato attraverso intercalazione da soluzione e successiva riduzione del GO con dimetilidrazina.⁷⁵ I nanocompositi appaiono caricati completamente di grafene per percentuali in volume superiori al 2.4 %, grazie all'elevata area superficiale della nanocarica. La soglia di percolazione per la conduttività elettrica viene ottenuta per lo 0.1 vol.-% di GO in PS; questo valore risulta essere tre volte più basso di quelli trovati per gli altri *filler* bidimensionali; la conduttività elettrica raggiunge il massimo valore ($\approx 1\text{ Sm}^{-1}$) per quantità di *filler* pari a 2.5 vol.-%. Altri nanocompositi preparati con un metodo simile hanno mostrato un aumento di 50 °C per ciò che riguarda la temperatura di degradazione, dimostrando una forte interazione tra matrice polimerica e nanocarica.⁹⁰ Recentemente Hu et al.⁷⁹ hanno ottenuto la formazione di nanocompositi PS/grafene attraverso polimerizzazione in situ in emulsione (Fig. II.12), in cui microsfele di polimero con diametri da 90 a 150 nm si attaccano a fogli di grafene opportunamente funzionalizzati, dimostrando una buona compatibilità tra le due fasi. La stabilità termica del materiale è risultata essere di 100°C

superiore rispetto a quello privo di nanocarica, mentre la conducibilità elettrica è raddoppiata, sempre rispetto al polimero non caricato.

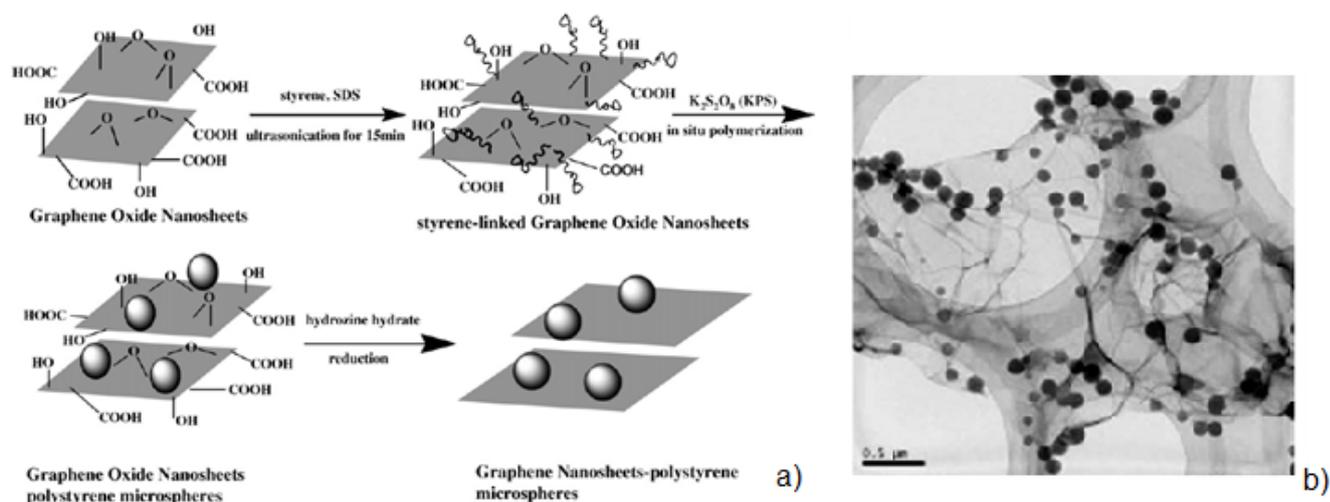


Figura II.12: (a) diagramma schematico della formazione *in situ* di nanocompositi PS/grafene. Il GO e lo stirene vengono emulsionati in sodio dodecilsolfonato (SDS), quindi lo stirene viene fatto polimerizzare ed infine il GO viene ridotto con l'idrazina e si ottiene il nanocomposito finale. (b) immagine TEM delle microsfele di PS attaccate alla superficie del grafene.

Nanocompositi poli(vinil alcol)/grafene. Liang et al. hanno riportato la preparazione di nanocompositi di PVA/grafene, attraverso l'introduzione del GO nella matrice polimerica, utilizzando l'acqua come solvente.⁸⁵ Le proprietà meccaniche sono risultate essere superiori rispetto a quelle del PVA senza grafene: ad esempio, con solo lo 0.7 % in peso il carico a tensione ed il modulo di Young aumentano del 76 e del 62 %, rispettivamente (Fig. II.13). Ciò è attribuito all'elevato fattore di forma del grafene, alla sua dispersione a livello molecolare ed alla forte adesione interfacciale col polimero dovuta alla presenza di legami a idrogeno. La T_g aumenta inoltre di 3 °C, sempre considerando il nanocomposito caricato con lo 0.7 % rispetto a quello senza carica. In un altro lavoro sono stati sintetizzati in soluzione acquosa nanocompositi con fogli di grafene completamente esfoliati:⁹¹ in questo caso, il carico a tensione aumenta del 150 % per una concentrazione di grafene dell'1.8 % in volume.

Nanocompositi poliuretani/grafene. Nanocompositi di poliuretani (PU) contenenti grafene sono stati preparati utilizzando la polimerizzazione *in situ*.⁹² La dispersione del grafene nella matrice è risultata omogenea e la conducibilità elettrica del materiale è 10^5 volte superiore rispetto al composito ottenuto con la grafite; tale risultato è giustificabile proprio con l'omogeneità della dispersione del *nanofiller*. Il grafene fa anche aumentare la temperatura ed il calore di fusione (ΔH_m)

dei domini gommosi del materiale, mentre la cristallinità dei domini vetrosi diminuisce con l'aumentare del grafene. Liang et al.⁹³ hanno preparato tre diversi tipi di nanocompositi attraverso intercalazione in soluzione, utilizzando grafene modificato con isocianati, grafene solfonato e grafene ridotto come nanocariche, e poliuretano termoplastico (TPU) come matrice polimerica. La TGA mostra come la velocità di degradazione termica sia maggiore per il nanocomposito TPU/grafene modificato con isocianato rispetto agli altri due, indicando come ci siano minori gruppi funzionali legati al grafene solfonato rispetto al grafene con isocianato. Il nanocomposito con grafene solfonato presenta ottime proprietà meccaniche, in quanto con una quantità di grafene pari all'1 % in peso il carico a tensione aumenta del 75 % ed il modulo di Young del 120 %.

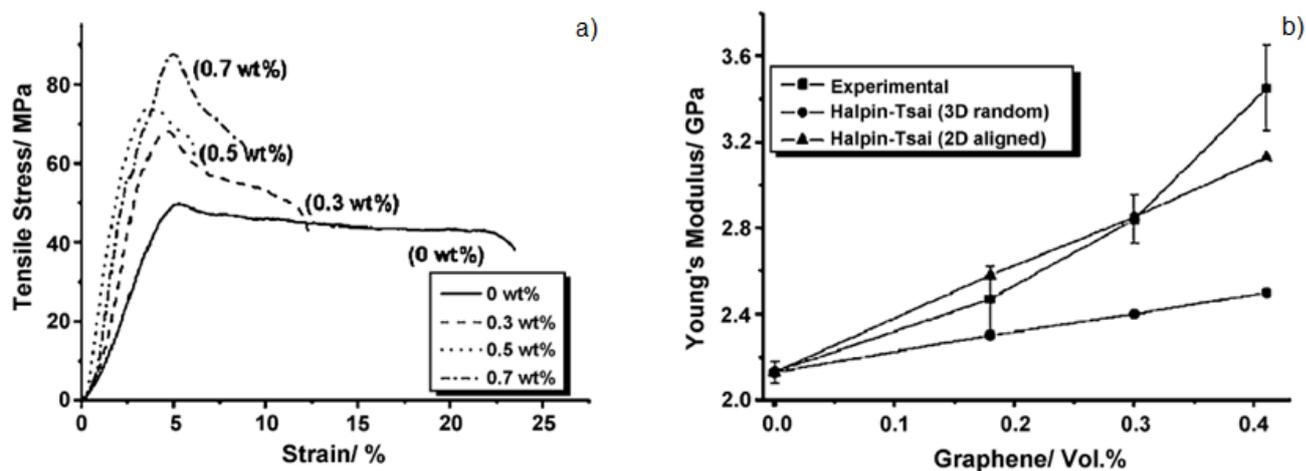


Figura II.13. Curve stress-strain per campioni di PVA caricati con diverse percentuali in peso di grafene (a) e andamento (sperimentale e ricavato mediante l'utilizzo di due diversi modelli) del modulo di Young in funzione della quantità di grafene per lo stesso sistema (b).

Nanocompositi poli(vinilidene fluoruro)/grafene. Nanocompositi di PVDF/grafene sono stati preparati a partire da ossido di grafite funzionalizzato (FGS) o grafite espansa (EG), mediante intercalazione in soluzione seguita da stampaggio per compressione.⁹⁴ I materiali non hanno mostrato sensibili cambiamenti in T_g e cristallizzazione, e la stabilità termica dei nanocompositi ottenuti con FGS è maggiore rispetto a quelli con EG. Le proprietà meccaniche sono superiori rispetto al PVDF non caricato: l'aggiunta del 2 % in peso di EG o FGS porta ad un aumento del modulo che passa da 1275 MPa a 1859 e 1739 MPa per matrici caricate con EG e FGS rispettivamente. La soglia di percolazione per la conducibilità elettrica viene raggiunta per il 2 % in peso di FGS e per il 5 % in peso

di EG e questa differenza è dovuta al maggiore fattore di forma del primo, che consente di formare un migliore *network* conduttivo rispetto alla grafite espansa. E' stato anche valutato l'effetto della temperatura sulla conduttività dei materiali: la resistività del nanocomposito aumenta gradualmente con la temperatura e tale aumento è più significativo quando ci si avvicina alla temperatura di fusione del polimero, poiché aumenta la distanza tra le particelle di *filler* e dunque anche la resistenza elettrica.

Nanocompositi polietilentereftalato/grafene. Nanocompositi PET/grafene sono stati preparati mediante intercalazione da fuso.⁷⁶ Il TEM ha rivelato come il materiale sia formato da numerosi sottili fogli di grafene anche sovrapposti o ripiegati, i quali possono trasportare una grande densità di corrente, come risulta dall'elevata conduttività elettrica: essa aumenta rapidamente passando da $7.4 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ a $2.0 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$ aumentando la quantità di grafene da 0.47 a 1.2 % in volume (Fig. II.14). La soglia di percolazione viene raggiunta per quantità di grafene pari a 2.4 % in volume.

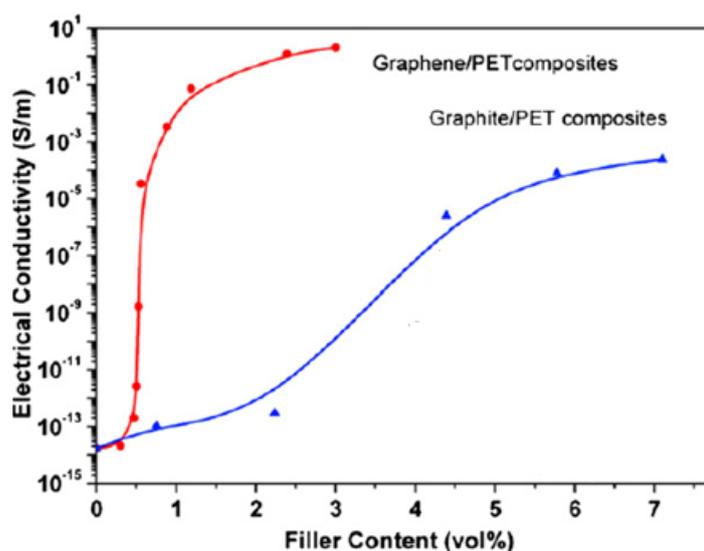


Figura II.14. Andamento della conduttività elettrica in funzione della quantità di grafene per un nanocomposito PET/grafene ed un composito PET/grafite. Si nota come per il nanocomposito si ottenga un aumento di conduttività anche per quantità esigue di *filler* rispetto al composito, ed inoltre il valore massimo di conduttività è più elevato.

Nanocompositi grafene/policarbonato. Nanocompositi PC/grafene sono stati prodotti per intercalazione da fuso a partire da grafite e FGS.⁹⁵ L'analisi reologica per fusione è stata utilizzata per valutare le proprietà viscoelastiche del materiale: il nanocomposito con FGS esibisce una soglia di percolazione più bassa rispetto al materiale contenente grafite. Per quanto riguarda la conduttività elettrica, con L'FGS bastano quantità minime per ottenere notevoli incrementi di conducibilità,

mentre con la grafite si deve aggiungere una quantità maggiore di *filler*. Il modulo a tensione del nanocomposito è più elevato rispetto al polimero non caricato, inoltre il coefficiente di espansione termica diminuisce notevolmente all'aumentare della quantità di FGS. Sono state infine studiate le proprietà di permeabilità all'elio e all'azoto dei due tipi di nanocompositi: entrambi impediscono il passaggio delle molecole, ma il nanocomposito con grafene ha una maggiore efficacia.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Ajayan, P. M. Schadler, L. S.; Braun, P. V. *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH &, Ed. 2003.
- (2) Ramanan Krishnamoorti, R. A. V. *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling*; American Chemical Society: Washington, D.C., 2002.
- (3) Wagner, H. D.; Vaia, R. *Materials Today* **2004**, *7*, 38-42.
- (4) Mark, J. E. *Polymer Engineering & Science* **1996**, *36*, 2905-2920.
- (5) Werne, T. Von; Patten, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7409-7410.
- (6) Herron, N.; Thorn, D. L. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1173-1184.
- (7) Mariani, A. Alzari, V. Monticelli, O. Pojman, J. A.; Caria, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4514-4521.
- (8) Zhao, Y.; Schiraldi, D. *Polymer* **2005**, *46*, 11640-11647.
- (9) Calvert, P. In *Carbon Nanotubes*, CRC Press, Boca Raton, FL,; 1997; pp. 277-292.
- (10) Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5194-5205.
- (11) Favier, V. Cavaille, J. Y. Canova, G. R.; Shrivastava, S. C. *Polymer Engineering & Science* **1997**, *37*, 1732-1739.
- (12) Chazeau, L. Cavaillé, J. Y. Canova, G. Dendievel, R.; Bouterin, B. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *71*, 1797-1808.
- (13) Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering* **2000**, *28*, 1-63.
- (14) Giannelis, E. P. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 29-35.
- (15) Giannelis, E. P. Krishnamoorti, R.; Manias, E. *Advances in Polymer Science* **1999**, *138*, 107-147.

- (16) Vaia, R. *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 67-92.
- (17) Ray, M. B. and S. S. *Advances in Polymer Science* **2001**, *155*, 167-221.
- (18) Giannelis, E. P. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 675-680.
- (19) Xu, R. Manias, E. Snyder, A. J.; Runt, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 337-339.
- (20) Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, *33*, 1047-1057.
- (21) Gilman, J. *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 31-49.
- (22) Sinha Ray, S. Yamada, K. Okamoto, M.; Ueda, K. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1093-1096.
- (23) Foerster, C. Serbena, F. Garcia, I. Lepienski, C. Roman, L. Galvao, J.; Zawislak, F. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, *218*, 375-380.
- (24) Tamaki, R. Tanaka, Y. Asuncion, M. Z. Choi, J.; Laine, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12416-12417.
- (25) Huang, J.-chao; He, C.-bin; Xiao, Y. Mya, K. Y. Dai, J.; Siow, Y. P. *Polymer* **2003**, *44*, 4491-4499.
- (26) Ye, Y.-sheng; Chen, W.-yi; Wang, Y.-zen *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5391-5402.
- (27) Sellinger, A.; Laine, R. M. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1592-1593.
- (28) Mya, K. Y. He, C. Huang, J. Xiao, Y. Dai, J.; Siow, Y.-P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3490-3503.
- (29) Kopesky, E. T. McKinley, G. H.; Cohen, R. E. *Polymer* **2006**, *47*, 299-309.
- (30) Amir, N. O. A. Levina, A.; Silverstein, M. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4264-4275.
- (31) Bizet, S. Galy, J.; Gérard, J.-F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2574-2583.
- (32) Mather, P. T. Jeon, H. G. Romo-Urbe, A. Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1194-1203.
- (33) Liu, H.; Zheng, S. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 196-200.
- (34) Liu, Y. Ni, Y.; Zheng, S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 1842-1851.
- (35) Drazkowski, D. B. Lee, A.; Haddad, T. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2798-2805.
- (36) Yang, B. Xu, H. Wang, J. Gang, S.; Li, C. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 320-326.
- (37) www.hybridplastics.com **2010**.

- (38) Gnanasekaran, D. Madhavan, K.; Reddy, B. S. R. *Industrial Research* **2009**, *68*, 437-464.
- (39) Gareev, R. R. Bürgler, D. E. Buchmeier, M. Schreiber, R.; Grünberg, P. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 1264-1266.
- (40) Takele, H. Schürmann, U. Greve, H. Paretkar, D. Zaporojtchenko, V.; Faupel, F. *The European Physical Journal, Applied Physics* **2006**, *33*, 83-89.
- (41) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer S. 1995.
- (42) Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer, Ed. 2007.
- (43) C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. B. *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 1985.
- (44) Berkowitz, A. E. Mitchell, J. R. Carey, M. J. Young, A. P. Zhang, S. Spada, F. E. Parker, F. T. Hutten, A.; Thomas, G. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 3745-3748.
- (45) Okumura, M. *Chemical Physics Letters* **2001**, *346*, 163-168.
- (46) Faunce, T.; Watal, A. *Nanomedicine* **2010**, *5*, 617.
- (47) Zaporojtchenko, V. Podschun, R. Schürmann, U. Kulkarni, A.; Faupel, F. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4904-4908.
- (48) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- (49) Bethune, D. S. Klang, C. H. Vries, M. S. D. Gorman, G. Savoy, R. Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605-607.
- (50) Buongiorno Nardelli, M. Brabec, C. Maiti, A. Roland, C.; Bernholc, J. *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 313-316.
- (51) Dagani, R. *Chemical and Engineering News* **1999**, *77*, 31-34.
- (52) Treacy, M. M. J. T.W.Ebbsen; J.M.Gibson *Nature* **1996**, *381*, 678-680.
- (53) Nizam, R. Mahdi, S. Rizvi, A.; Azam, A. *World Applied Sciences Journal* **2010**, *11*, 418-425.
- (54) Odom, T. W. Huang, J. L. Kim, P.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62-64.
- (55) Lee, J. U. Gipp, P. P.; Heller, C. M. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 145.
- (56) Broughton, M. R. P. and J. Q. *Physical Review Letters* **1992**, *69*, 2689-2692.
- (57) Dujardin, E. Ebbesen, T. W. And, H. H.; Tanigaki, K. *Science* **1994**, *265*, 1850-1852.
- (58) Theng, B. K. G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*; Wiley, Ed. New York, 1974.
- (59) Ogawa, M.; Kuroda, K. **1997**, *70*, 2593-2618.
- (60) Zanetti, M. Lomakin, S.; Camino, G. *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, *279*, 1-9.

- (61) Kornmann, X. Lindberg, H.; Berglund, L. *Polymer* **2001**, *42*, 1303-1310.
- (62) Hackman, I.; Hollaway, L. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, *37*, 1161-1170.
- (63) Kamigato, O. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T.; Kurauchi, O. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **1990**, *171*, 45.
- (64) Richard A. Vaia, Hope Ishii, A.; Giannelis, E. P. *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 1694-1696.
- (65) Kaviratna, T. J. Pinnavaia, T. Lan, Z. Wang, H.; Shi, D. P. *ACS Symposium Series* **1996**, *622*, 650.
- (66) Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1719-1725.
- (67) Kelly, P. Akelah, a; Qutubuddin, S.; Moet, a *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 2274-2280.
- (68) Pardue, M.-L. *Cold Spring Harbor Protocols* **2011**, *2011*, 1064-1066.
- (69) Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3769-3771.
- (70) Kornmann, X. Berglund, L. a; Sterte, J.; Giannelis, E. P. *Polymer Engineering & Science* **1998**, *38*, 1351-1358.
- (71) Herrera-Alonso, M. Abdala, A. McAllister, M. J. Aksay, I.; Prud'homme, R. K. *Langmuir* **2007**, *23*, 10644-10649.
- (72) Wang, G. Shen, X. Wang, B. Yao, J.; Park, J. *Carbon* **2009**, *47*, 1359-1364.
- (73) Lomeda, J. R. Doyle, C. D. Kosynkin, D. V. Hwang, W.-F.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16201-16206.
- (74) Stankovich, S. Piner, R. D. Chen, X. Wu, N. Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155.
- (75) Stankovich, S. Dikin, D. Dommett, G. H. B. Kohlhaas, K. M. Zimney, E. J. Stach, E. A. Piner, R. D. Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
- (76) Zhang, H.-B. Zheng, W.-G. Yan, Q. Yang, Y. Wang, J.-W. Lu, Z.-H. Ji, G.-Y.; Yu, Z.-Z. *Polymer* **2010**, *51*, 1191-1196.
- (77) Zheng, W. Lu, X.; Wong, S.-C. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 2781-2788.
- (78) Liang, J. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Liu, Z. Cai, J. Zhang, C. Gao, H.; Chen, Y. *Carbon* **2009**, *47*, 922-925.
- (79) Hu, H. Wang, X. Wang, J. Wan, L. Liu, F. Zheng, H. Chen, R.; Xu, C. *Chemical Physics Letters* **2010**, *484*, 247-253.
- (80) Chen, G. *Carbon* **2003**, *41*, 619-621.
- (81) Hsueh, H.-B.; Chen, C.-Y. *Polymer* **2003**, *44*, 1151-1161.

- (82) Lee, W. D.; Im, S. S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 28-40.
- (83) Hussain, F. *Journal of Composite Materials* **2006**, *40*, 1511-1575.
- (84) Kalaitzidou, K. Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 1675-1682.
- (85) Liang, J. Huang, Y. Zhang, L. Wang, Y. Ma, Y. Guo, T.; Chen, Y. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2297-2302.
- (86) Broza, G. Piszczek, K. Schulte, K.; Sterzynski, T. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 890-894.
- (87) Kalaitzidou, K. Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Carbon* **2007**, *45*, 1446-1452.
- (88) Zhao, Y. Xiao, M. Wang, S. Ge, X.; Meng, Y. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 2528-2534.
- (89) Wang, S. Tambraparni, M. Qiu, J. Tipton, J.; Dean, D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5251-5255.
- (90) Kotov, N. A. *Nature* **2006**, *442*, 254.
- (91) Zhao, X. Zhang, Q. Chen, D.; Lu, P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2357-2363.
- (92) Lee, Y. R. Raghu, A. V. Jeong, H. M.; Kim, B. K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1247-1254.
- (93) Liang, Y. Wu, D. Feng, X.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1679-1683.
- (94) Ansari, S.; Giannelis, E. P. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, *47*, 888-897.
- (95) Kim, H.; Macosko, C. W. *Polymer* **2009**, *50*, 3797-3809.

CAPITOLO III

LA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE

III.1 INTRODUZIONE

Durante gli ultimi decenni, sono stati fatti notevoli passi avanti nella sintesi dei polimeri, non solo attraverso la messa a punto di metodi specifici per la sintesi di materiali con caratteristiche ben definite, ma anche attraverso l'invenzione di metodi più generali che permettono di accelerare e semplificare i processi di polimerizzazione. In questi termini, una tecnica particolarmente vantaggiosa ormai ampiamente studiata e conosciuta è la Polimerizzazione Frontale (FP). La FP si basa sull'esotermicità di una reazione di polimerizzazione per promuovere la formazione di un fronte caldo in movimento capace di autosostenersi e convertire il monomero vicino alla zona di reazione in polimero, innescando un processo a catena che si propaga dal punto in cui la sorgente di calore è stata applicata all'intera massa del sistema.¹

Oltre a quella sopra definita (polimerizzazione frontale termica),²⁻⁵ che è la più comune, esistono altre due forme di FP:

- FP fotoassistita (*Photofrontal Polymerization*), in cui il fronte di polimerizzazione necessita di una fonte di radiazioni ultraviolette per potersi sostenere;⁶⁻¹⁰
- FP isoterma (*Isothermal Frontal Polymerization*), dipendente dall'effetto gel (o Trommsdorff-Norrish),^{11,12} che si verifica quando monomero e iniziatore diffondono all'interno di un piccolo pezzo di polimero (germe polimerico).¹³

La tecnica della FP è stata adattata dai processi di *Self propagating High temperature Synthesis* (SHS) usati per sintetizzare materiali ceramici tecnologicamente avanzati.^{14,15} Per questa ricerca è stata utilizzata la polimerizzazione frontale termica: essa ha inizio quando una fonte esterna di energia è posta in contatto, in una zona localizzata del reattore, con una miscela monomerica al cui interno viene solitamente disciolto un iniziatore e/o un catalizzatore. Ciò che si osserva è una zona di reazione localizzata che si propaga lungo il reattore come un'onda termica che si autosostiene (Fig. III.1).

In particolare, per gli esperimenti di polimerizzazione frontale viene usato come reattore una provetta di vetro standard, che viene riempita con la soluzione di monomero ed iniziatore. La conversione totale dei reagenti in prodotti richiede che, dopo la formazione del fronte, la produzione di calore in seguito alla reazione esotermica sia tale da permettere il sostenimento del fronte di

polimerizzazione: se il calore trattenuto nella miscela di reazione è sufficiente a generare i radicali primari, la FP va a completezza senza il bisogno di ulteriori fonti energetiche esterne.



Figura III.1. Sequenza temporale dell'autopropagazione del fronte in un esperimento FP.

La FP presenta numerosi vantaggi rispetto alla classica polimerizzazione termica:

- grande semplicità del protocollo: questa tecnica è adatta sia per l'utilizzo su piccola scala, in laboratorio, che sul larga scala, in processi industriali; infatti per eseguire un esperimento di FP tutto quello che serve è una semplice provetta o un reattore di forma desiderata a temperatura e pressione ambiente;
- consumo energetico minimo: la fonte energetica esterna è necessaria solo per la formazione del fronte, che poi si autosostiene e autopropaga;
- possibilità di operare in assenza di solventi;
- utilizzo diretto dei monomeri senza l'eliminazione dell'inibitore: le temperature elevate raggiunte dal fronte fanno sì che la polimerizzazione avvenga in maniera completa nonostante la presenza dell'inibitore;
- conversioni elevate: solitamente con la FP si ottengono conversioni paragonabili, se non superiori, a quelle ottenute con la polimerizzazione classica, per cui non sono necessarie fasi di purificazione per eliminare il monomero eventualmente presente.

III.2 PARAMETRI DI MAGGIORE INTERESSE NELLA FP

Uno dei parametri più facilmente misurabili nella FP è il profilo di temperatura (Fig. III.2), dovuto alla propagazione dell'onda termica di polimerizzazione.¹⁶ Per la sua determinazione viene in genere posta una termocoppia all'interno della soluzione, così da misurare l'evoluzione della temperatura in un determinato punto della miscela di reazione. In una FP pura (in cui la conversione di monomero a polimero avviene unicamente per polimerizzazione frontale) quando il fronte caldo di polimerizzazione è ancora lontano dal punto in cui si sta misurando la temperatura, si nota che per un certo periodo di tempo non vi sono significative variazioni e quindi non si verificano fenomeni di polimerizzazione concomitanti che possono determinare innalzamenti termici (reazioni spontanee contemporanee, SP); questo può avvenire in sistemi con una *pot-life* sufficientemente lunga, in cui non avviene polimerizzazione spontanea a temperatura ambiente. Una volta che il fronte arriva in prossimità del punto di cui si sta misurando la temperatura, ciò che si osserva è un repentino incremento della stessa. Graficamente tale aumento è tanto più ripido quanto più la velocità con cui il fronte si propaga all'interno del reattore è elevata. La temperatura continua ad aumentare sino a raggiungere un valore massimo (T_{max}) che è caratteristico del sistema sotto osservazione e che dipende sia dal tipo di miscela monomerica utilizzata che dalle quantità di iniziatori e/o additivi e/o catalizzatori presenti all'interno della miscela. La T_{max} è anche legata al grado di conversione del sistema, al grado di reticolazione e alla formazione di bolle. Raggiunta la temperatura massima, il sistema di misurazione rileva un decremento termico dettato esclusivamente dalla dissipazione del calore.

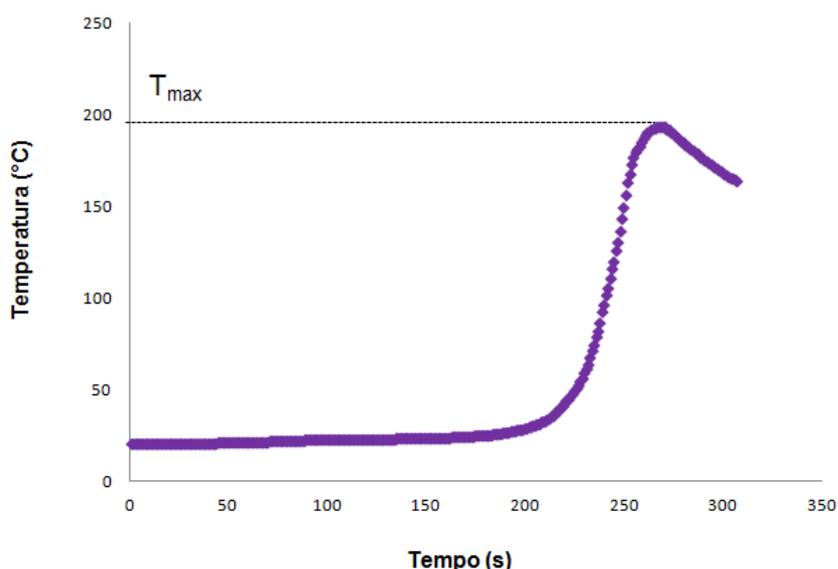


Figura III.2. Profilo di temperatura registrato durante un esperimento FP.

In Figura III.3a è mostrato il profilo di temperatura di un sistema ideale: la temperatura rimane costante al valore ambientale fino a quando il fronte raggiunge la giunzione della termocoppia, dove immediatamente si porta al valore di T_{max} e rimane costante; questo sistema è adiabatico e dunque non si verifica diffusione di calore. Per un sistema reale i profili di temperatura sono come quello di Figura III.2. Infine, quando oltre alla FP nel sistema avvengono altre reazioni concomitanti (SP), il profilo di temperatura è simile a quello mostrato in Figura III.3b e c : la temperatura aumenta anche in regioni distanti dal fronte proprio perché sono presenti anche altre reazioni di polimerizzazione concomitanti che determinano un aumento di temperatura dovuto all'esotermicità della reazione.

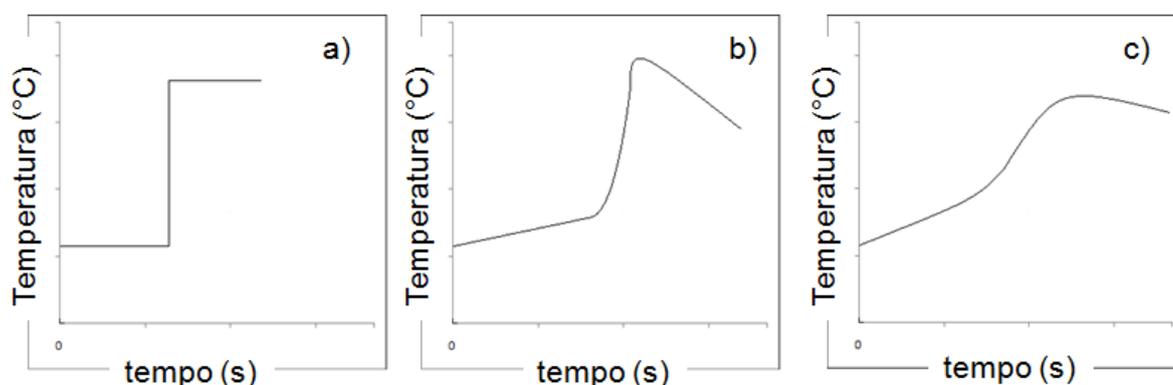


Figura III.3. Profilo di temperatura per un sistema completamente adiabatico e senza SP (a) e per sistemi reali non adiabatici (b) e con SP (c).

Nella FP la polimerizzazione inizia in soluzione e procede in un fuso plastico. In genere, una significativa differenza tra l'indice di rifrazione del polimero e quello della soluzione monomero/iniziatore permette di vedere ad occhio nudo la progressione del fronte e determinare la sua velocità (V_f), che rappresenta l'altro parametro che viene solitamente misurato nella FP; essa viene monitorata segnando la posizione del fronte per intervalli di tempo regolari. Per una FP pura la velocità è costante (Fig. III.4a); invece, nel caso di una SP il fronte si muove generalmente a velocità non costante (Fig III.4b).

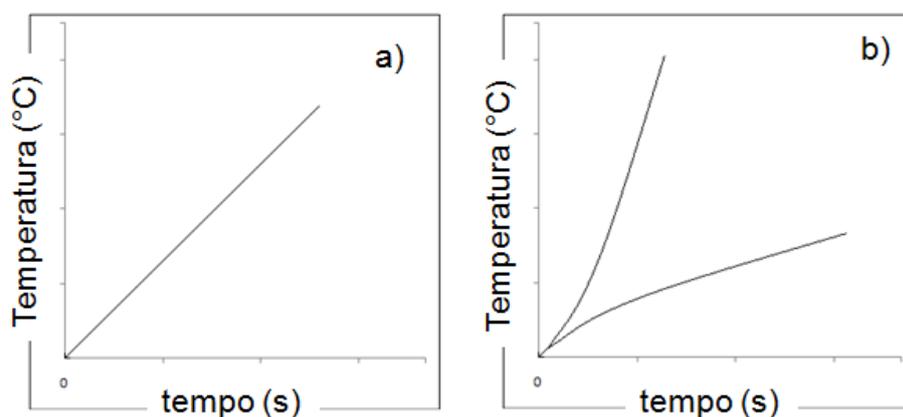
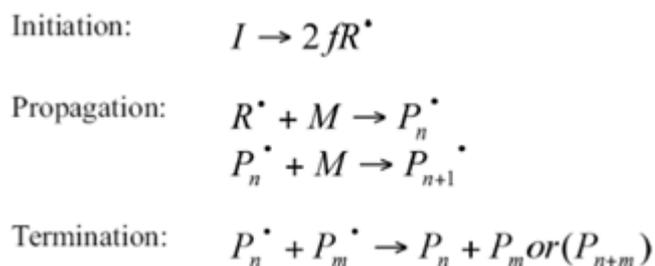


Figura III.4. Posizione del fronte in funzione del tempo per un sistema ideale (a) e per sistemi che deviano dall'idealità (b).

III.3 MECCANISMI E CINETICA DI POLIMERIZZAZIONE

I sistemi reattivi utilizzati tipicamente nella FP seguono un meccanismo di polimerizzazione radicalica: una volta che la FP inizia e i radicali attaccano le molecole di monomero, la reazione procede in maniera molto simile a quella di una normale polimerizzazione termica a catena, eccetto che per la temperatura di polimerizzazione e la zona di reazione. La polimerizzazione radicalica avviene attraverso una cinetica a catena con un meccanismo che prevede l'attacco dei monomeri da parte delle catene radicaliche in accrescimento, generate dagli iniziatori radicalici. In particolare, questo meccanismo può essere riassunto nei tre stadi fondamentali di inizio, propagazione, e termine, come mostrato nello Schema III.1:



Schema III.1. Stadi costituenti il processo di polimerizzazione a catena di tipo radicalico.

Nello stadio di inizio, un composto relativamente instabile come un perossido o un azocomposto, si decompone per dare due specie radicaliche; f rappresenta l'efficienza di inizio, che dipende dall'iniziatore e dal solvente. Nello stadio di propagazione il radicale formato può addizionarsi al monomero per dare luogo ad una catena polimerica in accrescimento. Nella terminazione il polimero finale si forma in seguito alla reazione tra due catene radicaliche in accrescimento.

L'effetto della temperatura sulla cinetica della reazione è determinato dalle energie di attivazione delle specie coinvolte nella reazione, così che l'energia di attivazione effettiva associata alla cinetica di polimerizzazione è espressa dall'equazione III.1:

$$E_{eff} = \left(\frac{1}{2}\right) E_i + E_p - \left(\frac{1}{2}\right) E_t \quad (III.1)$$

Dove E_i , E_p ed E_t si riferiscono ad inizio, propagazione e terminazione rispettivamente. Gli ultimi due termini sono solitamente molto piccoli, per cui E_i è il fattore determinante per calcolare l'energia di attivazione. Questo significa che la cinetica di polimerizzazione viene influenzata in maniera significativa dalla concentrazione di iniziatore, dalla quale dipendono anche la capacità del fronte di autosostenersi, il grado di conversione del monomero in polimero e la velocità del fronte.

III.4 STATO DELL'ARTE

Il concetto di fronte di polimerizzazione in movimento è stato sviluppato nel 1972 da Chechilo *et al.*, i quali sintetizzarono il poli(metilmetacrilato) mediante un processo ad alta pressione. Essi definirono questo processo Polimerizzazione Frontale, proprio perché caratterizzato da una zona di reazione localizzata capace di propagarsi nella miscela monomerica, con la conseguente formazione del polimero. Nel loro caso, l'elevata pressione era necessaria per evitare l'ebollizione del monomero e processi di instabilità dovuti alla diffusione; in questi lavori veniva inoltre dimostrato come la velocità del fronte aumenti con la quantità di iniziatore e la pressione. Dopo questi primi esperimenti, la FP si estese allo studio di altri monomeri più adatti a tale tecnica, i primi dei quali furono gli acidi metacrilici,¹⁷ i quali possiedono punti di ebollizione più elevati e formano dei fronti di polimerizzazione più stabili. In seguito vennero utilizzati anche l'*n*-butil acrilato⁵ e l'acrilammide,¹⁸ e con quest'ultima furono effettuati degli studi di polimerizzazione in solventi organici,¹⁸ senza solventi^{19,20} ed in acqua.¹⁸

In tempi più recenti la FP è stata applicata alle resine epossidiche²¹ ed ai suoi IPN,²² ed è stata utilizzata per limitare la separazione di fase, grazie alle elevate velocità di conversione che bloccano i componenti della miscela in una fase metastabile: Morbidelli *et al.*²³ hanno utilizzato la FP per ottenere *polymer blend* di poli(metilmacrilato)/polistirene con una ridotta separazione di fase rispetto ai polimeri preparati per polimerizzazione classica o miscelazione meccanica, mentre Pojman *et al.*²⁴ hanno ottenuto sempre mediante FP dei materiali polimerici composti altamente omogenei. La tecnica FP è stata anche utilizzata per la preparazione di copolimeri: l'elevata temperatura di polimerizzazione spinge i rapporti di reattività dei monomeri verso l'unità e di conseguenza tutte le catene polimeriche sono caratterizzate dalla stessa composizione indipendentemente dal grado di conversione del monomero.²⁵ Washington e Steinbock hanno utilizzato la FP per l'ottenimento di idrogel termosensibili,²⁶ mentre Crivello ha applicato questa tecnica per la progettazione e la sintesi di diglicidil eteri;^{27,28} Chen *et al.* hanno sintetizzato diversi sistemi: poli(2-idrossietilacrilato),²⁹ poli(*N*-metilolacrilammide),³⁰ poli(*N*-vinilpirrolidone),³¹ polimeri reticolati di resina epossidica/poliuretano,³² nanocompositi ibridi poliuretano/nanosilice.³³

Il nostro gruppo di ricerca ha studiato ampiamente la Polimerizzazione Frontale e la sua applicazione a diversi sistemi. In particolare è stata studiata la reazione di metatesi per apertura dell'anello del dicitoclopentadiene (DCDP) mediante FP,³⁴ e successivamente sono stati preparati i relativi IPN con acrilati. In quest'ultimo lavoro è stato visto come il calore rilasciato dalla reazione di polimerizzazione del DCDP sia in grado di permettere il sostenimento del fronte del secondo monomero (MMA), il quale non è in grado da solo di polimerizzare frontalmente.³⁵ Sono stati inoltre preparati mediante FP poliuretani,^{36,37} resine poliestere/stirene,³⁸ poli(diuretani diacrilati).³⁹ La polimerizzazione frontale è stata anche applicata al consolidamento di materiali porosi anche di interesse storico-artistico,^{40,41} alla sintesi di resine epossidiche ibride organico/inorganico⁴² e alla preparazione di polimeri contenenti cristalli liquidi dispersi nella matrice, con omogeneità migliorata.⁴³ Sono stati preparati nanocompositi polimerici contenenti *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane* (POSS)⁴⁴ e montmorillonite,⁴⁵ e anche idrogel di poli(*N,N* dimetilacrilammide)⁴⁶ idrogel formati da copolimeri di *N*-isopropilacrilammide e *N*-vinilcaprolattame⁴⁷ e idrogel superassorbenti.^{48,49}

III.5 CLASSIFICAZIONE DEI MONOMERI USATI IN FP

I monomeri utilizzati nella FP sono stati suddivisi in tre classi principali, che possono essere distinte a seconda delle proprietà fisiche dei polimeri risultanti:⁵

1. monomeri che formano polimeri termoplastici;

2. monomeri che formano polimeri termoidurenti;
3. monomeri che formano polimeri a fasi separate.

Questa classificazione è stata introdotta dal gruppo di Pojman, uno dei più attivi nella polimerizzazione frontale.

1. Questa classe comprende tutti i monomeri altamente reattivi che formano polimeri termoplastici, che si trovano allo stato fuso alla temperatura del fronte di polimerizzazione. Tra questi, gli acrilati sono tra i sistemi più studiati, grazie alla loro reattività e alla disponibilità di dati cinetici per studi numerici. Altri acrilati ampiamente studiati, oltre a quelli menzionati nel paragrafo III.4, sono il benzilacrilato, l'esilacrilato ed il butilmetacrilato.⁵ Durante la propagazione del fronte caldo di polimerizzazione, in alcuni monoacrilati, il polimero caldo appena formato può colare nello strato di monomero sottostante, causando una formazione del polimero non omogenea; tale fenomeno viene denominato *fingering*, proprio perché le gocce di polimero che colano assomigliano a delle dita. Aggiungendo un riempitivo inerte per aumentare la viscosità del monomero si stabilizza il fronte, ma spesso l'omogeneità del materiale viene compromessa. Questo problema è stato superato ad esempio attraverso la sintesi in microgravità.⁵⁰

2. Nei monomeri multifunzionali e nei sistemi che includono agenti reticolanti, la polimerizzazione si sviluppa tridimensionalmente, dando luogo a sistemi polimerici altamente reticolati. Questi monomeri sono tra i più adatti per la FP, poiché la reticolazione riduce notevolmente i problemi dovuti ad instabilità di tipo diffusivo. Nel fronte caldo avvengono contemporaneamente i processi di reticolazione e quelli di polimerizzazione, che danno origine a polimeri termoidurenti capaci di resistere ad elevate temperature. Esempi di monomeri appartenenti a questa classe e ampiamente utilizzati sono il trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA) ed il dietilenglicoldimetacrilato (DEGDMA).

3. Un'altra classe di monomeri ideali per la FP è quella in cui essi possiedono una limitata miscibilità con il rispettivo polimero. Fanno parte di questa categoria i monomeri contenenti gruppi carbossilici acidi, come gli acidi acrilici e metacrilici.^{16,17,50} Durante la polimerizzazione il sistema inizialmente omogeneo diventa eterogeneo a causa dell'insolubilità della catena polimerica in accrescimento nel mezzo di reazione, e le particelle insolubili di polimero coagulano e aderiscono al reattore. In questo modo si forma una netta interfaccia monomero-polimero in cui il calore può facilmente diffondere nelle zone in cui il monomero non ha ancora reagito, permettendo così alla reazione di continuare. Anche questi monomeri possono dare luogo a fenomeni di *fingering*.

III.6 CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA FP

Sebbene siano stati condotti molti studi per mettere a punto un metodo affidabile ed efficace per la FP, la determinazione delle condizioni minime generali per l'ottenimento di un fronte stabile non è ancora stata messa a punto, in quanto ogni monomero richiede una determinata combinazione di iniziatore, solvente, temperatura iniziale, concentrazione, geometria del reattore ecc. La determinazione del ruolo di ogni componente nella polimerizzazione frontale è dunque fondamentale per l'ottenimento di polimeri con le caratteristiche desiderate, ed in particolare sono di fondamentale importanza i seguenti punti:¹

- il monomero e l'eventuale solvente devono avere un punto di ebollizione sufficientemente elevato in modo da evitare l'ebollizione in seguito all'aumento di temperatura risultante dall'esotermicità della reazione di polimerizzazione. La presenza di bolle, infatti, interferisce con la propagazione del fronte e porta alla formazione di un prodotto non omogeneo. La formazione di bolle può anche avvenire in seguito alla decomposizione di iniziatori organici: i sottoprodotti della decomposizione di perossidi e nitrili sono biossido di carbonio e azoto, rispettivamente. Gli iniziatori persolfato generano radicali liberi in seguito a riscaldamento, che provoca la rottura omolitica dei legami O-O, producendo dunque lo stesso tipo di radicale dei perossidi organici, ma senza prodotti di decomposizione gassosi. Masere *et al.*⁵¹ hanno progettato un iniziatore che non dà luogo a prodotti di decomposizione termica, adatto dunque alla FP. In conclusione, per l'ottenimento di polimeri non porosi vengono utilizzati iniziatori persolfato insieme a solventi altobollenti come dimetilsolfossido e dimetilformammide.
- La velocità di polimerizzazione dovrebbe essere quasi nulla a temperatura ambiente, mentre dovrebbe incrementare drasticamente alle temperature del fronte. In questo modo, si evita la polimerizzazione in massa e la FP inizia solo se viene fornita una sufficiente quantità di energia termica.
- L'energia termica sviluppata dalla reazione di polimerizzazione deve essere sufficiente a garantire il sostenimento del fronte caldo. In alcuni casi il problema dell'elevata dispersione di calore può essere risolto utilizzando reattori con diametri maggiori, preriscaldando i reagenti o utilizzando sistemi di coibentazione.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Washington, R. P.; Steinbock, O. *Polymer News* **2003**, 28, 303-310.
- (2) Chechilo, N. M. Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1972**, 204, 1180-1181.
- (3) Davytan, S. P. Zhirkov, P. V.; Vol'fson, S. A. *Russian Chemical Reviews* **1984**, 53, 150.
- (4) Khan, A. M.; Pojman, J. A. *Trends in Polymer Science* **1996**, 4, 253.
- (5) Pojman, J. A. Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 2826-2836.
- (6) Ivanov, V. V.; Decker, C. *Polymer International* **2001**, 50, 113-118.
- (7) Terrones, G.; Pearlstein, A. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 3195-3204.
- (8) Terrones, G.; Pearlstein, A. J. *Macromolecules* **2004**, 37, 1565-1575.
- (9) Cheng, J. Han, S.; Yan, Y. *Physical Reviews A* **2005**, 72, 021801-021804.
- (10) Cabral, J. T. Hudson, S. D. Harrison, C.; Douglas, J. F. *Langmuir* **2004**, 20, 10020-10029.
- (11) Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. *Nature* **1942**, 150, 336-337.
- (12) Trommsdorff, E. Khole, H.; Lagally, P. *Makromolekulare Chemie* **1948**, 1, 169.
- (13) Lewis, L. L. DeBisschop, C. S. Pojman, J. A.; Volpert, V. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 5774-5786.
- (14) Merzhanov, A. G.; Rogachev, S. *Pure and Applied Chemistry* **1992**, 64, 941-953.
- (15) Merzhanov, A. G. *Advanced Materials* **1990**, 2, 570-572.
- (16) Pojman, J. A. Willis, J. Fortenberry, D. Ilyashenko, V.; Khan, A. M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 643-652.
- (17) Pojman, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 6284-6286.
- (18) Pojman, J. A. Curtis, G.; Ilyashenko, V. M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 3783-3784.
- (19) Pojman, J. A. Nagy, I. P.; Salter, C. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 28, 11044-11045.
- (20) Fortenberry, D. I.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 1129-1135.

- (21) Chekanov, Y. Arrington, D. Brust, G.; Pojman, J. A. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 1209-1216.
- (22) Pojman, J. A. Elcan, W. Khan, A. M.; Mathias, L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 227-230.
- (23) Tredici, A. Pecchini, R. Sliepcevich, A.; Morbidelli, M. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *70*, 2695-2702.
- (24) Nagy, I. P. Sike, J. L.; Pojman, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3611-3612.
- (25) Tredici, A. Pecchini, R.; Morbidelli, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 1117-1126.
- (26) Washington, R. P.; Steinbock, O. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7933-7934.
- (27) Crivello, J. V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 6435-6448.
- (28) Crivello, J. V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 3036-3052.
- (29) Chen, S. U. Hu, T. Tian, Y. Chen, L. I.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 873-881.
- (30) Chen, L. I. Hu, T. Yu, H. Chen, S. U.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4322-4330.
- (31) Cai, X. Chen, S. U.; Chen, L. I. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 2177-2185.
- (32) Chen, S. Tian, Y. Chen, L.; Hu, T. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2159-2163.
- (33) Chen, S. Sui, J. Chen, L.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 1670-1680.
- (34) Mariani, A. Fiori, S. Chekanov, Y.; Pojman, J. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6539-6541.
- (35) Fiori, S. Mariani, A. Ricco, L.; Russo, S. *e-Polymers* **2002**, *29*, 1-10.
- (36) Fiori, S. Mariani, A. Ricco, L.; Russo, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2674-2679.
- (37) Mariani, A. Bidali, S. Fiori, S. Malucelli, G. Sanna, E. Chimica, D.; Sassari, U. *e-Polymers* **2003**, *044*, 1-9.
- (38) Fiori, S. Malucelli, G. Mariani, A. Ricco, L.; Casazza, E. *e-Polymers* **2002**, *57*, 1-10.
- (39) Mariani, A. Fiori, S. Bidali, S. Alzari, V.; Malucelli, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 3344-3352.
- (40) Vicini, S. Mariani, A. Princi, E. Bidali, S. Pincin, S. Fiori, S. Pedemonte, E.; Brunetti, A. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 293-298.

- (41) Mariani, A. Bidali, S. Cappelletti, P. Caria, G. Brunetti, A. Alzari, V. Li, U. F.; Mezzocannone, V. *e-Polymers* **2009**, *64*, 1-12.
- (42) Scognamillo, S. Alzari, V. Nuvoli, D.; Mariani, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 4721-4725.
- (43) Mariani, A. Fiori, S. Pedemonte, E. Pincin, S. L. Ricco; Russo, S. In *ACS Polymer Preprints*; 2002; Vol. 43, pp. 814-815.
- (44) Mariani, A. Alzari, V. Monticelli, O. Pojman, J. A.; Caria, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4514-4521.
- (45) Mariani, A. Bidali, S. Caria, G. Monticelli, O.; Russo, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2204-2211.
- (46) Caria, G. Alzari, V. Monticelli, O. Nuvoli, D. Kenny, J. M.; Mariani, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *47*, 1422-1428.
- (47) Alzari, V. Monticelli, O. Nuvoli, D. Kenny, J. M.; Mariani, A. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2672-2677.
- (48) Scognamillo, S. Alzari, V. Nuvoli, D.; Mariani, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2486-2490.
- (49) Scognamillo, S. Alzari, V. Nuvoli, D. Illescas, J. Marceddu, S.; Mariani, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 1228-1234.
- (50) Pojman, J. A. Khan, A. M.; Mathias, L. *Microgravity Science and Technology* **1997**, *X*, 36-40.
- (51) Masere, J. Chekanov, Y. Warren, J. R. Stewart, F. D. Al-kaysi, R. Rasmussen, J. K.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3984-3990.

CAPITOLO IV

GLI IDROGEL

IV.1 CLASSIFICAZIONE DEGLI IDROGEL

Gli idrogel sono tra i materiali che vengono maggiormente utilizzati per l'ottenimento di sistemi intelligenti capaci, per esempio, di rilasciare un farmaco in maniera controllata. Essi sono formati da *network* di polimeri idrofilici in grado di rigonfiarsi in acqua e di trattenere la stessa all'interno della loro struttura. Gli idrogel vengono ottenuti attraverso la reticolazione delle catene polimeriche, che può avvenire mediante la formazione di legami covalenti, a idrogeno, interazioni di van der Waals o agglomerazioni fisiche,^{1,2} che danno origine ad una struttura che consente al materiale di rigonfiarsi nell'ambiente acquoso circostante.³⁻⁵ Per la loro consistenza morbida e gommosa, l'elevato contenuto in acqua e le proprietà fisiche, questi polimeri ricordano, in misura maggiore rispetto ad altre classi di materiali sintetici, i tessuti biologici, grazie anche alla loro biocompatibilità dovuta proprio all'elevato contenuto in acqua. Gli idrogel possono essere classificati in vari modi, a seconda del tipo di proprietà considerata:

- Idrogel neutri o ionici in base alla natura dei loro gruppi laterali. Il tipo ed il numero di questi gruppi possono essere controllati dalla scelta dei parametri adottati durante la polimerizzazione;
- reticoli omopolimerici, copolimerici, reticoli polimerici interpenetrati in base al loro metodo di preparazione;
- idrogel amorfi, semicristallini, strutture con presenza di legami a idrogeno, strutture supramolecolari e aggregati idrocolloidal in base alle caratteristiche strutturali del reticolo.^{3,6-9}

Gli idrogel possono essere chimicamente stabili oppure possono degradare e dissolversi, ed i primi appartengono alla classe dei gel chimici, i secondo a quella dei gel fisici (Fig. IV.1). I gel fisici sono sistemi a due fasi liquido-solido altamente strutturati, con un elevato contenuto d'acqua; essendo reticoli polimerici rigonfi all'equilibrio, ulteriori aggiunte di solvente provocano la disgregazione del reticolo e la sua solubilizzazione, poiché vengono meno le interazioni secondarie di tipo fisico o *entanglement* (attrauzioni elettrostatiche, ponti a idrogeno, interazioni idrofobiche, regioni cristalline) che tengono unite le catene polimeriche. I gel chimici o permanenti sono costituiti da una struttura reticolare tridimensionale prodotta dalla presenza di molti legami covalenti trasversali che ne

garantisce il rigonfiamento in presenza di soluzioni acquose anziché la solubilizzazione. La differenza tra i gel fisici e chimici è legata sostanzialmente alla natura dei legami tra le catene polimeriche: nei primi i legami sono di tipo reversibile poiché coinvolgono solamente delle forze fisiche, mentre nei secondi i legami sono molto forti e impossibili da scindere, perché il reticolo polimerico è formato da catene legate mediante legami covalenti trasversali.¹⁰

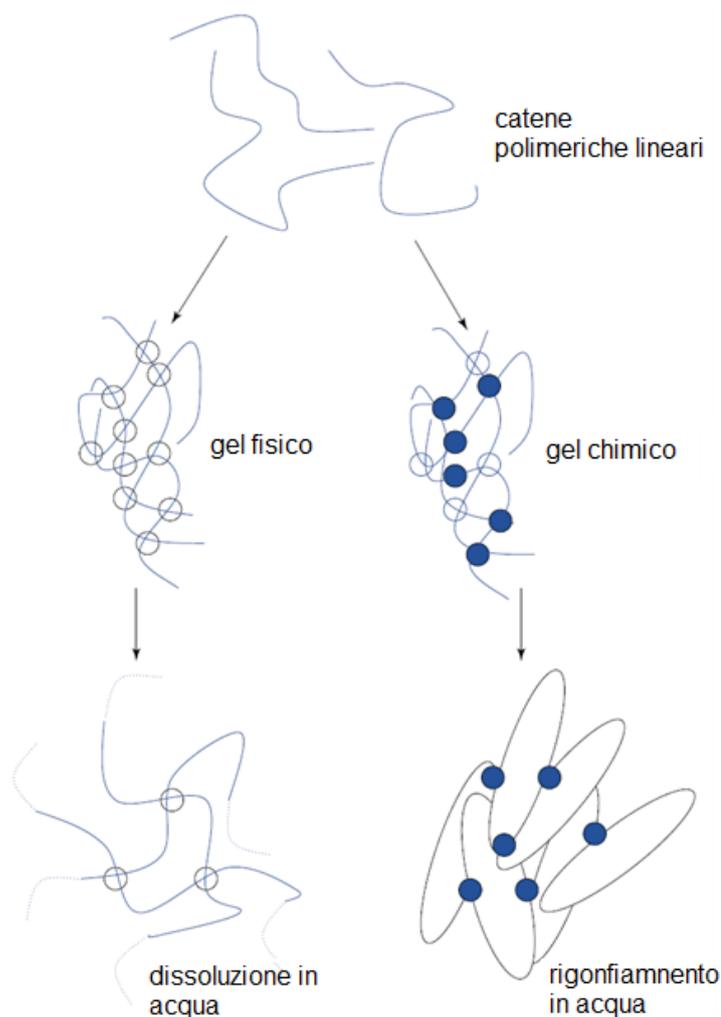


Figura IV.1. Schema che illustra le differenze tra gel fisici e chimici in ambiente acquoso. I cerchi bianchi rappresentano punti reticolazione virtuali dovuti ad interazioni fisiche, mentre i cerchi blu rappresentano punti di reticolazione indissolubili dovuti a legami covalenti.

Uno dei più importanti fattori che influenzano il rigonfiamento degli idrogel è il grado di reticolazione, cioè il rapporto tra le moli di agente reticolante e quelle delle unità ripetitive del polimero: a parità di condizioni, maggiore è la reticolazione minore sarà il rigonfiamento. Gli idrogel altamente reticolati presentano una struttura più stretta, cioè maglie reticolari più piccole che si

rigonfieranno meno rispetto a quelli che hanno un grado di reticolazione più basso. La reticolazione dunque ostacola la mobilità delle catene polimeriche diminuendone l'entità del rigonfiamento.

Anche la struttura chimica del materiale può influenzare l'entità del rigonfiamento dell'idrogel: quelli contenenti gruppi idrofilici si rigonfiano maggiormente, rispetto a quelli contenenti gruppi idrofobici, poiché questi ultimi collassano in presenza d'acqua, minimizzando così la loro esposizione alle molecole del solvente .

L'idrogel maggiormente utilizzato, capace di rigonfiarsi in acqua è quello di poli(idrossietilmetacrilato) reticolato: esso fu il primo esempio di idrogel sintetico ad essere ideato.¹¹

Tra le sue principali peculiarità si ricordano l'inerzia ai principali processi biologici, la resistenza alla degradazione, la permeabilità ai metaboliti, la sua biocompatibilità, la resistenza ai processi di sterilizzazione e la possibilità di preparazione in molteplici varietà di forme e dimensioni. Altri idrogel di interesse biomedico sono le poliacrilammidi,¹² il poli(vinil alcol), il poli(etilene ossido), ed il poli(etilene glicol).¹³

Grazie alla loro biocompatibilità e all'elevato contenuto in acqua, questi materiali vengono utilizzati come additivi nei cibi,¹⁴ nelle lenti a contatto,¹⁵ nella ricostruzione di organi artificiali,¹⁶ nell'ingegneria tissutale, in biosensori e biodispositivi. Infine, come già accennato, la capacità posseduta da molecole di diverse dimensioni di poter diffondere all'interno e all'esterno degli idrogel attraverso le maglie della struttura polimerica può essere sfruttata per il caricamento o il rilascio di un farmaco,¹⁷ favorendone così il loro impiego come materiali polimerici secchi o idratati per preparazioni farmaceutiche orali, nasali e oculari. Inoltre gli idrogel possono proteggere i farmaci da ambienti ostili, come i bassi pH dello stomaco e gli enzimi.

IV.2 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO

Alcuni idrogel sono in grado di cambiare la loro struttura in risposta a stimoli ambientali. Essi funzionano come dei sensori in cui avviene una transizione di fase reversibile o transizione gel-sol, con un cambiamento di volume che si registra in seguito ad una variazione delle condizioni esterne. In altre parole, questi materiali sono in grado di subire un rigonfiamento, variando così il loro contenuto di acqua e quindi il loro peso, non solamente per semplice contatto con il solvente, bensì per risposta ad uno stimolo esterno (Fig. IV.2). Questi tipi di idrogel vengono chiamati intelligenti.¹⁸

Le transizioni di fase volumetriche che avvengono negli idrogel a risposta di stimolo possono essere classificate a seconda della natura delle forze intramolecolari che le determinano.¹⁹ Le interazioni possono essere di tre tipi:

- interazioni di van der Waals: causano le transizioni di fase nei gel idrofilici immersi in miscele di solventi (ad esempio poliacrilammide in acetone-acqua), in cui il solvente non polare viene aggiunto per abbassare la costante dielettrica dell'altro solvente;
- interazioni per legame a idrogeno: nei gel con legami ad idrogeno cooperativi, come negli IPN di poli(acido acrilico) e poliacrilammide, portano ad una transizione di fase in acqua. Le forze ioniche di repulsione determinano la temperatura di transizione di fase ed il cambiamento di volume legato alla transizione stessa;
- interazioni di attrazione ionica: sono responsabili delle transizioni di fase che avvengono in seguito a cambiamenti del pH, come ad esempio nei gel polimerici di acrilammide-acrilato di sodio/cloruro di metacrilamidopropiltrimetilammonio;
- Interazioni idrofobiche: causano transizioni di fase nell'acqua, come ad esempio negli idrogel di poli(NIPAAm), da uno stato rigonfio a bassa temperatura ad uno collassato ad alta temperatura;

Gli stimoli che possono indurre i cambiamenti nello stato dell'idrogel possono essere sia fisici che chimici. I primi includono temperature, campi elettrici, composizione del solvente, luce, pressione, suoni e campi magnetici, mentre i secondi includono pH, ioni, e specifici eventi di riconoscimento molecolare.^{17,20} Gli idrogel intelligenti sono usati in diverse applicazioni che vanno dalla costruzione di muscoli artificiali,²¹⁻²⁴ valvole chimiche,²⁵ immobilizzazione di cellule ed enzimi,²⁶⁻²⁸ concentrazioni di soluzioni diluite in processi di bioseparazione.²⁹⁻³¹ Infine, gli idrogel a risposta di stimolo ambientale sono dei candidati ideali per lo sviluppo di sistemi per il rilascio controllato di farmaci capaci di autoregolarsi.³²⁻³⁴ Di seguito vengono descritti i due principali tipi di idrogel a risposta di stimolo, quelli termosensibili e quelli pH-sensibili.

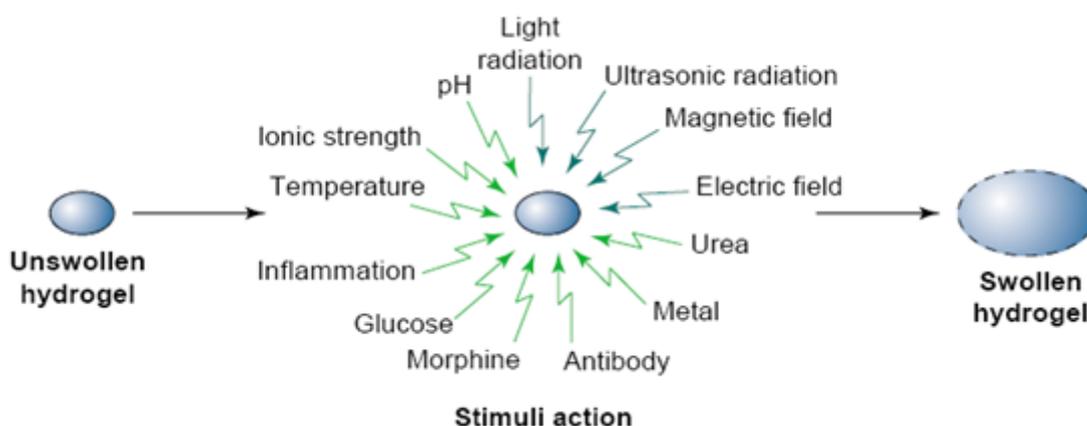


Figura IV.2. Rappresentazione schematica del comportamento di un idrogel a risposta di stimolo.

IV.2 IDROGEL TERMOSENSIBILI

Gli idrogel termosensibili sono la classe di materiali a risposta di stimolo più studiata per quanto riguarda i sistemi per il rilascio controllato di farmaci,³⁵ in quanto la variazione di temperatura in un fluido è sia relativamente semplice da controllare che facile da applicare, sia in vitro che in vivo. Inoltre, l'utilizzo della temperatura come stimolo esterno è particolarmente utile poiché nell'uomo in condizioni corporee normali si aggira intorno ai 37 °C, ma sale in presenza di agenti patogeni. Questo può essere sfruttato come segnale per attivare il rilascio di agenti terapeutici mediante idrogel termosensibili, per tutte quelle malattie che comportano un aumento della temperatura corporea.

I polimeri che diventano insolubili in seguito ad un aumento della temperatura possiedono una temperatura critica di soluzione inferiore, *Lower Critical Solution Temperature*, (LCST), mentre quelli che diventano solubili in seguito all'aumento della temperatura possiedono una temperatura di soluzione critica superiore, *Upper Critical Solution Temperature*, (UCST). Queste transizioni, che sono accompagnate da un cambiamento nella morfologia del polimero chiamato transizione *coil to globule*, non riguardano solo i polimeri in solventi acquosi ma possono avvenire anche in altri ambienti, tuttavia visto il campo delle applicazioni solo i primi appaiono di interesse dal punto di vista pratico. Il cambiamento dello stato di idratazione, che provoca la variazione di volume, è dovuto all'instaurarsi di legami a idrogeno inter ed intramolecolari tra le catene polimeriche, che diviene favorito rispetto al processo di solubilizzazione in acqua (Fig. IV.3). Questo fenomeno può essere spiegato termodinamicamente come un bilanciamento tra l'effetto entropico dovuto al processo di dissoluzione e quello dovuto alla presenza di molecole di acqua disposte ordinatamente intorno al polimero, mentre per quanto riguarda l'entalpia bisogna considerare il bilanciamento tra le forze inter- ed intramolecolari, e quelle dovute alla solvatazione. Esistono inoltre alcuni sistemi che possiedono sia la LCST che la UCST: essi se riscaldati al di sopra della UCST o raffreddati al di sotto della LCST si rigonfiano, mentre a temperature intermedie tra le due si trovano nello stato non rigonfio.³³

L'aumento di temperatura della soluzione in cui si trova immerso il polimero deve avvenire in maniera relativamente lenta (≈ 0.2 °C/min), in modo da permettere il riscaldamento uniforme di tutta la miscela. Di fatto, se la temperatura della soluzione viene fatta aumentare troppo velocemente, si genera nell'idrogel quello che è chiamato effetto *skin layer*, con la formazione di uno strato denso ed impenetrabile che impedisce la diffusione e la convezione del solvente all'interno dei pori.³⁶

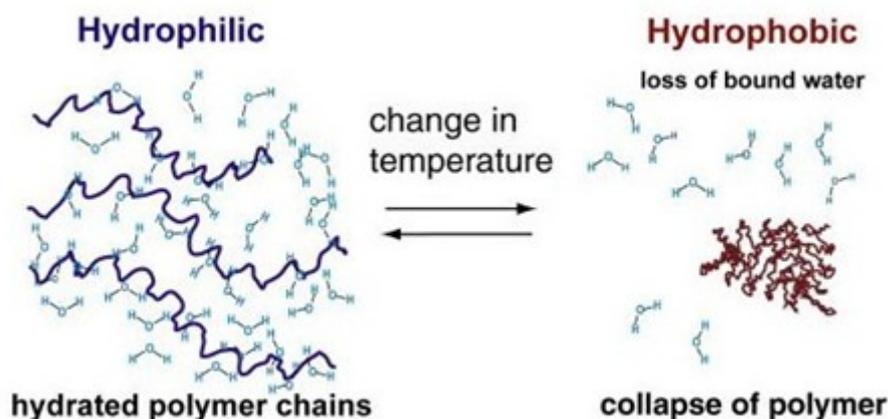


Figura IV.3. Transizione *coil to globule* per un idrogel termosensibile. A sinistra viene mostrato il polimero completamente idratato a temperature sotto la LCST. Sopra la LCST il polimero diventa idrofobico, e si instaurano numerosi legami a idrogeno che provocano un diminuzione del volume dell'idrogel (destra).

Esistono diversi polimeri che possiedono proprietà di risposta a cambiamenti di temperatura, e la loro caratteristica comune è la presenza di gruppi idrofobici, ad esempio gruppi metilici, etilici o propilici. Tra tutti i polimeri termosensibili, la poli(NIPAAm), che possiede una LCST a 32 °C, è quella più comunemente utilizzata.^{33,37,38} Altri polimeri che possiedono una LCST sono basati su *N,N*-dietilacrilammide (DEAAm),³⁹ metilvinil etero (MVE)⁴⁰ ed *N*-vinilcaprolattame (NVCL)^{41,42} come monomeri, mentre un tipico esempio di polimero con UCST è rappresentato dalla combinazione di acrilammide (AAm) e acido acrilico (AAc).⁴³ In Figura IV.4 è mostrata la struttura di questi polimeri e la rispettiva transizione di fase.

La capacità di risposta dell'idrogel ai cambiamenti di temperatura dipende dal tipo di solvente e di conseguenza dalle interazioni che si instaurano tra esso ed il polimero, e dal bilanciamento idrofilico/idrofobico nelle molecole dello stesso. Naturalmente, la presenza di additivi ha degli effetti su tali proprietà e può influenzare la temperatura di transizione di fase. Gli additivi possono essere dei sali, dei co-solventi o dei tensioattivi. Questi ultimi sono particolarmente interessanti, poiché possono adsorbirsi sulla superficie del polimero alterandone notevolmente le caratteristiche di bilanciamento idrofilico/idrofobico, determinando uno spostamento notevole della temperatura di transizione di fase, o addirittura la sua scomparsa.

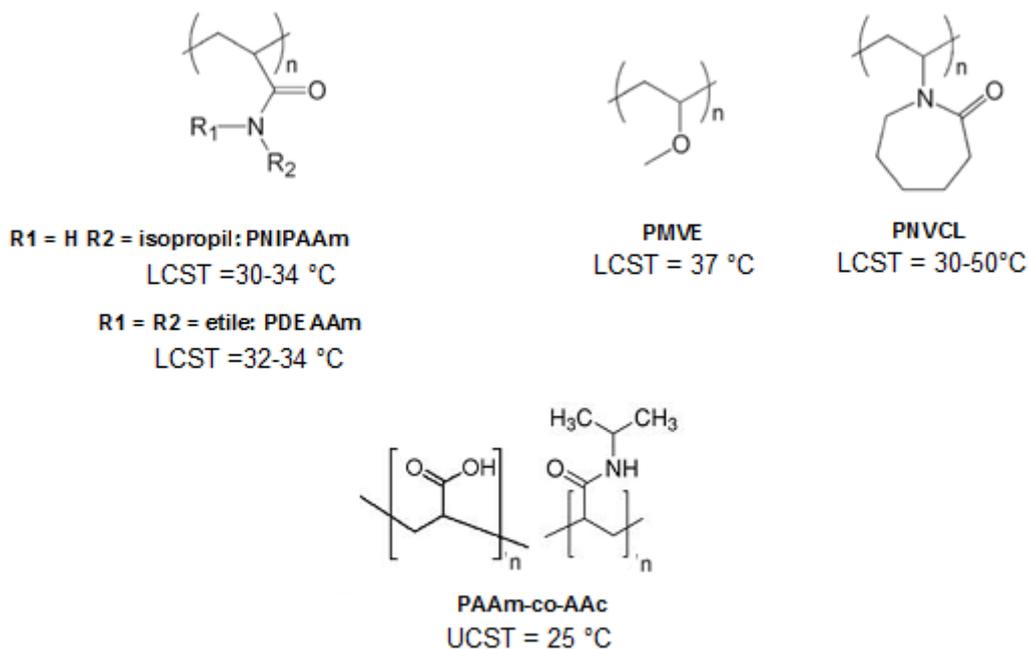


Figura IV.4. Struttura e temperature di transizione di fase di alcuni dei polimeri termosensibili più comunemente utilizzati.

IV.2.1 IDROGEL DI POLI(NIPAAm)

Come detto sopra, gli idrogel di poli(NIPAAm) sono i più importanti tra quelli termosensibili. Essa è infatti in grado di dare una netta transizione *coil to globule* a 32 °C: a temperature sotto la LCST i legami a idrogeno nell'idrogel agiscono in maniera cooperativa per formare uno strato esterno idratato che riveste i gruppi idrofobici e che conferisce al polimero un'elevata solubilità in ambiente acquoso; quando la temperatura aumenta e supera la LCST i legami a idrogeno vengono distrutti e le interazioni idrofobiche prevalgono, per cui si osserva l'espulsione parziale delle molecole d'acqua presenti all'interno dell'idrogel ed il collasso delle catene polimeriche (Fig. IV.5). Esiste un altro idrogel, quello di poli(*N,N*-dietilacrilammide), che possiede una LCST identica,³⁸ ma quest'ultima, a differenza di quanto accade per la poli(NIPAAm), dipende dalla tatticità del polimero. Inoltre gli idrogel di poli(*N*-isopropilacrilammide) sono anche altamente biocompatibili e la LCST cade vicino alla temperatura corporea, il che li rende dei candidati ottimali per il rilascio dei farmaci. I copolimeri di NIPAAm sono stati studiati per il rilascio orale di calcitonina⁴⁴ ed insulina:⁴⁵ essi rimangono stabili durante il passaggio nello stomaco, mentre ai pH alcalini dell'intestino si disintegrano liberando il farmaco. La LCST può essere modulata variando sia il peso molecolare e la concentrazione⁴⁶ della poli(NIPAAm) sia il bilanciamento idrofobico/idrofilico mediante l'introduzione di un secondo componente nelle catene polimeriche. I comonomeri idrofobici fanno aumentare la LCST, mentre

quelli idrofilici provocano l'effetto contrario.^{47,48} Wang et al.⁴⁹ hanno investigato la transizione *coil to globule* della poli(NIPAAm), notando la presenza di due stati intermedi, che porta a quattro gli stati termodinamicamente stabili dell'idrogel: *coil*, *coil crumpled*, *molten globular* e *globular*. Nello stato globulare l'idrogel contiene ancora il 66 % di acqua.

Washington e Steinbock hanno sintetizzato, per la prima volta mediante la tecnica della polimerizzazione frontale un idrogel di poli(NIPAAm) a risposta di temperatura utilizzando come reticolante la *N,N'*-metilenebisacrilammide e come iniziatore il persolfato di ammonio.⁵⁰ La FP è stata condotta in soluzione di dimetilsolfossido poiché la temperatura del fronte raggiungeva valori superiori alla temperatura d'ebollizione dell'acqua e questa sarebbe evaporata prima della polimerizzazione del monomero. Attraverso analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM) gli autori hanno confrontato la morfologia e la struttura microporosa dell'idrogel sintetizzato mediante la tecnica della FP con un medesimo campione sintetizzato in *batch* (bagno ad olio a 60 °C per un'ora) dimostrando che per quello sintetizzato in FP la struttura spugnosa microporosa possiede una migliore uniformità di distribuzione e di ampiezza dei pori. La dimensione ben definita dei pori ottenuti mediante la FP è attribuibile al rapido aumento della temperatura del fronte di polimerizzazione che impedisce eventuali separazioni di fase macroscopiche, microaggregazioni e la sedimentazione dei domini a differente densità.

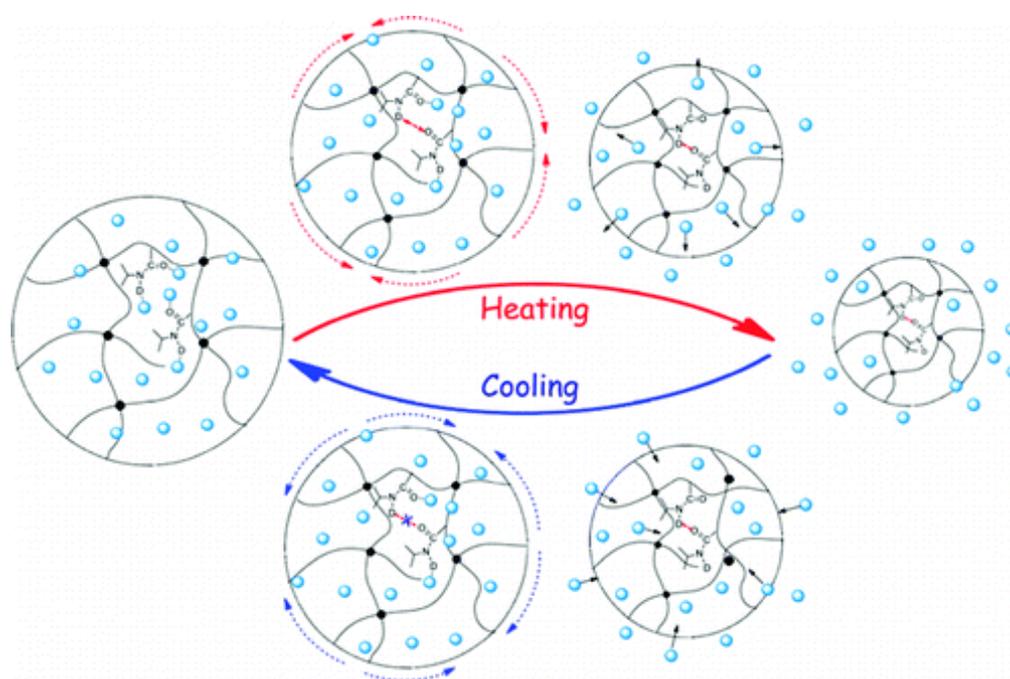


Figura IV.5. Rappresentazione schematica del processo di rigonfiamento e contrazione della poli(NIPAAm) in seguito alla variazione della temperatura.

IV.2.2 ALTRI IDROGEL TERMOSENSIBILI

Il poli(MVE) possiede una LCST a 37 °C, che lo rende particolarmente interessante per applicazioni biomediche; esso viene solitamente sintetizzato per polimerizzazione cationica in ambiente inerte, in assenza di nucleofili o alcol.

Il poli(VCL) non è stato studiato in maniera approfondita come la PNIPAAm, ma possiede proprietà molto interessanti per applicazioni mediche e biotecnologiche, quali solubilità in acqua e solventi organici, biocompatibilità, elevata capacità di assorbimento e LCST ottimale (33 °C).⁴²

La poli(*N*-etilossazolina) ha una LCST intorno a 62 °C, che è troppo elevata per applicazioni riguardanti il rilascio dei farmaci, tuttavia i suoi copolimeri con la NIPAAm risultano interessanti poiché possono formare delle micelle sopra la LCST.

Anche i polipeptidi possono avere la LCST quando i gruppi idrofilici ed idrofobici sono bilanciati nella maniera giusta. Il polimero costituito dal pentapeptide GVGVP come unità ripetitiva esibisce una LCST intorno a 30 °C.⁵¹

Il polimero interpenetrato formato da poli(AAc) e poli(NIPAAm)⁴³ è uno dei pochi esempi di idrogel che possiedono una UCST. La temperatura di transizione è a circa 25 °C, ed è dovuta ai legami ad idrogeno che si instaurano tra le unità di AAc e NIPAAm. Un sistema con caratteristiche simili è stato ottenuto per copolimeri 1:1 di acido acrilico e acrilammide.⁵²

IV.3 IDROGEL pH-SENSIBILI

Tutti i polimeri che possiedono una pK_a tra 3 e 10 sono dei possibili candidati per sistemi a risposta di pH.⁵³ Gli acidi deboli come l'acido fosforico, gli acidi carbossilici e le basi deboli come le ammine, mostrano un cambiamento nello stato di ionizzazione in seguito alla variazione del pH. Questo porta ad un cambiamento conformazionale dovuto alle repulsioni tra le cariche, che a sua volta determina una variazione del grado di rigonfiamento degli idrogel in cui sono legati tali gruppi. I polimeri con un grande numero di gruppi ionizzabili, come gli idrogel pH-sensibili, vengono chiamati polielettroliti: i polielettroliti cationici si dissolvono o si rigonfiano (se reticolati) maggiormente a pH bassi, poiché in tali condizioni sono presenti nella forma completamente ionizzata, i polielettroliti anionici si dissolvono o rigonfiano a pH elevati (Fig. IV.6).⁵⁴ I monomeri classici che danno luogo a questi fenomeni sono acido acrilico, metacrilico (MAAc), *N,N*-dimetilamminoetilmetacrilato (DMAEMA), ed anche polimeri contenenti derivati dell'acido fosforico.

Gli idrogel reticolati di polielettroliti mostrano notevoli differenze nei rigonfiamenti a seconda del pH dell'ambiente e del tipo di gruppi pendenti presenti nel polimero, inoltre la ionizzazione di tali gruppi

è più difficoltosa perché essi risentono degli effetti elettrostatici dei gruppi ionizzati adiacenti, per cui la costante di dissociazione K_a risulta differente rispetto a quella del monomero acido o basico. Poiché il rigonfiamento dipende dalle repulsioni elettrostatiche tra le cariche presenti nelle catene adiacenti, esso viene influenzato da ogni fattore che riduce tali repulsioni, come pH, forza ionica e tipo di controioni.⁵⁵ Inoltre, il rigonfiamento può essere modulato mediante l'aggiunta di comonomeri neutri, come 2-idrossietil metacrilato, metil metacrilato, ed anidride maleica,⁵⁶⁻⁵⁸ ognuno dei quali possiede un grado di idrofobicità differente, che influenza in maniera diversa la risposta al pH dell'idrogel risultante.

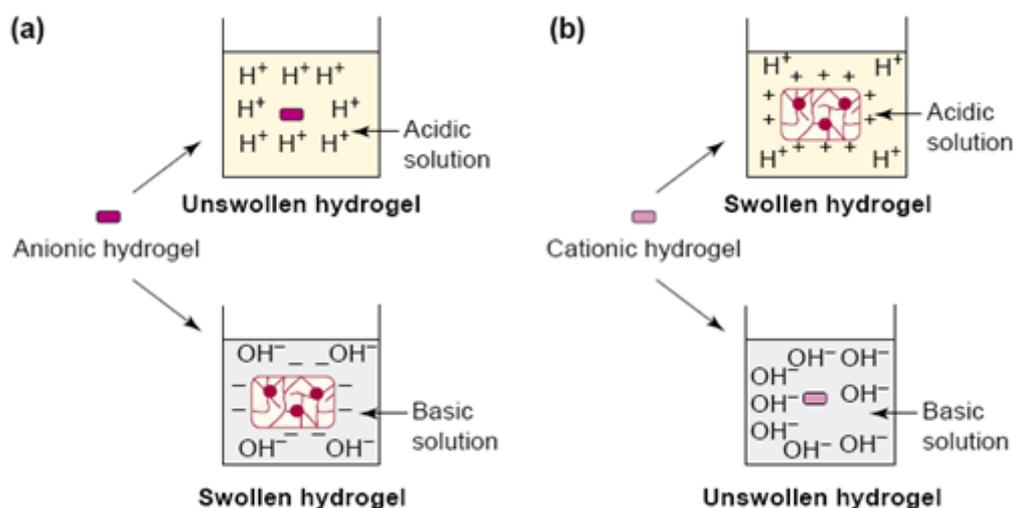


Figura IV.6. Risposta ai cambiamenti di pH per un idrogel anionico (a) e cationico (b).

Gli idrogel pH-sensibili vengono solitamente utilizzati per formulazioni che prevedono l'assunzione orale, in cui il rilascio del farmaco avviene ai pH acidi (<3) dello stomaco, mentre ai pH neutri della bocca gli idrogel si trovano nello stato contratto ed il rilascio del farmaco è minimo; per tali applicazioni vengono utilizzati idrogel policationici. Ad esempio, sono stati sintetizzati degli idrogel composti dai copolimeri di DMAEMA e MMA in grado di rilasciare caffeina a pH 3-5 e non a pH neutri.⁵⁹ Idrogel di poli(AAc) e poli(MAAc) sono stati sviluppati per il rilascio di farmaci a pH neutri,⁵⁸ mentre idrogel di poli(acidi) e azobenzene sono idrogel specifici per il rilascio nel colon.⁶⁰ Gli idrogel pH-sensibili sono stati utilizzati anche come biosensori ed interruttori di biopermeazione.⁶¹

Idrogel sensibili sia alla temperatura che al pH si possono ottenere semplicemente incorporando nel medesimo dei gruppi ionizzabili e dei gruppi idrofobici. Quando una piccola quantità di un polimero ionizzabile viene aggiunta ad un monomero che dà origine ad un polimero termosensibile, la LCST

dell'idrogel dipende dal grado di ionizzazione dei gruppi pendenti e dunque dal pH del mezzo: se si considerano dei gruppi carbossilici, come il pH aumenta e supera il pK_a di tali gruppi, la LCST si sposta verso temperature più alte a causa dell'aumento di idrofobicità e della repulsione tra gli anioni. Ad esempio, sono stati sviluppati copolimeri di NIPAAm e acido acrilico, con cinetiche di sgonfiamento molto più veloci rispetto all'idrogel dell'omopolimero di NIPAAm.³³

IV.4 IDROGEL SUPERASSORBENTI

Un particolare tipo di idrogel polimerici reticolati sono gli idrogel superassorbenti, industrialmente conosciuti con il nome di *Super Absorbent Polymer (SAP)*, in virtù della loro capacità di assorbire una grande quantità d'acqua o di soluzione acquosa.^{62,63} Questi materiali sono in grado di trattenere una quantità di acqua pari al 1000-100000 % del loro peso, mentre la capacità di assorbimento dei comuni idrogel non va oltre il 100 %. In Figura IV.7 è rappresentata un'illustrazione schematica di un SAP anionico costituito da un monomero acrilico, nello stato rigonfio e nello stato non rigonfio.

Il meccanismo mediante il quale questi polimeri assorbono l'acqua si basa sulla combinazione di tre processi diversi:

- assorbimento fisico delle molecole d'acqua attraverso forze capillari nelle strutture macroporose dell'idrogel;
- idratazione dei gruppi funzionali;
- dissoluzione ed espansione termodinamicamente favorita delle catene macromolecolari, limitata dalla presenza di reticolazioni.

I SAP possono essere classificati a seconda della presenza o meno di gruppi carichi elettricamente lungo le catene polimeriche, ed in particolare si possono distinguere quattro categorie:

- SAP non ionici;
- SAP ionici (sia cationici che anionici);
- SAP costituiti da elettroliti anfoteri contenenti sia gruppi acidi che basici;
- SAP zwitterionici contenenti sia gruppi anionici che cationici in ogni unità di ripetizione.

Per quanto riguarda il tipo di monomeri costituenti la loro struttura, la maggior parte degli idrogel superassorbenti appartiene ad una delle seguenti categorie.⁶⁴

- poliacrilati reticolati e poliacrilammidi;
- copolimeri ad innesto di cellulosa idrolizzata/PAN o amido/PAN;

- copolimeri reticolati di anidride maleica.

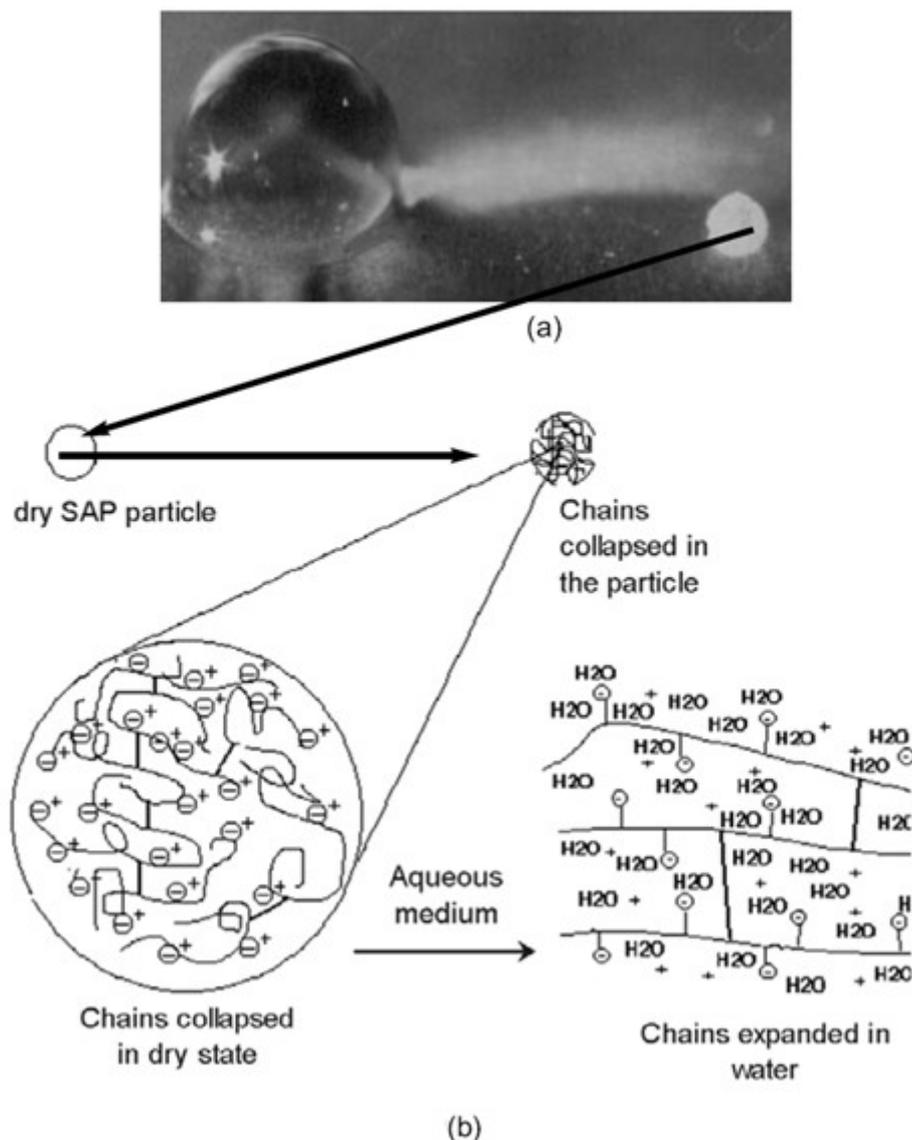


Figura IV.7. Illustrazione di un tipico SAP anionico costituito da un monomero acrilico. Confronto visivo tra il materiale rigonfio (sinistra) e sgonfio (destra) (a) e rappresentazione schematica del processo di rigonfiamento (b).

La maggior parte dei SAP di origine sintetica viene preparata a partire dall'acrilammide oppure dall'acido acrilico e dai suoi sali di sodio o potassio. Altri monomeri che vengono utilizzati sono l'acido metacrilico, la metacrilammide, l'acrilonitrile, il 2-idrossietilmetacrilato, l'*N*-vinilpirrolidone, l'acido vinilsolfonico e l'acetato di vinile.

Gli idrogel superassorbenti sono preparati per polimerizzazione radicalica, in presenza di un reticolante, in soluzione acquosa o in sospensione di gocce di soluzione acquosa in idrocarburi.⁶⁵ Nel primo caso il monomero e gli altri reagenti vengono sciolti in acqua, e la reazione di polimerizzazione

esotermica produce un gel elastico che viene essiccato, polverizzato e setacciato per ottenere le particelle di dimensioni desiderate. Nel processo di polimerizzazione in sospensione, piccole gocce di soluzione acqua-monomero sono disperse in un'altra fase, in genere in idrocarburi aromatici o alifatici, prima della polimerizzazione. Il vantaggio di questo metodo è dovuto al fatto che si ottiene direttamente il prodotto in polvere o sottoforma di microsfeere o microdischi, per cui non è necessaria la setacciatura.

Le proprietà finali dei SAP dipendono da molte variabili, tra le quali i tipi di reticolante, iniziatore, monomero, dalle loro concentrazioni, dal metodo di polimerizzazione, dalla temperatura, dal processo di essiccamento e dai trattamenti di post-polimerizzazione.

Le principali applicazioni dei SAP riguardano il campo biomedico-igienico ed il campo agricolo.

Nel primo ambito la maggior parte della produzione è concentrata sull'ottenimento di pannolini assorbenti e con dimensioni sempre più ridotte, in cui i SAP stanno prendendo il posto dei materiali tradizionali più ingombranti.⁶⁵ I polimeri superassorbenti sono stati utilizzati anche per la produzione di salviette igieniche altamente assorbenti.⁶⁶ Sono stati inoltre sviluppati idrogel superassorbenti intelligenti a risposta di stimolo che sfruttano il grande cambiamento di volume dell'idrogel per processi di separazione di varie molecole, incluse le proteine.⁶⁷ In campo farmaceutico sono stati sviluppati dei SAP superporosi che sfruttano la velocità di rigonfiamento di questi materiali per il rilascio dei farmaci nello stomaco o nell'intestino.⁶⁸

Il secondo ambito riguarda i sistemi per la fornitura di acqua ai vegetali, infatti i SAP sono stati utilizzati con successo per il miglioramento delle caratteristiche fisiche dei suoli di coltivazione, attraverso l'aumento della loro capacità di trattenimento dell'acqua e di sostanze nutritive;^{69,70} queste applicazioni sono risultate essere particolarmente vantaggiose nei terreni aridi. Gli idrogel superassorbenti sono stati anche usati per il rilascio controllato di sostanze nutritive nelle piante.⁷¹

IV.5 IDROGEL NANOCOMPOSITI

Vengono definiti idrogel nanocompositi quei gel polimerici reticolati capaci di rigonfiarsi in acqua, contenenti nanostrutture o nanoparticelle.⁷² Queste ultime vengono introdotte per ottenere la reticolazione dell'idrogel, per adsorbirsi o legarsi alle catene polimeriche oppure per impartire delle nuove proprietà al materiale. Le nanoparticelle possono infatti donare all'idrogel interessanti proprietà fisiche che altrimenti non potrebbe possedere, come ad esempio proprietà meccaniche, ottiche, termiche, di barriera, magnetiche ed elettriche. Tali nuove caratteristiche possono essere sfruttate per numerose applicazioni nel campo dell'elettronica, dell'ottica, della sensoristica, della catalisi, dei dispositivi di separazione di fase, dei sistemi per il rilascio controllato di farmaci.

IV.5.1 IDROGEL POLIMERO/SILICATO

L'aggiunta di silicati lamellari agli idrogel migliora le proprietà meccaniche dei materiali, tuttavia i silicati devono essere ben esfoliati all'interno del polimero poiché gli aggregati possono portare invece ad un peggioramento delle proprietà meccaniche. I sistemi ottimali per ottenere idrogel nanocompositi polimero-silicato si basano sul poli(etilene ossido) e sulla poliacrilammide).

Tra i nanocompositi più studiati di PEO ci sono quelli con la laponite, che è un silicato lamellare sintetico costituito da lamelle di poliioni capaci di disperdersi uniformemente in acqua e di agire da punti di reticolazione multifunzionali con il PEO. La reticolazione è reversibile poiché il polimero è capace di adsorbire e desorbire velocemente dalla superficie del silicato; si pensa che le interazioni maggiormente coinvolte in questo processo siano legami ad idrogeno, ionici ed interazioni dipolo-dipolo.⁷³ L'aggiunta di laponite all'idrogel provoca una forte interazione tra la nanocarica ed il gel, che diventa gommoso ed altamente flessibile,⁷⁴ e tali caratteristiche possono essere sfruttate per l'ottenimento di sistemi per il rilascio di farmaci.

A differenza del PEO gli idrogel con le poliacrilammidi sono sensibili agli stimoli esterni come pH, temperatura, luce, tipo di solvente, e la presenza di una nanocarica può influenzare la risposta a tali stimoli da parte dell'idrogel. La reticolazione chimica dei polimeri basati su poliacrilammidi con silicati come laponite e montmorillonite porta infatti alla formazione di idrogel nanocompositi con proprietà molto interessanti, soprattutto per ciò che riguarda la transizione *coil to globule* che si verifica in questi sistemi in seguito a cambiamenti di temperatura. In genere la loro sintesi richiede che la polimerizzazione sia iniziata dal silicato, sul quale crescono dei *brush* di polimero che poi si legano ad altri silicati sui quali crescono altre catene polimeriche, formando così dei *network* polimerici reticolati contenenti le nanoparticelle di silicato (Fig. IV.8).⁷⁵ Ad esempio, con questo metodo sono stati sintetizzati idrogel di poli(NIPAAm) contenenti laponite che mostrano ottime proprietà meccaniche: eccellente resilienza (recupero elastico del 96 %), bassa isteresi (rapporto di isteresi inferiore al 20 %), alto modulo tensile (319 KPa), capacità di elongazione elevatissima (oltre 2500 %).⁷⁵ In un loro lavoro, Mu e Zheng⁷⁶ hanno sintetizzato degli idrogel di poli(NIPAAm) reticolati con POSS che mostrano un notevole aumento della velocità di rigonfiamento-contrazione dipendente dalla temperatura, inoltre la nanocarica aumenta la forza meccanica dell'idrogel, che si manifesta con una più elevata resistenza ai cicli di rigonfiamento. Le applicazioni degli idrogel nanocompositi di acrilammidi riguardano la sensoristica, gli attuatori ed il settore biomedico in generale. Ad esempio, sono stati messi appunto idrogel nanocompositi di poli(NIPAAm)/silicato per il rilascio controllato di farmaci, per lenti a contatto e per protesi e tendini artificiali.⁷²

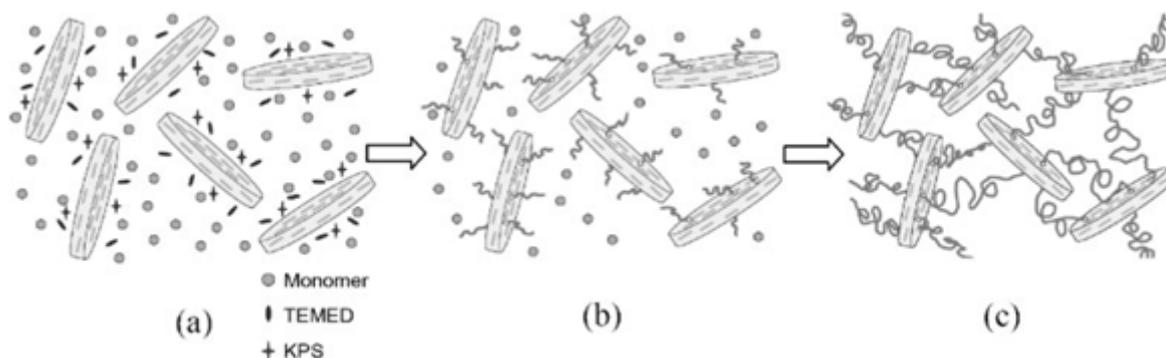


Figura IV.8. Formazione di un idrogel nanocomposito con silicati per polimerizzazione in situ. Dispersione stabile del silicato in soluzione (TEMED =tetrametilendiammina, KPS = persolfato di potassio) (a), formazione dei *brush* di idrogel sulla superficie del silicato (b) e struttura finale dell'idrogel nanocomposito (c).

IV.5.2 IDROGEL POLIMERO/METALLO

La combinazione di particelle metalliche come oro o argento con idrogel polimerici porta alla formazione di materiali ibridi nanocompositi. A differenza dei silicati, la presenza dei metalli nella matrice polimerica non provoca effetti significativi sulle proprietà meccaniche se essi non sono legati al polimero, poiché le interazioni tra le due fasi sono piuttosto deboli. Le transizioni di fase, la termosensibilità e la viscoelasticità del polimero rimangono inalterate, mentre al gel vengono donate le proprietà caratteristiche della nanocarica come conduttività elettrica, risposta a stimoli ottici, proprietà antimicrobiche. Tuttavia, forti interazioni tra la nanocarica metallica ed il polimero possono essere ottenute attraverso la funzionalizzazione del metallo: ad esempio, nel caso dell'oro possono essere attaccati dei gruppi tiolici che possiedono all'altra estremità dei gruppi che possono legarsi al polimero. Sono stati sintetizzati degli idrogel con nanoparticelle d'oro legate alle catene di poli(NIPAAm), che mostrano proprietà elettriche che variano entro due ordini di grandezza a seconda della temperatura: la conduttività elettrica varia infatti in funzione della distanza tra le particelle di metallo, che a sua volta dipende dalla transizione *coil to globule* della poli(NIPAAm).⁷⁷

Le nanoparticelle d'argento (3-8 nm) impartiscono agli idrogel proprietà elettriche ed antibatteriche.^{78,79} Solitamente, vengono utilizzati degli acidi carbossilici per l'ancoraggio temporaneo dei cationi d'argento sulla superficie del polimero, al quale segue la riduzione ad argento metallico con NaBH_4 .⁸⁰

Altri metalli che sono stati incorporati negli idrogel sono ferro, cobalto, nichel, rame, leghe metalliche, e *quantum dot* metallici (2-100 nm).^{81,82} Le applicazioni riguardano la catalisi, i sensori, gli attuatori, le tecnologie per la separazione, le applicazioni mediche e farmaceutiche (solo per i nanocompositi non tossici).

IV.5.3 IDROGEL CON NANOPARTICELLE MAGNETICHE

Gli idrogel contenenti nanoparticelle magnetiche (ferrogel) hanno ricevuto negli ultimi anni notevole attenzione grazie alle loro interessanti applicazioni. Come per la sintesi degli altri idrogel nanocompositi, anche per i ferrogel le nanoparticelle possono essere sia disperse che legate alla matrice polimerica, ma generalmente esse vengono sintetizzate *in situ* per prevenire la loro aggregazione.⁸³ In genere le matrici polimeriche più utilizzate sono le poliacrilammidi come la poli(NIPAAm)⁸⁴ o i biopolimeri come la gelatina o l'amido.⁸³ Le nanoparticelle utilizzate maggiormente sono cobalto, nichel, ferro e ossidi di ferro. In risposta a campi magnetici ad alta frequenza esse tendono a ruotare e ad allinearsi e ciò provoca un riscaldamento della matrice polimerica dell'idrogel che circonda tali nanocariche. Questo riscaldamento indotto può essere utilizzato per il rilascio controllato di farmaci e per modulare cambiamenti di volume o forma indotti dal riscaldamento.^{84,85} Gli idrogel magnetici offrono così la possibilità di etichettare, rilevare e potenzialmente trattare i tessuti cancerosi attraverso risonanza magnetica e riscaldamento indotto.⁸⁶ Altre applicazioni riguardano nanomotori, sensori, attuatori robotizzati,⁸⁷ e vari dispositivi di separazione.^{87,88}

BIBLIOGRAFIA

- (1) Kamath, K. R.; Parkg, K. *Advanced Drug Delivery Reviews* **1993**, *11*, 69-84.
- (2) Park, K. *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*; Lancaster. 1993.
- (3) Peppas, N. A.; Merrill, E. W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1976**, *14*, 441-457.
- (4) Peppas, N. a; Mongia, N. K. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **1997**, *43*, 51-58.
- (5) Flory, P. J.; Rehner, J. *Journal of Chemical Physics* **1943**, *11*, 521-526.
- (6) Hoffman, A. S. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, *43*, 3-12.
- (7) Peppas, N. A.; Merrill, E. W. *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, *20*, 1457-1465.
- (8) Bimendina, E. A. B. and L. A. *Advances in Polymer Science* **1981**, *43*, 99-147.
- (9) Tsuchida, E.; Abe, K. *Advances in Polymer Science* **1982**, *45*, 1-119.

- (10) Gupta, P. Vermani, K.; Garg, S. *Drug Discovery Today* **2002**, 7, 569-579.
- (11) Witcherle, O. *Nature* **1960**, 185, 117-118.
- (12) Tanaka, T. *Physical Review Letters* **1978**, 40, 820-823.
- (13) Graham, N. B. In *Hydrogels in Medicine and Pharmacy 2*; Peppas, N. A., Ed. Boca Raton, FL, 1987; pp. 95-113.
- (14) Chen, X. Martin, B. D. Neubauer, T. K. Linhardt, R. J. Dordick, J. S.; Rethwisch, D. G. *Carbohydrate Polymers* **1995**, 28, 15-21.
- (15) Ostrovidova, G. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, 23, 545 - 550.
- (16) Byrne, M. E. Park, K.; Peppas, N. A. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54, 149-61.
- (17) Bae, Y. H. In *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*; Park, K., Ed. Washington, DC, 1997; pp. 147-160.
- (18) Salamone, J. C. *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC Press, 1999; pp. 1476-1478.
- (19) Schmaljohann, D. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, 58, 1655-1670.
- (20) Hoffman, A. S. In *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*; Park, K., Ed. Washington, DC, 1997; pp. 485-497.
- (21) Suzuki, M. In *Polymer Gels*; Derossi, D., Ed. New York, 1991; pp. 221-236.
- (22) Kishi, R. Ichijo, H.; Hirasa, O. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **1993**, 4, 533-537.
- (23) Kajiwara, K.; Ross-Murphy, S. B. *Nature* **1992**, 355, 208-209.
- (24) Osada, Y. Okuzaki, H.; H. Hori *Nature* **1992**, 355, 242-244.
- (25) Osada, Y.; Hasebe, M. *Chemistry Letters* **1985**, 14, 1285-1288.
- (26) Dong, L. C.; Hoffman, A. S. *Journal of Controlled Release* **1986**, 4, 223-227.
- (27) Hoffman, A. S. *Journal of Controlled Release* **1987**, 6, 297-305.
- (28) Shiroya, T. Tamura, N. Yasui, M. Fujimoto, K.; Kawaguchi, H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1995**, 4, 267-274.
- (29) Feila, H. Baea, Y. H. Feijenb, J.; Kim, S. W. *Journal of Membrane Science* **1991**, 64, 283-294.
- (30) Gehrkea, S. H. Andrews, G. P.; Cussler, E. L. *Chemical Engineering and Science* **1986**, 41, 2153-2160.
- (31) Freitas, R. F. S.; Cussler, E. L. *Chemical Engineering and Science* **1987**, 42, 97-103.
- (32) Qiu, Y.; Park, K. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, 53, 321-339.

- (33) Gil, E.; Hudson, S. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1173-1222.
- (34) Peppas, N. A. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **1991**, *6*, 241-246.
- (35) Ron, E.; Bromberg, L. *Advanced Drug Delivery Reviews* **1998**, *31*, 197-221.
- (36) Gil, E.; Hudson, S. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1173-1222.
- (37) Dautzenberg, H. Gao, Y.; Hahn, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 9070-9081.
- (38) Schild, H. G. *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 163-249.
- (39) Idziak, I. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1260-1263.
- (40) Mikheeva, L. M. Grinberg, N. V. Mashkevich, A. Y. Grinberg, V. Y. Thanh, L. T. M. Makhaeva, E. E.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2693-2699.
- (41) Durme, K. Van; Verbrugghe, S. Prez, F. E. Du; Mele, B. Van *Macromolecules* **2004**, *37*, 1054-1061.
- (42) Makhaeva, E. E. Tenhu, H.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6112-6118.
- (43) Aoki, T. Kawashima, M. Katono, H. Sanui, K. Ogata, N. Okano, T.; Sakurai, Y. *Macromolecules* **1994**, *27*, 947-952.
- (44) Serres, A. Baudys, M.; Kim, S. W. *Pharmaceutical Research* **1996**, *13*, 196-201.
- (45) Yong-Heea, K. Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Journal of Controlled Release* **1994**, *28*, 143-152.
- (46) Fujishige, S. Kubota, K.; Ando, I. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 3311-3313.
- (47) Kuckling, D. Adler, H.-J. P. Arndt, K.-F. Ling, L.; Habicher, W. D. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 273-280.
- (48) Principi, T. Goh, C. C. E. Liu, R. C. W.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2958-2966.
- (49) Wang, X. Qiu, X.; Wu, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972-2976.
- (50) Washington, R. P.; Steinbock, O. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7933-7934.
- (51) Urry, D. W. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 11007-11028.
- (52) Mohan, Y. M. Murthy, P. S. K. Sreeramulu, J.; Raju, K. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 302-314.
- (53) Siegel, R. A. *Advances in Polymer Science* **1993**, *109*, 233-267.
- (54) Qiu, Y.; Park, K. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *53*, 321-39.
- (55) Firestone, B. A.; Siegel, R. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, *43*, 901-914.

- (56) Khopade, A. J.; Jain, N. K. *Drug Development and Industrial Pharmacy* **1998**, *24*, 667-669.
- (57) Kou, J. H. Amidon, G. L.; Lee, P. I. *Pharmaceutical Research* **1988**, *5*, 592-597.
- (58) Brannon-Peppas, L.; Peppas, N. A. *Biomaterials* **1990**, *11*, 635-644.
- (59) Siegel, R. A. Falamarzian, M. Firestone, B. A.; Moxley, B. C. *Journal of Controlled Release* **1988**, *8*, 179-182.
- (60) Ghandehari, H. Kopecková, P.; Kopecek, J. *Biomaterials* **1997**, *18*, 861-872.
- (61) Hoffman, A. S. In *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*; Park, K., Ed. Washington, DC, 1997; pp. 485-497.
- (62) Buchholz, F. L.; Graham, A. T. *Modern Superabsorbent Polymer Technology*; Wiley VCH. New York, 1998.
- (63) Brannon-Peppas, L.; Harland, R. S. *Absorbent Technology, Polymer*; Elsevier. Amsterdam, 1990.
- (64) Pó, R. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1994**, *34*, 607-662.
- (65) Zohuriaan-Mehr, M. J.; Kabiri, K. *Iranian Polymer Journal* **2008**, *17*, 451-477.
- (66) Das, A. Kothari, V. K. Makhija, S.; Avyaya, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 1466-1470.
- (67) Kim, J. J.; Park, K. *Bioseparation* **1999**, *7*, 177-184.
- (68) Chen, J. Park, H.; Park, K. *Journal of Biomedical Materials Research* **1999**, *44*, 53-62.
- (69) El-Rehim, H. A. A. Hegazy, E.-S. A.; El-Mohdy, H. L. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 1360-1371.
- (70) Bakass, M. Mokhlisse, A.; Lallemand, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83*, 234-243.
- (71) Liu, M. Liang, R. Zhan, F. Liu, Z.; Niu, A. *Polymer International* **2007**, *737*, 729-737.
- (72) Schexnailder, P.; Schmidt, G. *Colloid and Polymer Science* **2008**, *287*, 1-11.
- (73) Nelson, A.; Cosgrove, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 10382-10388.
- (74) Loizou, E. Butler, P. Porcar, L. Kesselman, E. Talmon, Y. Dundigalla, A.; Schmidt, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2047-2049.
- (75) Zhu, M. Liu, Y. Sun, B. Zhang, W. Liu, X. Yu, H. Zhang, Y. Kuckling, D.; Adler, H.-J. P. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1023-1028.
- (76) Mu, J.; Zheng, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *307*, 377-385.
- (77) Zhao, X. Ding, X. Deng, Z. Zheng, Z. Peng, Y.; Long, X. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1784-1787.

- (78) Mohan, Y. M. Premkumar, T. Lee, K.; Geckeler, K. E. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1346-1354.
- (79) Murali Mohan, Y. Lee, K. Premkumar, T.; Geckeler, K. E. *Polymer* **2007**, *48*, 158-164.
- (80) Xiang, Y.; Chen, D. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4178-4187.
- (81) Sahiner, N. *Colloid and Polymer Science* **2006**, *285*, 283-292.
- (82) Cohen Stuart, M. A. *Colloid and Polymer Science* **2008**, *286*, 855-864.
- (83) Heim E, Harling S, Ludwig F, Menzel H, S. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 204106.
- (84) Satarkar, N. S.; Zach Hilt, J. *Acta Biomaterialia* **2008**, *4*, 11-16.
- (85) Liu, T.-Y. Hu, S.-H. Liu, K.-H. Liu, D.-M.; Chen, S.-Y. *Journal of Controlled Release* **2008**, *126*, 228-236.
- (86) Sunderland, C. J. Steiert, M. Talmadge, J. E. Derfus, A. M.; Ñ, S. E. B. *Drug Development Research* **2006**, *93*, 70-93.
- (87) Schmidt, A. M. *Colloid and Polymer Science* **2007**, *285*, 953-966.
- (88) Ramanujan, R. V.; Lao, L. L. *Smart Materials and Structures* **2006**, *15*, 952-956.

CAPITOLO V

I LIQUIDI IONICI

V.1 INTRODUZIONE

I liquidi ionici (LI) sono sali generalmente costituiti da un catione organico ed un anione poliatomico che si trovano allo stato liquido a temperatura ambiente o comunque hanno un punto di fusione sotto la temperatura di ebollizione dell'acqua.¹ Tale particolarità è dovuta al fatto che gli ioni che costituiscono il LI hanno generalmente dimensioni considerevoli e la porzione cationica normalmente presenta un basso grado di simmetria, per cui gli ioni non si impacchettano bene. Questi particolari sali hanno acquisito una notevole notorietà nel mondo scientifico accademico ed industriale grazie alle loro particolari proprietà che verranno descritte più avanti.

Il primo liquido ionico, il nitrato di etilammonio fu sintetizzato nel 1914 da Walden², ma questa scoperta non ricevette grande attenzione da parte della comunità scientifica fino agli anni '70, quando i LI furono "riscoperti" con la sintesi dei sali liquidi di piridinio ed imidazolio, aventi come controione il cloroalluminato, ed utilizzati come solventi. Tuttavia, la svolta nella sintesi e nell'utilizzo dei liquidi ionici avvenne nel 1992 quando Wilke *et al.*³ sintetizzarono un LI con l'anione tetrafluoroborato, il quale risultava molto più stabile contro l'idrolisi. Da quel momento divenne chiaro che i liquidi ionici non si limitavano ai sali di cloroalluminato ma potevano essere costituiti da molteplici combinazioni di cationi ed anioni. Le più recenti pubblicazioni sui LI riguardano la sintesi e la caratterizzazione di nuovi sali fusi e le loro applicazioni, soprattutto come solventi, in catalisi ed in elettrochimica.

V.2 SINTESI

I LI possono essere costituiti da diversi anioni e cationi, i principali dei quali sono riportati in Figura V.1. Lo stadio fondamentale della sintesi dei liquidi ionici è la quaternarizzazione,^{4,5} ad esempio di un'ammina o di una fosfina, così da ottenere il relativo catione.

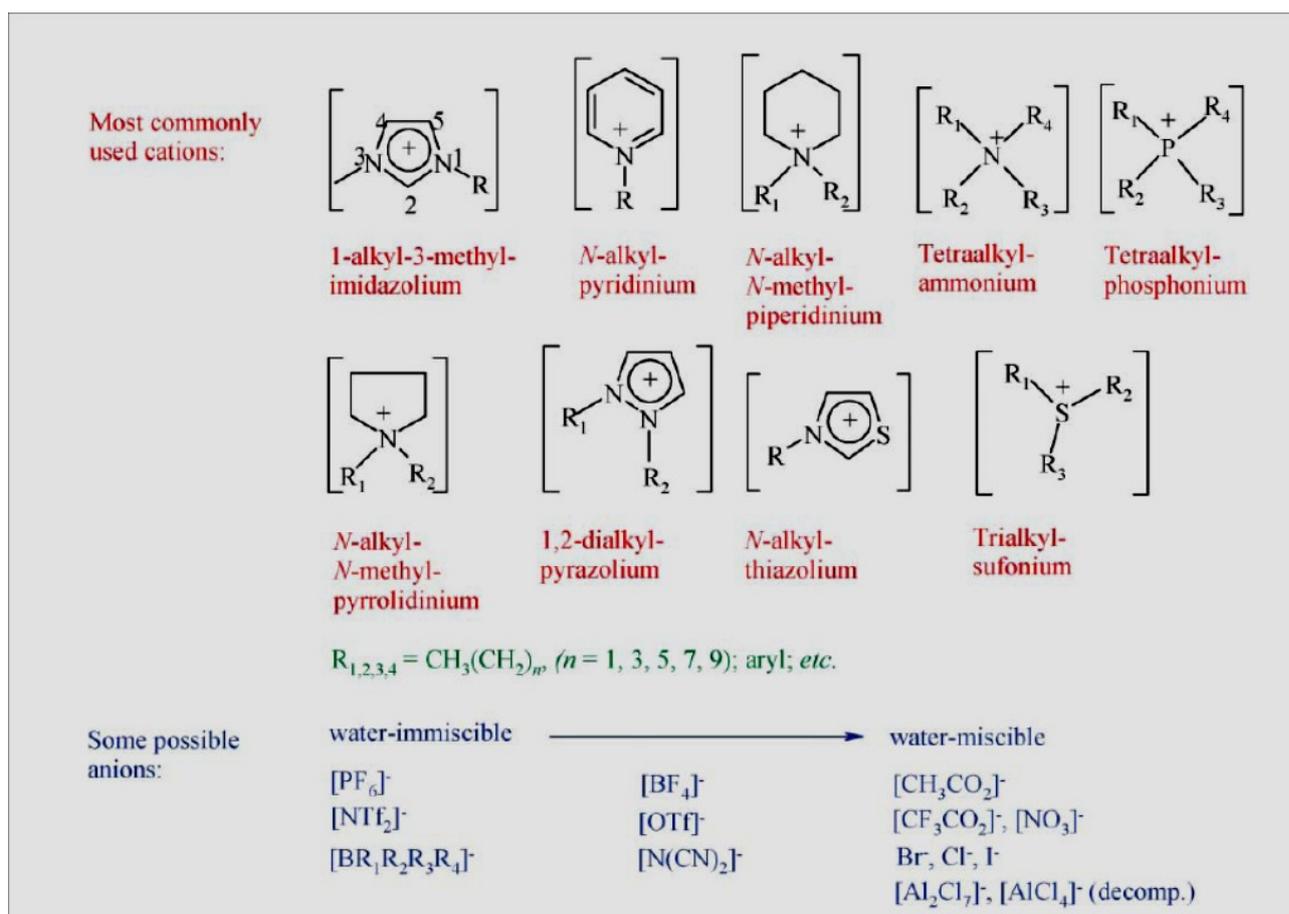


Figura V.1. Principali tipi di cationi ed anioni costituenti i LI.

A seconda del tipo di agente alchilante utilizzato si ottengono sali con diversi anioni, ed in Tabella V.1 sono elencati i liquidi ionici che possono essere ottenuti mediante quaternarizzazione diretta.

Tabella V.1. Alcuni liquidi ionici ottenibili per reazione di quaternarizzazione.

Liquido ionico	Agente alchilante	Punto di fusione (°C)
[EMIM]CF ₃ SO ₃ ^(a)	metil trifalato	-9
[BMIM]CF ₃ SO ₃ ^(b)	metil trifalato	16
[Ph ₃ POc]OTs ^(c)	OcOTs	70-71
[Bu ₃ NMe]OTs	MeOTs	62
[BMIM]Cl	clorobutano	65-69

(a) EMIM = 1-etil-3-metilimidazolio; CF₃SO₃ = anione trifalato

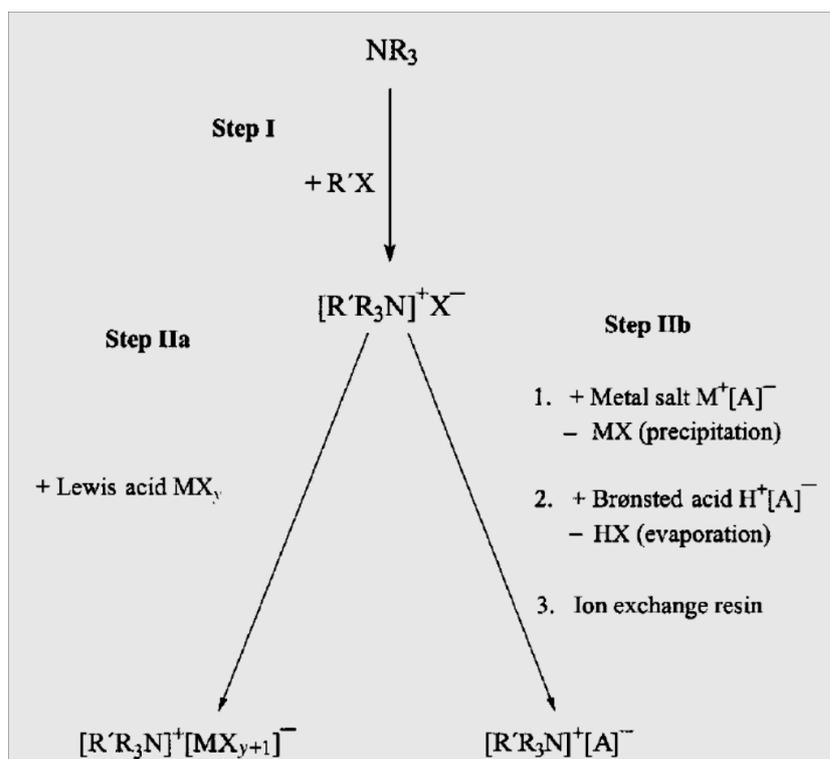
(b) 1-*n*-butil-3-metilimidazolio

(c) Oc = ottile; Ts = H₃CC₆H₄SO₂ (tosile)

Nei casi in cui non è possibile ottenere direttamente l'anione desiderato nella reazione di quaternarizzazione, è necessario un ulteriore stadio.⁶ Ad esempio, se si parte da un alogenuro di ammonio (Schema V.1), sono possibili due strade per cambiare l'anione: (i) l'alogenuro $[R'R_3N]^+X^-$ può essere trattato con un acido di Lewis MX_y e dare origine ad un liquido ionico del tipo $[R'R_3N]^+[MX_{y+1}]^-$; (ii) l'anione X^- può essere scambiato con un altro anione, attraverso addizione di un sale metallico $M^+[A^-]$ (con precipitazione di M^+X^-) in uno scambiatore di ioni oppure per spostamento dello ione alogenuro con un acido forte $H^+[A^-]$ (con rilascio di H^+X^-).

Con il primo meccanismo che coinvolge un acido di Lewis vengono preparati principalmente i cloroalluminati, ma anche altri LI, elencati in tabella V.2. In essa sono evidenziate tutte le specie anioniche presenti, le quali si possono formare per ulteriori reazioni acido-base tra l'anione presente e l'acido.

Nella Tabella V.3 sono invece elencati i principali tipi di LI ottenuti col secondo meccanismo.



Schema V.1. Vie sintetiche per l'ottenimento di liquidi ionici, descritte per sali di ammonio.

Uno dei requisiti fondamentali nella sintesi dei LI è l'ottenimento di un prodotto ad elevata purezza, essenziale per l'utilizzo come solventi e per la caratterizzazione delle proprietà chimiche e fisiche. Mentre i solventi organici possono essere purificati per distillazione prima dell'uso, questo metodo non è applicabile ai LI a causa della loro non volatilità; per tale motivo, l'elevata purezza deve essere ottenuta nella fase di sintesi, ad esempio mediante l'utilizzo di scambiatori ionici.

Tabella V.2. Alcuni liquidi ionici ottenibili per reazione degli alogenuri con acidi di Lewis.

Liquido ionico ^(a)	Specie anioniche presenti
[catione]Cl/AlCl ₃	Cl ⁻ , AlCl ₄ ⁻ , Al ₂ Cl ₇ ⁻ , Al ₃ Cl ₁₀ ⁻
[catione]Cl/AlEtCl ₂	AlEtCl ₃ ⁻ , Al ₂ Et ₂ Cl ₅ ⁻
[catione]Cl/BCl ₃	Cl ⁻ , BCl ₄ ⁻
[catione]Cl/CuCl ₂	CuCl ₂ ⁻ , Cu ₂ Cl ₃ ⁻ , Cu ₃ Cl ₄ ⁻
[catione]Cl/SnCl ₂	SnCl ₃ ⁻ , Sn ₂ Cl ₅ ⁻

^(a) catione = piridinio, imidazolio.**Tabella V.3.** Alcuni liquidi ionici ottenibili per reazioni di scambio anionico.

Liquido ionico ^(a)
[catione]BF ₄
[catione]PF ₆
[catione]SbF ₆
[catione]NO ₃
[catione]CH ₃ CO ₂
[catione]H ₂ SO ₄
[catione]B(ET ₃ Hex)

^(a) catione = piridinio, imidazolio

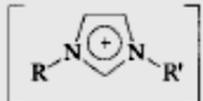
V.3 PROPRIETÀ

Le proprietà chimiche e fisiche dei liquidi ionici possono essere modulate variando il tipo di anione e catione costituente il sale, così da permettere l'ottimizzazione dei mezzi di reazione per ogni specifica applicazione; per tale motivo i LI rientrano nella classe dei cosiddetti *designer solvent*.⁷

Punto di fusione. Il criterio fondamentale per la valutazione di un LI, come si deduce dalla definizione stessa di questi sali, è il punto di fusione; in particolare, è importante stabilire la relazione che lega questa proprietà fisica alla struttura e alla composizione chimica delle molecole. La comparazione dei punti di fusione di diversi cloruri permette di valutare chiaramente l'effetto del catione (Tab. V.4): le temperature di fusione più elevate vengono raggiunte per i cloruri dei metalli alcalini, mentre i cloruri organici fondono a temperature inferiori a 150 °C,⁸ principalmente a causa della minore simmetria delle molecole,⁹ delle deboli interazioni intermolecolari¹⁰ e della distribuzione della carica positiva nei cationi¹¹ (si pensi al catione imidazolio). Naturalmente anche il tipo di anione influenza la fusione del liquido ionico: ad esempio, considerando diversi sali di 1-etil-3-metilimidazolio si può

osservare come la grandezza dell'anione, a parità di carica, porti ad un decremento del punto di fusione (Tab. V.5).

Tabella V.4. Punti di fusione di diversi sali di cloruro.

Salt	M. p. [°C]
NaCl	803
KCl	772
 Cl^-	R = R' = methyl ([MMIM]Cl) ^[a] 125 R = methyl, R' = ethyl ([EMIM]Cl) 87 R = methyl, R' = n-butyl ([BMIM]Cl) 65

[a] MMIM = 1,3-dimethylimidazolium.

Tabella V.5. Influenza sul punto di fusione di diversi anioni per sali di imidazolio.

Imidazolium salt	M. p. [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO ₂	55
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]BF ₄	6 ^[a]
[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9
[EMIM]CF ₃ CO ₂	-14

[a] Glass transition.

Pressione di vapore e stabilità termica. Una caratteristica comune a tutti i liquidi ionici è la pressione di vapore praticamente nulla. Questo, dal punto di vista di un processo ingegneristico è un notevole vantaggio, poiché possono essere utilizzati meccanismi di separazione per distillazione di miscele di reazione senza i problemi legati alla formazione degli azeotropi costituiti da solvente e prodotto di reazione.

La stabilità termica di questi sali è limitata dalla forza dei legami carbonio-eteroatomo ed idrogeno-eteroatomo. Ad esempio, i liquidi ionici derivanti dalla protonazione diretta di un'ammina o di una fosfina hanno stabilità termica limitata. Per quanto riguarda i LI ottenuti per alchilazione di ammine o fosfine, la loro tendenza a dare reazioni di transalchilazione o dealchilazione in seguito a riscaldamento è fortemente legata alla natura dell'anione al quale sono legate: ad esempio, la maggior parte dei cloruri di ammonio quaternario degrada sotto i 150 °C, mentre l'1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato è stabile fino a 300 °C e addirittura l'1-etil-3-metilimidazolio

trifluorosolfonilimmide è stabile fino a 400 °C. In conclusione, molti LI hanno un intervallo di stabilità termica notevolmente superiore rispetto ai solventi organici tradizionali e all'acqua.

Densità. La dipendenza della densità di un LI dal tipo di catione ed anione può essere illustrata considerando ad esempio i sali di cloroalluminato: uno studio condotto da Fannin *et al.*¹² ha rivelato come ci sia una relazione quasi lineare tra la densità e la lunghezza della catena *N*-alchilica del catione imidazolio: minore è la lunghezza della catena, maggiore è la densità. In generale, si può concludere che la densità di liquidi ionici simili diminuisce all'aumentare del volume del catione organico. Per quanto riguarda l'anione, si osserva un aumento di densità all'aumentare del volume: passando da cloroalluminato a bromoalluminato si possono raggiungere valori di densità inusuali per i tradizionali solventi organici;¹³ misure di densità compiute su triflatati e triacetati hanno inoltre confermato il risultato più generale secondo il quale il valore di densità è principalmente determinato dall'anione, mentre la scelta del catione determina un minore impatto su questa proprietà.

Viscosità. La viscosità dei liquidi ionici è essenzialmente determinata dalla loro tendenza a formare legami a idrogeno e dalla forza delle interazioni di van der Waals.¹⁰ Ad esempio, confrontando tra loro la viscosità di sali di cloroalluminato si osserva un notevole aumento nei liquidi ionici con $x(\text{AlCl}_3) < 0.5$, dovuto alla formazione di legami a idrogeno tra gli atomi di idrogeno del catione imidazolio e l'anione cloruro.¹² In ambiente acido sono presenti gli anioni AlCl_4^- e Al_2Cl_7^- , nei quali la carica negativa è meglio distribuita, per cui la formazione di legami a idrogeno è meno favorita e la viscosità diminuisce. Il confronto tra le viscosità di diversi LI idrofobici costituiti dal catione 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM) evidenzia l'interazione tra legami a idrogeno e forze di van der Waals:¹⁰ il passaggio da ione triflatato a $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ e da trifluoroacetato a $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ rivela un ovvio aumento di viscosità poiché aumentano le interazioni di van der Waals. Considerando invece i LI [BMIM] CF_3SO_3 e [BMIM](CF_3SO_2) $_2\text{N}$ si osserva una diminuzione di viscosità nonostante l'aumento delle forze di van der Waals, poiché nel contempo si ha anche una completa soppressione dei legami a idrogeno. Per quanto riguarda l'effetto del catione, le viscosità più basse si ottengono con i sali di EMIM, nei quali una catena laterale con sufficiente mobilità è combinata con un basso peso molecolare. La viscosità dei liquidi ionici può essere notevolmente diminuita aumentando anche leggermente la temperatura¹⁴ o aggiungendo cosolventi organici.¹⁵

Caratteristiche di solubilità. La regolazione delle proprietà di solubilità dei LI mediante la scelta del catione e dell'anione merita particolare attenzione. Ad esempio, considerando la solubilità dell'1-ottene in differenti sali di tosilato,¹⁶ si osserva che aumentando il carattere non polare del catione, la solubilità nel LI aumenta notevolmente: variando gradualmente il gruppo alchilico del catione si

possono modulare le proprietà di solubilità del liquido ionico. L'influenza dell'anione sulle proprietà di solubilità è stata dimostrata in maniera molto evidente da Bonhote *et al.*,¹⁰ i quali hanno studiato la solubilità in acqua di diversi LI di BMIM: mentre [BMIM]Br, [BMIM]CF₃COO e [BMIM]CF₃SO₃ sono altamente solubili in acqua, lo stesso catione legato a PF₆⁻ e (CF₃SO₂)₂N⁻ forma miscele bifasiche. I liquidi ionici scarsamente solubili in acqua (es. [BMIM]PF₆) possono essere utilizzati per processi di separazione liquido-liquido, poiché presentano caratteristiche simili ai solventi organici, in particolare le specie ioniche tendono a solubilizzarsi nella fase acquosa, mentre le specie neutre si solubilizzano nei liquidi ionici.

V.4 APPLICAZIONI

Negli ultimi anni i liquidi ionici sono stati indicati come solventi promettenti per processi “puliti” e nella chimica verde. Questi due termini racchiudono i tentativi di ridurre drasticamente la quantità di sottoprodotti e di reazioni collaterali nei processi chimici, e di limitare al massimo l'utilizzo di solventi ed il consumo di catalizzatori. Il principale obiettivo della chimica verde è infatti l'introduzione di prodotti e di processi che riducano o diminuiscano l'uso e la produzione di sostanze nocive e tossiche. Il solvente ideale, quindi, non dovrebbe essere tossico, dovrebbe avere una bassa volatilità, essere stabile sia da un punto di vista chimico che fisico, essere facilmente maneggevole, riciclabile e riutilizzabile. A questi principi rispondono parzialmente alcune classi di composti, tra cui l'acqua, i solventi perfluorurati, i fluidi supercritici, e i liquidi ionici che, sebbene non sempre possano essere considerati dei composti atossici, rispetto agli altri offrono il vantaggio di poter essere “costruiti” in maniera tale da ottenere il solvente “ideale” per ogni specifica reazione, tramite semplici modifiche della parte anionica o cationica. Come visto in precedenza, cambiando la parte anionica o cationica è possibile modificare la solubilità con altri solventi, la viscosità, la conducibilità, influenzare la cinetica di reazioni condotte in LI o variare la selettività di determinati processi. A differenza dei solventi organici volatili e dei mezzi di estrazione, i LI non hanno pressione di vapore misurabile, per cui non si ha perdita di solvente in seguito ad evaporazione; questa caratteristica determina notevoli vantaggi anche dal punto di vista della sicurezza, della salute e dell'inquinamento ambientale legati all'utilizzo dei solventi organici volatili.

Per quanto riguarda l'utilizzo dei liquidi ionici nei processi catalitici, in relazione alla possibilità di riduzione del consumo del catalizzatore, emergono due vantaggi. Le speciali caratteristiche di solubilità di questi sali consentono in molti casi l'utilizzo di reazioni in mezzi bifasici, per cui la scelta di un appropriato liquido ionico può consentire lo sviluppo di processi nei quali il catalizzatore ed il prodotto si solubilizzano in fasi diverse, e garantire il recupero ed il riutilizzo del catalizzatore. Inoltre,

la natura non volatile dei LI facilita notevolmente l'isolamento dei prodotti per distillazione. Ad esempio, i vantaggi dal punto di vista ambientale e della sicurezza nell'utilizzo dei liquidi ionici appaiono evidenti nei processi catalitici in cui vengono usati superacidi: la sostituzione di HF con LI superacidi appare come una promettente alternativa.

Altre applicazioni dei liquidi ionici riguardano:

- utilizzo come solventi nella produzione di cellulosa;
- utilizzo nel solare termico come mezzi per l'immagazzinamento ed il trasferimento di calore;
- utilizzo come mezzi disperdenti nelle tinte e per la dispersione di nanoparticelle;
- utilizzo come mezzi per l'immagazzinamento e la manipolazione di gas;
- utilizzo come mezzi elettrolitici per il recupero delle barre di combustibile nucleare spento;
- utilizzo nell'estrazione di composti da piante per applicazioni farmaceutiche, alimentari e cosmetiche;
- utilizzo nella separazione dei diversi componenti nel riciclaggio di plastiche e metalli;
- utilizzo come elettroliti nelle batterie.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquid in Synthesis*; Wiley-VCH. 2008.
- (2) Walden, P. *Bulletin of Academic Imperial Science (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- (3) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 965-967.
- (4) Carlin, R. T.; Wilkes, J. S. *Chemistry of Nonaqueous Solutions*; Mamantov, G.; Popov, A. I., Eds. WCH. Weinheim, 1994; pp. 277-306.
- (5) Hussey, C. L. *Pure & Applied Chemistry* **1988**, 60, 1763-1772.
- (6) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 3772-3789.
- (7) Freemantle, M. *Chemical & Engineering News* **1998**, 76, 32-37.
- (8) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press. Boca Raton, 1992.
- (9) Seddon, K. R. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 68, 351-356.

- (10) Bonhôte, P. Dias, A.-P. Armand, M. Papageorgiou, N. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **1998**, *35*, 1168-1178.
- (11) Stegemann, H. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, A.; Füllbier, H. *Electrochimica Acta* **192AD**, *37*, 379-383.
- (12) Fannin, A. A. Floreani, D. A. King, L. A. Landers, J. S. Piersma, B. J. Stech, D. J. Vaughn, R. L. Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 2614-2621.
- (13) Sanders, J. R. Ward, E. H.; Hussey, C. L. *Journal of the Electrochemical Society* **1986**, *133*, 325-330.
- (14) Fuller, J. Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3881-3886.
- (15) Perry, R. L. Jones, K. M. Scott, W. D. Liao, Q.; Hussey, C. L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1995**, *40*, 615-619.
- (16) Waffenschmidt, H. Dissertation, RWTH Aachen **2000**.

CAPITOLO VI

PARTE SPERIMENTALE

VI.1 LIQUIDI IONICI COME NUOVA CLASSE DI INIZIATORI RADICALICI E LORO UTILIZZO NELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE

In questo lavoro sono stati sintetizzati due nuovi iniziatori radicalici appartenenti alla classe dei liquidi ionici, in particolare persolfati di alchil-fosfonio. La loro sintesi richiede una reazione di scambio ionico che utilizza il persolfato di ammonio ed il cloruro di alchil fosfonio. Gli iniziatori ottenuti sono stati caratterizzati mediante DSC e TGA per valutare i parametri cinetici di dissociazione termica e di stabilità termica, ed i risultati sono stati confrontati con quelli degli iniziatori maggiormente utilizzati. Infine i liquidi ionici sono stati utilizzati per esperimenti di FP in modo da valutarne l'efficacia in termini di velocità, temperatura del fronte e quantità minima necessaria, e questi dati sono stati confrontati con quelli degli iniziatori FP più comuni.

MATERIALI

Cloruro di tetrabutilfosfonio (PM = 294.88, p.f. = 62-66 °C, Fig. VI.1a), cloruro di triesiltetradecilfosfonio (PM = 519.31, d = 0.895 g/ml, Fig. VI.1b), persolfato di ammonio (AMPS, PM = 228.18, p.f. = 120 °C, Fig. VI.1c), Aliquat 336® (PM = 404.16, d = 0.884 g/ml, Fig. VI.1d), benzoil perossido (BPO, PM = 242.23, p.f. = 103-105 °C, Fig VI.1e), 2,2'-azobisisobutirronitrile (AIBN, PM = 164.21, p.f. = 103-105 °C, Fig. VI.1f) e tetraetilenglicol diacrilato (TGDMA, PM = 302.32, d = 1.11 g/ml, p. eb. = 170-172 °C, Fig VI.1g) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich ed utilizzati direttamente senza ulteriori purificazioni.

SINTESI

Il persolfato d'Aliquat (APS, Fig 2.1 a) è stato sintetizzato a partire dall'Aliquat 336 e dall'AMPS secondo la procedura descritta in letteratura.¹

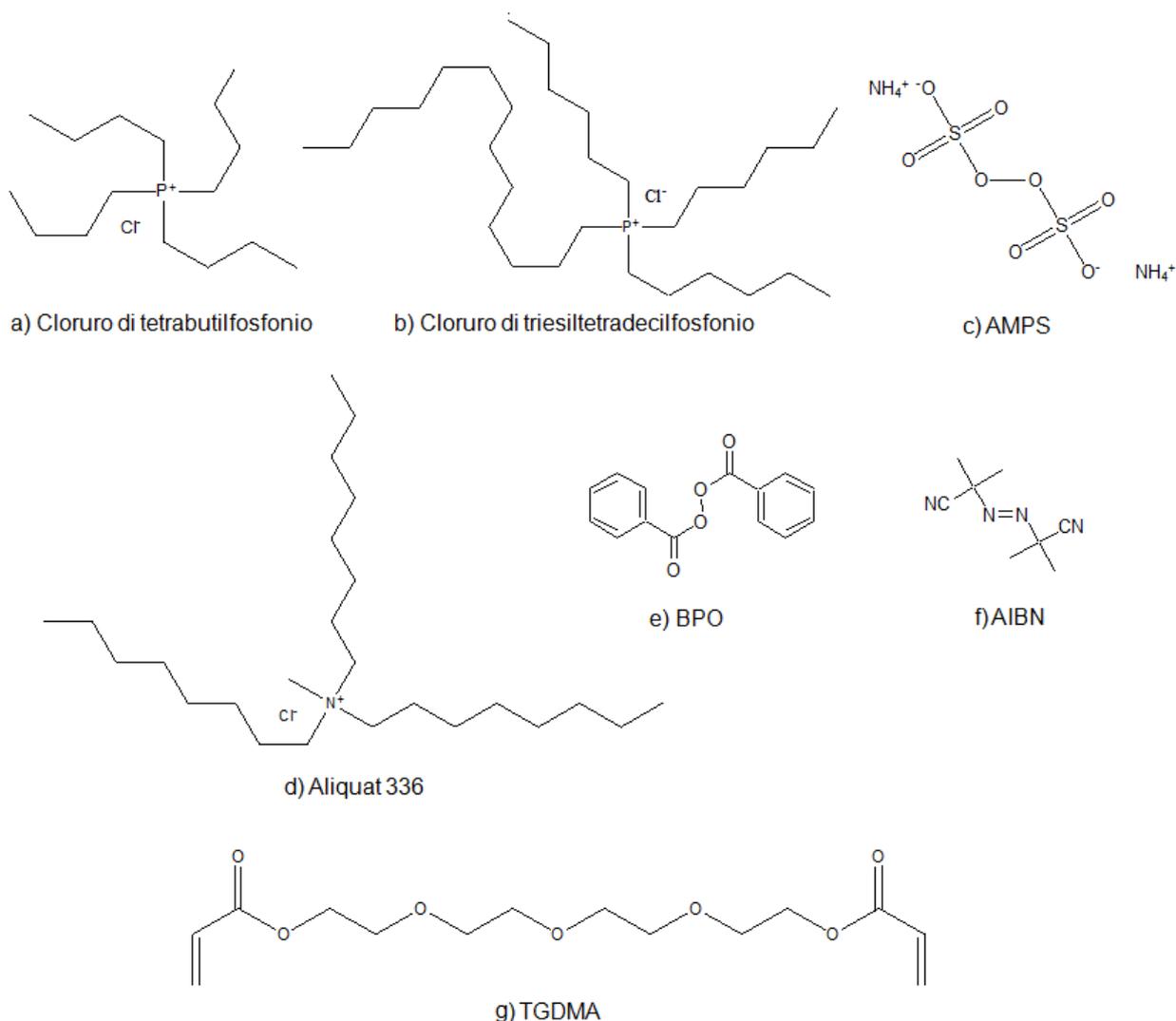


Figura VI.1. Strutture del cloruro di tetrabutilfosfonio (a), cloruro di triesiltetradecilfosfonio (b), AMPS (c), Aliquat 336® (d), BPO (e), AIBN (f) e TGDMA (g).

Sintesi del persolfato di triesiltetradecilfosfonio (TETDPPS). In un imbuto separatore vengono posti 1.8 g di cloruro di triesiltetradecilfosfonio disciolti in 20 ml di etere dietilico, e 5 g di AMPS disciolti in 30 ml di acqua distillata, e le due soluzioni vengono agitate vigorosamente per permettere la reazione di scambio ionico tra il cloruro ed il persolfato. Si recupera la fase organica e si lava per tre volte con acqua distillata, quindi si anidifica con $MgSO_4$ ed infine si rimuove l'etere mediante rotavapor. Il prodotto finale, TETDPPS (Fig. VI.2a, PM = 1159) appare come un liquido viscoso incolore.

IR: 2925 cm^{-1} , *stretching* asimmetrico del CH_2 ; 2854 cm^{-1} , *stretching* simmetrico del CH_2 ; 1466 cm^{-1} , *scissoring* del CH_3 ; 1378 cm^{-1} , *bending* simmetrico del CH_3 ; 1278 cm^{-1} , *stretching* simmetrico del $S=O$.

Analisi elementare: C, 66.28; H, 11.82; O, 11.04; S, 5.53; P, 5.34. Sperimentali: C, 66.96; H, 11.89; S, 5.04; P, 5.67.

Sintesi del persolfato tetrabuttilfosfonio (TBPPS). In un imbuto separatore vengono posti 1.8 g di cloruro di tetrabuttilfosfonio disciolti in 20 ml di cloruro di metilene, e 5 g di AMPS disciolti in 30 ml di acqua distillata, e le due soluzioni vengono agitate vigorosamente per permettere la reazione di scambio ionico tra il cloruro ed il persolfato. Si recupera la fase organica e si lava per tre volte con acqua distillata, quindi si anidrica con $MgSO_4$ ed infine si rimuove il CH_2Cl_2 mediante rotavapor. Il prodotto finale, TBPPS (Fig VI.2 b, PM = 710) appare come un solido cristallino bianco (p.f. = 82 °C).

IR: 2929 cm^{-1} , *stretching* asimmetrico del CH_2 ; 2871 cm^{-1} , *stretching* simmetrico del CH_2 ; 1465 cm^{-1} , *scissoring* del CH_3 ; 710 cm^{-1} , *rocking* del CH_2 ; 1277 cm^{-1} , *stretching* simmetrico del S=O; 1417 cm^{-1} , *stretching* del P-C.

Analisi elementare: C, 54.06; H, 10.21; O, 18.00; S, 9.02; P, 8.71. Sperimentali: C, 54.56; H, 10.09; S, 8.86; P, 8.76.

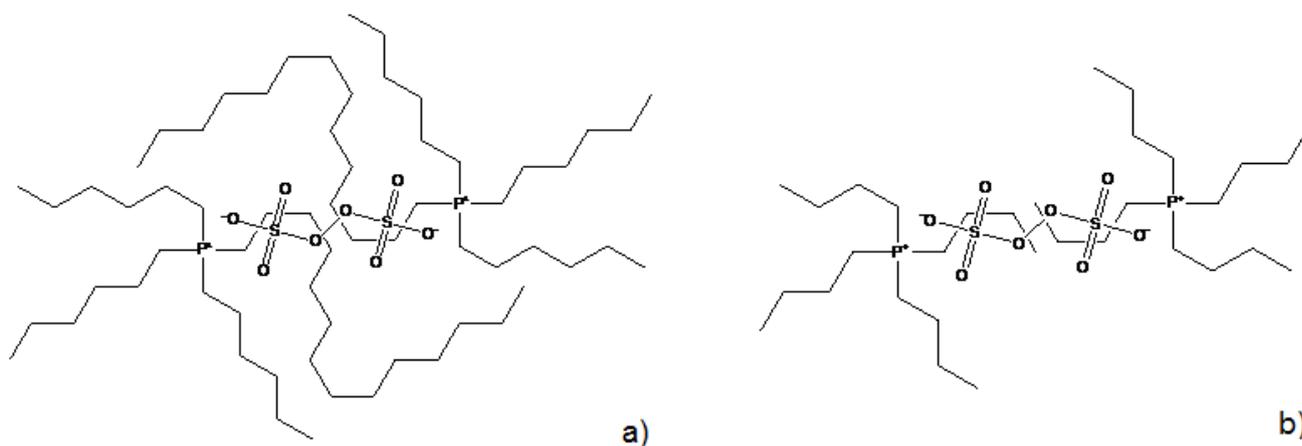


Figura VI.2. Struttura degli iniziatori liquidi ionici sintetizzati: TETDPPS (a) e TBPPS (b).

Polimerizzazione Frontale. Le sintesi FP sono state svolte nel seguente modo: una provetta di vetro non adiabatica (diametro interno = 16 cm) viene riempita con l'adeguata quantità di TGDMA e di iniziatore radicalico (APS o BPO o AIBN o TETDPPS o TBPPS). La miscela viene agitata in un bagno ad ultrasuoni fino a completa omogeneizzazione. Una termocoppia di tipo K connessa ad un termometro digitale (Delta Ohm 9416, precisione: ± 1.0 °C) viene posta all'interno della miscela a circa 1 cm dal fondo della provetta, per monitorare le variazioni di temperatura durante la polimerizzazione. La parte superiore della miscela viene quindi scaldata mediante un saldatore ($T \approx 300$ °C) fino alla formazione del fronte caldo di polimerizzazione. La posizione del fronte (± 0.5 cm)

viene misurata in funzione del tempo. La riproducibilità di T_{max} e V_f , misurata su più campioni aventi stessa composizione è di ± 5 °C e ± 0.1 cm/min rispettivamente.

Le conversioni per tutti i campioni sintetizzati sono sempre ≥ 96 %.

Le *pot life* per tutti i sistemi sono ≥ 24 h.

CARATTERIZZAZIONE

Analisi al calorimetro a scansione differenziale. Le analisi DSC svolte sugli iniziatori radicali, effettuate per calcolare i parametri cinetici di dissociazione termica, sono state eseguite con uno strumento DSC Q100 Waters TA Instruments ed un software di elaborazione dati TA Universal Analysis 2000; le rampe di riscaldamento sono state impostate con una velocità di 1.25 °C/min ed un intervallo da 20 a 150 °C, in atmosfera di argon e con *n*-butilftalato come solvente, secondo il metodo riportato in letteratura.^{2,3} Le analisi DSC svolte sui campioni di poli(TGDMA) sono state svolte col medesimo strumento, in un intervallo di temperatura da -90 °C a 250 °C, con una velocità di riscaldamento di 20 °C/min. I campioni sono stati analizzati su supporti di alluminio chiusi ermeticamente in atmosfera di argon (flusso di 40 ml/min).

Analisi TGA. Le analisi TGA sono state svolte con uno strumento Seiko TGA Exstar 6000 sia sotto atmosfera di azoto che in aria, ad una velocità di riscaldamento di 10 °C/min da temperatura ambiente a 500 °C.

VI.2 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOIAZIONE DELLA GRAFITE IN UN LIQUIDO IONICO

In questo lavoro è stato utilizzato un liquido ionico a base di imidazolio come mezzo per l'esfoliazione della grafite in condizioni blande, senza l'utilizzo di reazioni chimiche. La concentrazione del grafene è stata determinata mediante gravimetria, e la sua presenza è stata confermata mediante spettroscopia Raman, effetto Tyndall, analisi al microscopio a forza atomica (AFM) e microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FE-SEM).

MATERIALI

I fiocchi di grafite (dimensioni = +100 mesh), l'1-esil-3-metilimidazolio esafluorofosfato (HMIH, PM = 312.24, $d = 1.419$ g/ml, Fig. VI.3), il cloruro di metilene ed il cloroformio sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich ed usati senza ulteriori purificazioni.

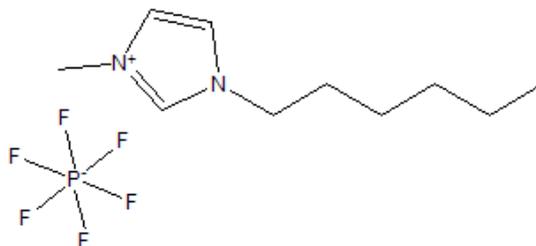


Figura VI.3. Struttura del liquido ionico HMIH, utilizzato per disperdere il grafene.

SINTESI

Dispersione di grafene in HMIH. La miscela contenente quantità variabili di fiocchi di grafite (da 0.1 a 5.0 wt.-%) ed HMIH (5.00 g) viene pestata in un mortaio per 10 min in modo da favorire l'esfoliazione della grafite,⁴ quindi viene posta in un reattore cilindrico di plastica (diametro interno = 15 mm) ed immersa in un bagno ad ultrasuoni (EMMEGI, 0.55 KW, temperatura ≈ 25 °C) per un tempo variabile (da 0.5 a 24 h). La dispersione viene quindi centrifugata (30 min a 4000 rpm) in modo da separare la grafite dal grafene disperso, che forma un dispersione viscosa di colore dal grigio al nero a seconda della concentrazione.

CARATTERIZZAZIONE

Calcolo della concentrazione di grafene. La dispersione di grafene ottenuta viene divisa in due frazioni di volume noto, utilizzate per il calcolo della concentrazione. La prima viene usata per filtrare il grafene, utilizzando dei filtri in polivinilidene fluoruro (PVDF, dimensione dei pori = $0.22 \mu\text{m}$), che vengono poi pesati in modo da valutare la quantità del grafene disperso e quindi la sua concentrazione. Il valore così ottenuto viene utilizzato per il calcolo del coefficiente di assorbimento α della dispersione: la seconda frazione viene diluita diverse volte e per ogni diluizione viene misurato il valore di assorbanza a 660 nm ,⁵⁻⁷ utilizzando uno spettrometro UV Hitachi U-2010, (spessore cuvetta = 1 mm). I valori di A in funzione della concentrazione danno una retta la cui pendenza permette di ricavare α , il cui valore è pari a $1172 \text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (Fig. VI.4). Tale valore è stato

quindi utilizzato per il calcolo delle concentrazioni delle dispersioni successivamente preparate, mediante l'utilizzo della legge di Lambert-Beer.

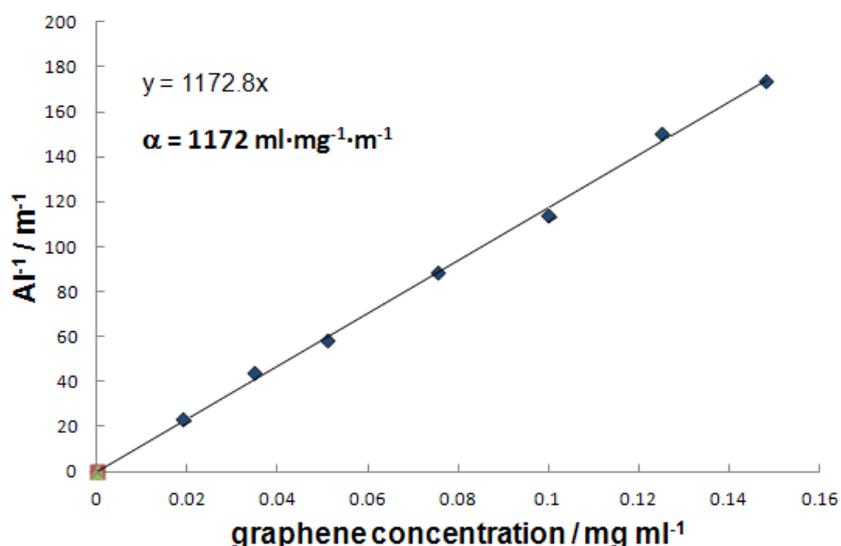


Figura VI.4. Retta di calibrazione per la dispersione grafene/HMIH.

Analisi FE-SEM e AFM. Le analisi FE-SEM sono state ottenute su campioni preparati mediante un processo di deposizione per *drop casting* delle dispersioni su *carbon tape*, il quale è stato quindi lavato con cloroformio per rimuovere il liquido ionico; infine, il CHCl_3 è stato fatto evaporare per riscaldamento a 50 °C per 30 min. I campioni per l'analisi AFM sono stati ottenuti per *transfer printing* dal *carbon tape* ad un substrato di silicio; le analisi sono state eseguite in *tapping mode* con un AFM Nanosurf easyScan DMF.

Spettroscopia Raman. Le dispersioni di grafene sono state lavate per tre volte con cloruro di metilene per eliminare completamente il liquido ionico; il grafene in CH_2Cl_2 è stato quindi depositato su silicio ed il solvente è stato fatto evaporare a 50 °C per 30 min. Le analisi sono state svolte con un microscopio Raman Bruker Senterra, utilizzando una sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

VI.3 DISPERSIONI DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOZIAZIONE DELLA GRAFITE IN ORGANOSILANI

In questo lavoro viene riportato l'ottenimento di grafene ad elevata concentrazione mediante l'utilizzo di due organosilani reattivi, attraverso un metodo semplice che prevede condizioni blande e senza modificazioni chimiche. Le concentrazioni sono state ottenute mediante gravimetria, e la presenza del grafene è stata confermata dalle analisi TEM e dagli spettri Raman.

MATERIALI

I fiocchi di grafite (dimensioni = +100 mesh), il feniltrietossisilano (PhTES, PM = 240.37, d = 0.996 mg/ml, p.eb. = 233 °C, Fig VI.5a), il 3-glicidossipropiltrimetossisilano (GPTMS, PM = 236.34, d = 1.07 g/ml, p.eb. = 120 °C, Fig VI.5b) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni.

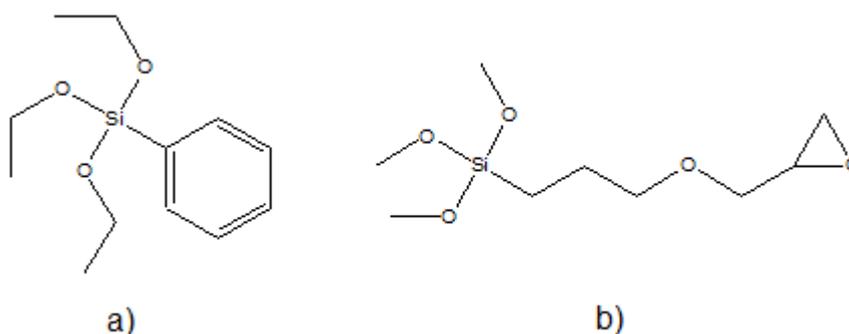


Figura VI.5. Struttura del PhTES (a) e del GPTMS (b).

SINTESI

Dispersioni di grafene. Varie quantità di fiocchi di grafite ed organosilano vengono poste in un reattore tubolare di plastica (diametro interno = 15 mm) ed immerse in un bagno ad ultrasuoni (EMMEGI, 0.55 KW) per 24 ore. Dopo ciò la miscela viene sottoposta a centrifuga (30 min a 4000 rpm) per separare la grafite dal grafene in dispersione, e quindi si recupera la fase liquida di colore da grigio a nero.

CARATTERIZZAZIONE

Determinazione della concentrazione delle dispersioni. La dispersione ottenuta viene suddivisa in due frazioni di volume noto, e la prima viene filtrata (filtri in PVDF, dimensioni dei pori = 0.22 μm) e poi pesata così da ottenere direttamente la quantità di grafene dispersa. La concentrazione così ottenuta viene quindi utilizzata per il calcolo del coefficiente di assorbimento α della dispersione: la seconda frazione viene diluita diverse volte e per ogni diluizione viene misurato il valore di assorbanza a 660 nm,⁵⁻⁷ utilizzando uno spettrometro UV Hitachi U-2010, (spessore cuvetta = 1 cm). Il coefficiente angolare della retta A vs concentrazione di grafene viene quindi utilizzato per determinare α , il cui valore è pari a 4710 $\text{ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ per le dispersioni in PhTES, e 2415 $\text{ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ per le dispersioni in GPTMS(Fig. VI.4). I valori di coefficiente di assorbimento sono quindi stati utilizzati per il calcolo delle concentrazioni di dispersioni successivamente preparate, una volta determinato il valore di A.

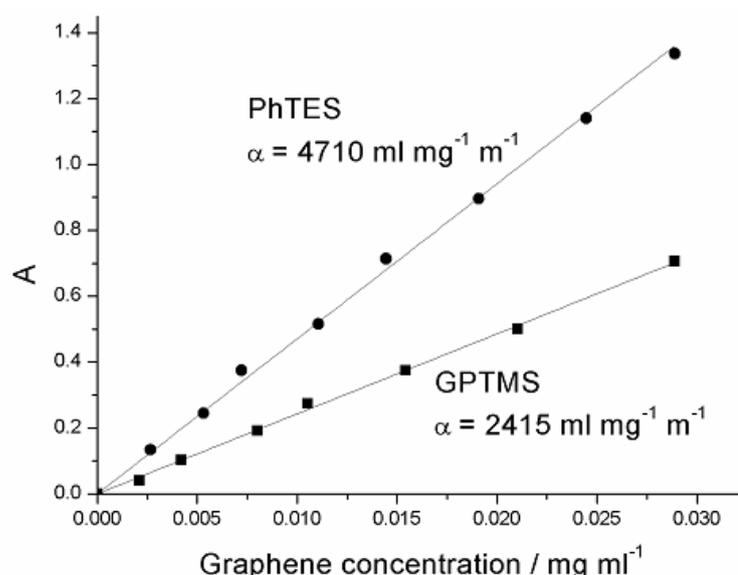


Figura VI.6. Rette di calibrazione per le dispersioni di grafene in PhTES e GPTMS, e relativi coefficienti di assorbimento.

Analisi TEM. Le micrografie TEM sulle dispersioni sono state ottenute con uno strumento JOEL, modello JEM-2010, operante a 200 KV. Le analisi sono state svolte sui campioni privi di silano, che è stato fatto evaporare sotto vuoto a temperatura ambiente per 2 ore.

Spettroscopia Raman. Gli spettri Raman sono stati ottenuti utilizzando il grafene depositato nei filtri in PVDF, derivante dal processo di filtrazione sotto vuoto utilizzato per calcolare la concentrazione.

Le analisi sono state effettuate con un Raman Bruker Senterra, con sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

VI.4 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO CONTENENTI GRAFITE PARZIALMENTE ESFOIATA

In questo lavoro è descritto l'ottenimento di idrogel di poli(NIPAAm) termosensibili, contenenti grafite parzialmente esfoliata in dimetilsolfossido (DMSO) e preparati per polimerizzazione frontale. La grafite parzialmente esfoliata è stata caratterizzata mediante analisi FE-SEM e AFM e la concentrazione di grafene è stata ricavata mediante spettrometria UV. Per quanto riguarda gli idrogel, la loro morfologia è stata investigata mediante microscopia SEM e TEM e la presenza di grafene nella matrice polimerica è stata confermata dall'analisi Raman; infine sono stati effettuati degli studi di rigonfiamento per valutare l'effetto della grafite parzialmente esfoliata sull'SR % e la LCST.

MATERIALI

La *N*-isopropilacrilammide (PM = 113.16, p.f. = 60-63 °C, Fig. VI.7), il TGDMA, il dimetilsolfossido (DMSO, PM = 78.13, p.f. = 16-19 °C, p.eb. = 189 °C, d = 1.101 g/ml), i fiocchi di grafite(dimensioni = +100 mesh) sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il persolfato d'Aliquat (APS) è stato sintetizzato secondo il metodo presente in letteratura.¹

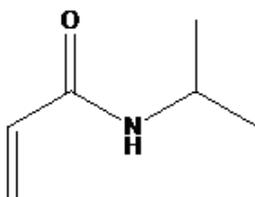


Figura VI.7 Struttura dell' *N*-isopropilacrilammide.

SINTESI

Idrogel di poli(NIPAAm). La miscela monomerica è stata preparata disperdendo la quantità desiderata di grafite (da 0.01 a 1 wt.-% rispetto alla NIPAAm) in DMSO (50 wt.-% rispetto alla

NIPAAm) in un bagno ad ultrasuoni (EMMEGI, 0.55 KW) a temperatura ambiente per 1 ora, e quindi aggiungendo la quantità desiderata di NIPAAm e sonicando per altri 15 min. E' stato quindi aggiunto il reticolante (TGDMA, 2.5 mol-% rispetto alla NIPAAm) ed infine l'iniziatore (APS, 0.5 mol-% rispetto alla NIPAAm). La FP è stata condotta in una provetta di vetro cilindrica (diametro interno = 15 mm) riempita della miscela monomerica. La temperatura è stata monitorata mediante una termocoppia di tipo K posta a ≈ 1 cm dal fondo della provetta e collegata ad un termometro digitale (Delta Ohm 9416, ± 1.0 °C). E' stata inoltre misurata la posizione del fronte in funzione del tempo (± 0.5 mm). Dopo la polimerizzazione tutti i campioni sono stati lavati abbondantemente in acqua in modo da eliminare completamente il DMSO, e gli idrogel utilizzati per gli studi di rigonfiamento sono stati lasciati equilibrare in acqua.

CARATTERIZZAZIONE

Determinazione della concentrazione di grafene. La concentrazione approssimata di grafene nella dispersione di DMSO è stata determinata mediante analisi UV, utilizzando uno strumento Hitachi U-2010 (spessore della cuvetta = 1mm). Il calcolo del coefficiente di assorbimento è stato fatto utilizzando dispersioni di grafene in NMP a concentrazione nota (calcolata per gravimetria) da 0 a 1.15 mg/ml, ed utilizzando l' α ottenuto per il calcolo delle concentrazioni in DMSO. Queste ultime sono state valutate dopo aver eliminato la grafite per centrifugazione. Questo metodo parte dall'assunzione che il coefficiente di assorbimento sia lo stesso per tutti i solventi,⁸ tuttavia in seguito abbiamo verificato che tale assunzione non è corretta, per cui per gli altri lavori non è stato utilizzato; tuttavia esso può essere considerato valido per avere un'idea indicativa delle concentrazioni di grafene.

Analisi AFM e FE-SEM dei fiocchi di grafite-grafene. Le caratteristiche morfologiche della grafite sonicata sono state analizzate con un microscopio AFM Nanosurf easyScan DMF, in configurazione *tapping mode*, e con un microscopio FE-SEM. I campioni di grafite/grafene sono stati sottoposti a riscaldamento a 100 °C sotto vuoto per fare evaporare il solvente.

Analisi al calorimetro a scansione differenziale. La caratterizzazione termica dei campioni è stata svolta con un DSC Q100 Waters TA Instruments, ed un software di elaborazione dati TA Universal Analysis 2000. Le analisi sono state svolte sui campioni secchi, mediante due scansioni di temperatura con velocità di riscaldamento di 10 °C/min: la prima scansione, da 0 a 250 °C, permette di determinare l'eventuale calore di polimerizzazione residua (picco esotermico) e di eliminare le tracce di solvente, con la seconda scansione, da -80 a 250 °C, si determina la temperatura di transizione vetrosa (T_g), che appare nel tracciato DSC come un punto di flesso dovuto ad una

variazione della capacità termica del polimero. I campioni sono stati analizzati su supporti di alluminio chiusi ermeticamente in atmosfera di argon (flusso di 40 ml/min).

Analisi morfologica al SEM e TEM. Per l'analisi SEM campioni sono stati preparati mediante essiccazione e congelamento; prima dell'analisi sono stati fratturati in azoto liquido e la superficie fratturata è stata ricoperta con uno strato d'oro. Lo strumento utilizzato è un SEM Leo Stereoscan-440. I campioni secchi congelati sono stati utilizzati anche per le analisi TEM ad elevata risoluzione, eseguite con uno strumento JEOL 2010. I campioni sono stati tagliati in fette ultrasottili di spessore di circa 100 nm, utilizzando un microtomo Power TOME X equipaggiato con una punta di diamante, e sono stati analizzati su griglie di rame di 200 mesh.

Studi di rigonfiamento. Per il calcolo del grado di rigonfiamento e della LCST, tutti i campioni sono stati immersi in acqua con temperatura da 20 a 40 °C, con un aumento di 1 °C ogni 12 ore. Il grado di rigonfiamento percentuale (SR %) è stato calcolato mediante la seguente equazione:

$$\frac{M_s - M_d}{M_d} \cdot 100 \quad (\text{VI.1})$$

Dove M_s è la massa dell'idrogel rigonfio ad una data temperatura, e M_d è la massa dell'idrogel secco. In particolare, per calcolare le M_s dei campioni gli idrogel vengono pesati alla temperatura desiderata, fino al raggiungimento dell'equilibrio e dunque del peso costante. Per il calcolo delle M_d gli idrogel vengono lavati con acetone ed etere e messi ad essiccare in stufa a 60 °C fino a peso costante. Le curve di rigonfiamento vengono ottenute attraverso i grafici di SR % in funzione della temperatura per ogni campione, e le LCST si determinano valutando il punto di flesso delle curve ottenute per interpolazione.

Spettroscopia Raman. Gli spettri Raman sono stati fatti sui campioni di idrogel secchi, utilizzando un Raman Bruker Senterra, con sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

VI.5 SINTESI DI IDROGEL NANOCOMPOSITI DI POLI(*N*-ISOPROPILACRILAMMIDE) CONTENENTI GRAFENE, OTTENUTI ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE

Il lavoro ha riguardato la sintesi FP di idrogel nanocompositi a risposta di stimolo di poli(NIPAAm) contenenti grafene. Questo è stato ottenuto mediante sonicazione della grafite in NMP, ed è stato caratterizzato tramite spettroscopia Raman ed analisi TEM, mentre la concentrazione è stata misurata mediante gravimetria ed analisi UV. Gli idrogel nanocompositi, contenenti quantità crescenti di grafene sono stati caratterizzati mediante SEM, spettroscopia Raman, analisi reologica e studi di rigonfiamento, in modo da valutare l'influenza della nanocarica sulle proprietà del materiale.

MATERIALI

La NIPAAm, il TGDMA, i fiocchi di grafite (dimensioni = +100 mesh) sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni. l'*N*-metilpirrolidone (NMP, PM = 99.13, p.eb. = 202-204 °C) è stato distillato su anidride fosforica prima dell'uso. Il persolfato d'Aliquat (APS) è stato sintetizzato secondo il metodo presente in letteratura.¹

SINTESI

Dispersioni di grafene in NMP. In una beuta da 250 ml, 5.0 g di grafite vengono dispersi in 100 g di NMP e posti in un bagno ad ultrasuoni (EMMEGI, 0.55 KW) a temperatura ambiente per 24 ore. La dispersione così ottenuta viene sottoposta a centrifuga per 30 min a 4000 rpm per separare il grafene dalla grafite; viene recuperata la fase liquida di colore nero.

Sintesi degli idrogel. Per la preparazione di idrogel a diversa concentrazione di grafene, la dispersione ottenuta è stata diluita per ottenere le concentrazioni desiderate (0.017, 0.041, 0.055, 0.075, 0.11, 0.22, 0.28, 1.10, 2.21 mg/ml di NMP), che sono state valutate tramite spettroscopia di assorbimento UV-Vis (vedi paragrafo successivo). A tali dispersioni è stata quindi aggiunta la quantità desiderata di NIPAAm e la miscela è stata sottoposta a sonicazione per 15 min; sono stati quindi aggiunti il reticolante (TGDMA, 2.5 mol.-% rispetto alla NIPAAm) e l'iniziatore (APS, 0.5 mol.-% rispetto alla NIPAAm).

Per le prove di polimerizzazione classica, la miscela monomerica è stata posta in una provetta di vetro (diametro interno = 1.5 cm) e la polimerizzazione è stata condotta in bagno d'olio a 80 °C per 1 ora.

Per le prove di FP sono stati utilizzati gli stessi reattori; una termocoppia di tipo K connessa ad un termometro digitale (Delta Ohm 9416, precisione: ± 1.0 °C) viene posta all'interno della miscela a circa 1 cm dal fondo della provetta, per monitorare le variazioni di temperatura durante la polimerizzazione. La parte superiore della miscela viene quindi scaldata mediante un saldatore ($T \approx 300$ °C) fino alla formazione del fronte caldo di polimerizzazione. La posizione del fronte (± 0.5 cm) viene misurata in funzione del tempo, in modo da valutare la V_f .

Una volta preparati, i campioni sono stati abbondantemente lavati con acqua fino alla completa rimozione dell'NMP. Le miscele NMP/acqua sono state quindi filtrate (filtri in PVDF, dimensioni dei pori = $0.22 \mu\text{m}$) ed i filtri sono stati pesati per valutare l'eventuale estrazione del grafene durante il processo di lavaggio. In tutti i casi non è stata rilevata traccia di grafene nei filtri, indicando così che esso rimane legato all'idrogel anche dopo immersione in acqua, e che le concentrazioni sono uguali a quelle calcolate durante le sintesi dei polimeri.

CARATTERIZZAZIONE

Determinazione della concentrazione delle dispersioni. La concentrazione della dispersione madre, calcolata per gravimetria attraverso filtrazione (filtri in PVDF, dimensioni dei pori $0.22 \mu\text{m}$) e successiva pesata, è pari a 2.21 mg/ml . A partire da tale dispersione a concentrazione nota è stata ricavata la retta di calibrazione, mediante calcolo dell'assorbanza ($\lambda = 660 \text{ nm}$)⁵ di dispersioni ottenute per diluizioni successive, utilizzando uno spettrometro UV-Vis Hitachi U-2010 (cuvette da 1 mm). La costante di assorbimento α , ricavata dalla retta di calibrazione, è pari a $1602 \text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (Fig VI.8); questo valore è stato utilizzato per il calcolo delle dispersioni diluite utilizzate per la sintesi degli idrogel.

Analisi TEM sulle dispersioni. Le immagini TEM sono state acquisite con uno strumento ZEISS EM 109, operante a 80 KV. I campioni sono stati preparati depositando alcune gocce della dispersione su griglie di rame rivestite di un film di Formvar/carbonio (300 mesh).

Analisi SEM sugli idrogel. La morfologia degli idrogel è stata valutata con un SEM ZEISS DSM 962 CSEM. Prima dell'analisi, i campioni sono stati fratturati in azoto liquido e ricoperti con uno strato d'oro. Gli idrogel sono stati anche analizzati mediante SEM ambientale, utilizzando uno strumento ZEISS EVO LS10.

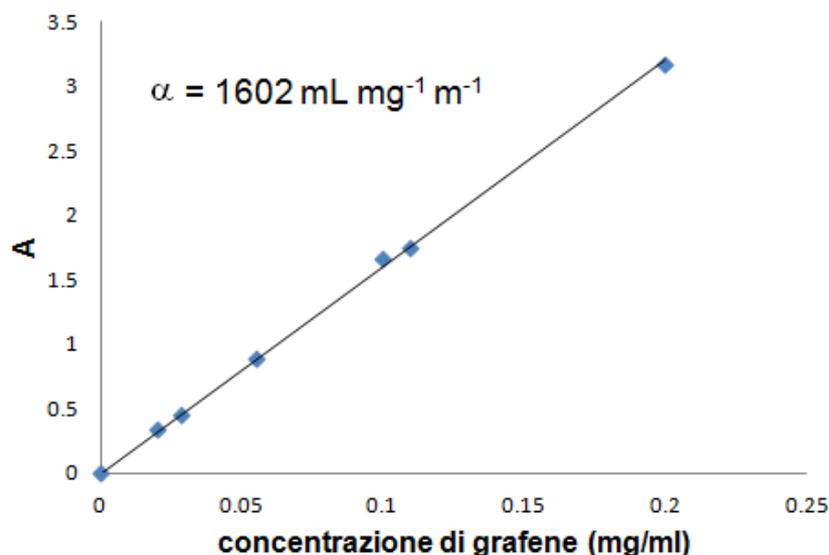


Figura VI.8. retta di calibrazione per le dispersioni di grafene in NMP.

Spettroscopia Raman. L'analisi Raman sul grafene ottenuto per sonicazione in NMP è stata effettuata sul materiale depositato nei filtri in PVDF, mentre gli spettri Raman sugli idrogel sono stati fatti sui campioni rigonfi. Le analisi sono state effettuate con un Raman Bruker Senterra, con sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

Studi di rigonfiamento. Il rigonfiamento degli idrogel è stato studiato nell'intervallo di temperatura da 5 a 41 °C (velocità di riscaldamento: 1 °C/12h). Per ogni temperatura in esame gli idrogel sono stati fatti equilibrare fino ad ottenere un peso costante, ed il grado di rigonfiamento è stato calcolato mediante l'equazione VI.1. M_d è stata calcolata sugli idrogel lavati con acetone ed etere ed essiccati in stufa a 60 °C fino a peso costante. La LCST è stata valutata mediante calcolo del punto di flesso delle curve SR % vs T.

Analisi DSC. L'analisi termica sugli idrogel è stata svolta mediante un calorimetro DSC Q100 Waters TA Instruments ed un software di elaborazione dati TA Universal Analysis 2000. Sono state effettuate due scansioni di temperatura, la prima da 0 a 250 °C per valutare eventuali picchi di polimerizzazione residua, e la seconda da -80 a 250 °C per determinare la T_g degli idrogel; per entrambe le rampe la velocità di riscaldamento è stata di 20 °C/min. I campioni sono stati analizzati su supporti di alluminio chiusi ermeticamente in atmosfera di argon (flusso di 40 ml/min).

Analisi reologica. Le misure reologiche sono state effettuate con un reometro con controllo di sforzo ARES TA Instruments, in un intervallo del trasduttore di coppia di 0,2-2000 gf/cm, utilizzando dei

piatti paralleli di 25 mm. Il reometro è equipaggiato con un forno a convezione in aria compressa per il controllo della temperatura. Per la determinazione dell'intervallo di viscosità lineare sono stati effettuati dei test di sforzo entro lo 0.02-1 % dello sforzo applicato, a 25 °C ed 1 rad/s. Sono stati quindi effettuati dei test di frequenza nella regione di viscosità lineare per tutti i campioni, a 25 °C, 0.1-100 rad/s e 0.005 % dello sforzo applicato. Per ogni campione sono state effettuate almeno quattro misure.

VI.6 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER SUA DISPERSIONE IN UN ACRILATO, E SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL NANOCOMPOSITO RISULTANTE

In questo lavoro è stato ottenuto grafene per dispersione in un monomero acrilico (TEGDA) che è stato quindi polimerizzato per l'ottenimento del nanocomposito. La concentrazione della dispersione è stata valutata mediante analisi gravimetrica e UV, mentre la presenza del grafene è stata investigata mediante analisi TEM e Raman. Per quanto riguarda i polimeri nanocompositi, la morfologia superficiale è stata valutata mediante microscopia SEM e lo stato di aggregazione del grafene è stato determinato tramite spettroscopia Raman. L'effetto della nanocarica sulle proprietà termiche è stato valutato mediante analisi DSC e TGA, mentre le proprietà meccaniche sono state studiate mediante DMTA e test di flessione.

MATERIALI

Il tetraetileneglicoldiacrilato (TEGDA, Fig. VI.9, PM = 302.32, d = 1.11 g/ml) ed i fiocchi di grafite (dimensioni = +100 mesh) sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il TETDPPS è stato sintetizzato con il metodo descritto nel paragrafo VI.1.

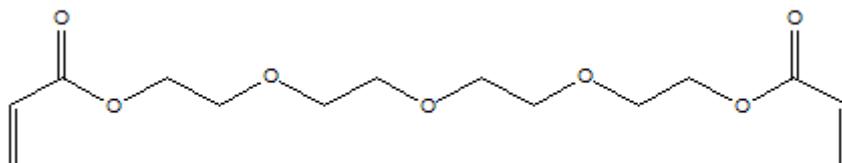


Figura VI.9. Struttura del TEGDA.

SINTESI

Dispersione di grafene in TEGDA. La dispersione madre di grafene è stata preparata aggiungendo il 5 wt.-% di grafite al TEGDA in reattori tubolari di plastica (diametro interno = 1.5 cm) e sonicando (bagno ad ultrasuoni EMMEGI, 0.55 KW) a temperatura ambiente per 24 ore. Per separare il grafene disperso dalla grafite le miscele sono state sottoposte a centrifugazione a 4000 rpm per 30 min, ed è stata recuperata la fase liquida nera.

Preparazione dei nanocompositi di poli(TEGDA). La dispersione madre di grafene è stata eventualmente diluita con TEGDA in modo da ottenere la concentrazione desiderata, quindi è stato aggiunto lo 0.5 wt.-% di iniziatore TETDPPS e la miscela è stata trasferita in pipette Pasteur. La polimerizzazione è stata condotta in stufa a 80 °C per 2 ore; per ogni composizione sono stati preparati almeno tre campioni.

CARATTERIZZAZIONE

Determinazione della concentrazione delle dispersioni. La concentrazione della dispersione madre è stata calcolata mediante gravimetria, pesando il grafene ottenuto per filtrazione (filtri in PVDF, dimensioni dei pori = 0.22 μm). Il valore ottenuto è 9.45 mg/ml. Questa dispersione è stata quindi utilizzata per il calcolo del coefficiente di assorbimento: utilizzando uno spettrometro UV Hitachi U-2010 (cuvette da 1 cm) è stata determinata l'assorbanza a 660 nm⁽⁵⁾ di dispersioni ottenute da diluizioni successive della dispersione madre, ed i valori ottenuti sono stati utilizzati per la retta di calibrazione (Fig. VI.9); da questa è stato ricavato il valore di α , pari a 436 ml·mg⁻¹·m⁻¹. Tale valore è stato in seguito utilizzato per il calcolo delle concentrazioni ottenute per diluizione della dispersione madre, utilizzate nella preparazione dei nanocompositi a diversa concentrazione di grafene.

Analisi TEM sulle dispersioni. Le immagini TEM ad alta risoluzione sono state acquisite con un strumento JEOL modello JEM-2010 con un voltaggio di 200 KV. Le analisi sono state svolte sui campioni ottenuti dopo l'evaporazione parziale del TEGDA sotto vuoto a temperatura ambiente per 2 ore.

Spettroscopia Raman. Gli spettri Raman sono stati fatti sia sul grafene ottenuto da TEGDA e depositato sui filtri in PVDF, sia sui nanocompositi; le analisi sono state svolte con un microscopio Raman Bruker Senterra, con sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

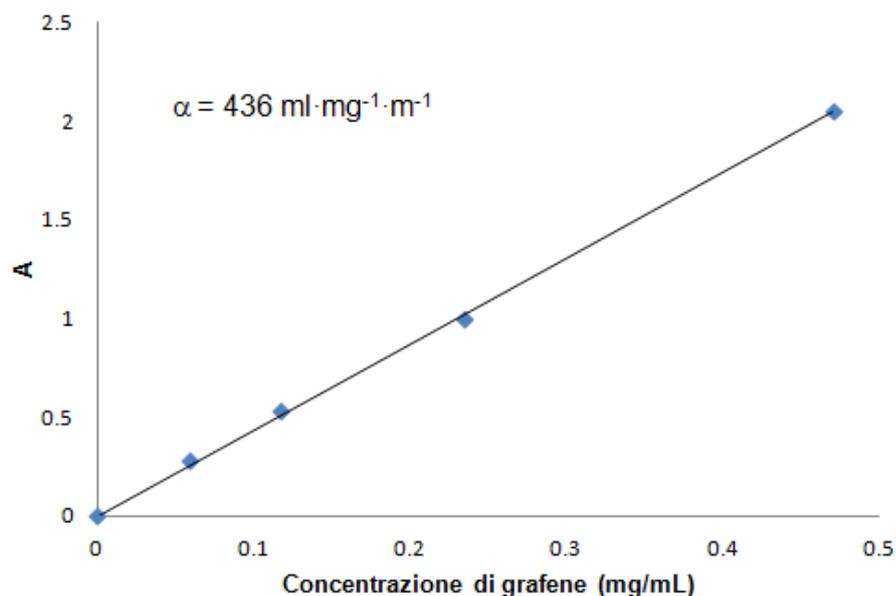


Figura VI.10. Retta di calibrazione per dispersioni di grafene in TEGDA.

Analisi SEM. La morfologia superficiale dei nanocompositi è stata investigata con un microscopio SEM LEO 1450VP equipaggiato con una sonda a raggi X (INCA Energy Oxford, sorgente Cu-K α , $k = 1.540562 \text{ \AA}$) per l'analisi elementare. I campioni sono stati tagliati in pezzi da $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$, fratturati in azoto liquido, fissati su nastro adesivo conduttivo e metallizzati con oro.

Analisi termogravimetrica. La stabilità termoossidativa dei nanocompositi è stata valutata tramite TGA, in un intervallo di temperatura da 50 a 800 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min, mediante uno strumento Pyris1TGA Q 500. I campioni sono stati analizzati su supporti aperti di alluminio in atmosfera di aria (flusso di 60 ml/min).

Analisi DSC. L'analisi termica sui nanocompositi è stata svolta mediante un calorimetro DSC Q20 Waters TA Instruments ed un software di elaborazione dati TA Universal Analysis 2000. Sono state effettuate due scansioni di temperatura, da -50 a 250 °C, la prima per valutare eventuali picchi di polimerizzazione residua, e la seconda per determinare la T_g dei campioni; per entrambe le rampe la velocità di riscaldamento è stata di 20 °C/min. I campioni sono stati analizzati su supporti di alluminio aperti in atmosfera di argon (flusso di 40 ml/min).

Analisi DMTA. Le misure DMTA sono state svolte con uno strumento DMA Q800 TA Instruments, a frequenza costante di 1 Hz, ampiezza della deformazione di 15 mm, precarico di 0.01 N, intervallo di temperatura da -90 a 180 °C e velocità di riscaldamento di 10 °C/min, su campioni cilindrici (lunghezza = 35 mm, diametro = 4.8 mm) in *bending mode*. Per ogni materiale sono stati eseguiti 3

test, in modo da ottenere dati riproducibili e significativi. La deviazione standard per il modulo conservativo (E') è entro il 5 %.

Prove di flessione. I nanocompositi sono stati sottoposti a test di flessione a tre punti secondo le norme ASTM D790, con uno strumento Zwick-Roll Z010 equipaggiato con una cella di carico a 5 KN e 30 mm di distanza dal supporto. La temperatura di analisi e l'umidità relativa sono state impostate a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % rispettivamente. Per ogni campione sono state ripetute almeno 5 prove.

VI.7 IDROGEL NANOCOMPOSITI DI N-VINILPIRROLIDONE E SUOI COPOLIMERI CON IDROSSIETILMETACRILATO (LAVORO IN CORSO DI SVOLGIMENTO)

Nel lavoro seguente, ancora in fase di completamento, sono stati sintetizzati per FP idrogel costituiti da NVP ed HEMA in varie frazioni molari, e sono state studiate le proprietà termiche mediante analisi al DSC ed il rigonfiamento a vari pH. E' stato quindi ottenuto grafene per dispersione nell'NVP e la concentrazione è stata determinata mediante gravimetria ed analisi UV. La presenza del nanomateriale è stata valutata mediante analisi Raman. Gli idrogel nanocompositi sono stati sintetizzati per FP ed anche per questi materiali sono state valutate le caratteristiche termiche mediante DSC e la capacità di rigonfiamento.

MATERIALI

L'idrossietilmetacrilato (HEMA, Fig. VI.11a, PM = 130.14, p. eb. = 67 °C, d = 1.073 g/ml), l'N-vinilpirrolidone (Fig. VI.11b, PM =111.14, p. eb. = 92-95 °C, d = 1.04 g/ml), il TEGDA e i fiocchi di grafite (dimensioni = +100 mesh) sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il TETDPPS è stato sintetizzato con il metodo descritto nel paragrafo VI.1.

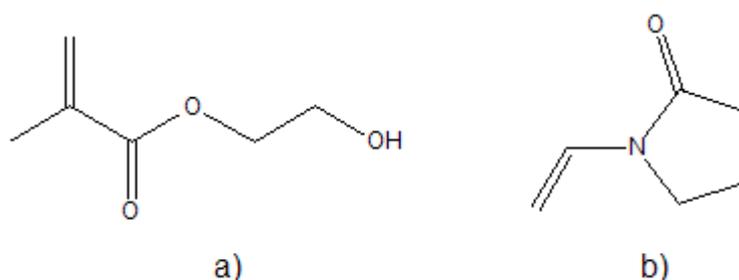


Figura VI.11. Strutture dell'HEMA (a) e dell'NVP (b).

SINTESI

Dispersione di grafene in NVP. La dispersione madre di grafene è stata preparata aggiungendo il 5 wt.-% di grafite all’NVP in reattori tubolari di plastica (diametro interno = 1.5 cm) e sonicando (bagno ad ultrasuoni EMMEGI, 0.55 KW) a temperatura ambiente per 24 ore. Per separare il grafene disperso dalla grafite le miscele sono state sottoposte a centrifugazione a 4000 rpm per 30 min, ed è stata recuperata la fase liquida nera.

Sintesi degli idrogel. Tutti gli idrogel sono stati sintetizzati utilizzando un quantità di reticolante (TEGDA) pari a 1 mol.-% rispetto alle moli totali dei due comonomeri, ed una quantità di iniziatore (TETDPPS) pari a 0.2 mol.-% sempre rispetto alle moli totali dei due comonomeri, facendo variare la frazione molare di NVP (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00). La miscela monomerica è stata preparata aggiungendo la quantità voluta di NVP ed HEMA, quindi il reticolante e l’iniziatore e mescolando il tutto. La FP è stata condotta in una provetta di vetro cilindrica (diametro interno = 15 mm) riempita della miscela monomerica. La temperatura è stata monitorata mediante una termocoppia di tipo K posta a ≈ 1 cm dal fondo della provetta e collegata ad un termometro digitale (Delta Ohm 9416, ± 1.0 °C). E’ stata inoltre misurata la posizione del fronte in funzione del tempo (± 0.5 mm).

Per la sintesi degli idrogel nanocompositi è stata eseguita la medesima procedura, utilizzando la dispersione di grafene in NVP opportunamente diluita a seconda del valore di concentrazione desiderato, tenendo ovviamente conto della diluizione determinata dall’aggiunta del comonomero HEMA. In particolare, poiché la nanocarica è stata dispersa in NVP, in questa seconda parte non sono stati sintetizzati gli omopolimeri nanocompositi di HEMA, ma sono state studiate 3 composizioni molarie: 25, 50 e 100 % di NVP. Sempre in considerazione di questo fatto, non è stato possibile ottenere per tutti i copolimeri le diverse concentrazioni di grafene. In tabella VI.1 sono riportate le composizioni dei campioni sintetizzati.

CARATTERIZZAZIONE

Determinazione della concentrazione delle dispersioni. La dispersione ottenuta viene suddivisa in due frazioni di volume noto, la prima delle quali viene filtrata (filtri in PVDF, dimensioni dei pori = 0.22 μm) e poi pesata così da ottenere direttamente la quantità di grafene dispersa. La concentrazione così ottenuta (2.1 mg/ml) è stata quindi utilizzata per il calcolo del coefficiente di assorbimento α della dispersione: la seconda frazione viene diluita diverse volte e per ogni diluizione viene misurato il valore di assorbanza a 660 nm,⁵⁻⁷ utilizzando uno spettrometro UV Hitachi U-2010, (spessore cuvetta = 1 cm). Il coefficiente angolare della retta A vs concentrazione di grafene viene quindi utilizzato per determinare α , il cui valore è pari a 6357 ml·mg⁻¹·m⁻¹ (Fig. VI.12). I valori di

coefficiente di assorbimento sono quindi stati utilizzati per il calcolo delle concentrazioni di dispersioni successivamente preparate, una volta determinato il valore di A.

Tabella VI.1. composizione dei nanocompositi sintetizzati.

frazione molare di NVP	Concentrazione di grafene (mg/ml)
1.00	2.10
	1.05
	0.52
	0.26
	0
0.50	1.05
	0.52
	0.26
	0
0.25	0.52
	0.26
	0

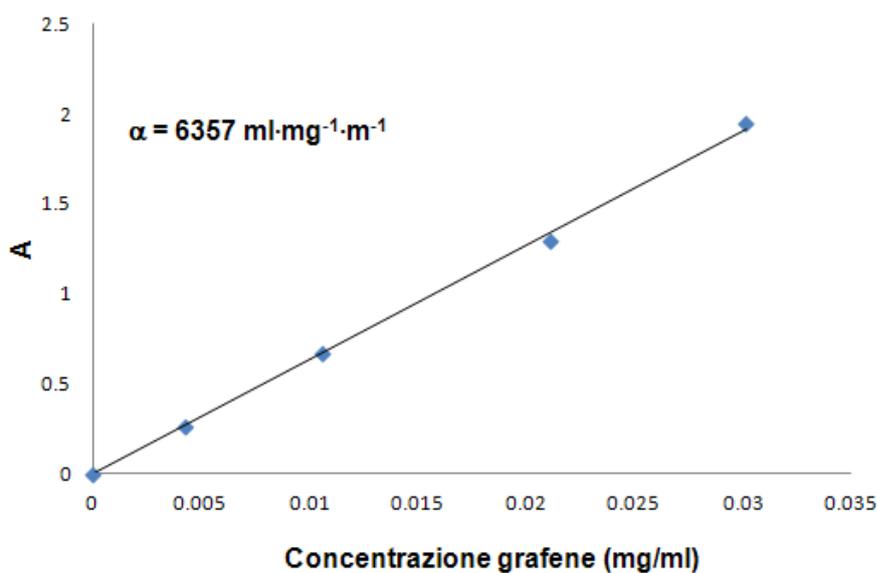


Figura VI.12. Retta di calibrazione per dispersioni di grafene in NVP.

Spettroscopia Raman. L'analisi Raman sul grafene ottenuto per sonicazione in NVP è stata effettuata sul materiale depositato nei filtri in PVDF, utilizzando uno strumento Bruker Senterra, con sorgente laser a 532 nm e 5 mW. Gli spettri sono stati registrati mediando 5 acquisizioni di 5 secondi, con un obiettivo 50x.

Studi di rigonfiamento. Il rigonfiamento degli idrogel è stato studiato nell'intervallo di pH da 1 a 13, mediante immersione dei campioni nelle soluzioni ottenute attraverso opportuna diluizione di soluzioni HCl e NaOH. Per ogni valore di pH gli idrogel sono stati fatti equilibrare fino ad ottenere un peso costante, ed il grado di rigonfiamento è stato calcolato mediante l'equazione VI.1. M_d è stata calcolata sugli idrogel appena sintetizzati, prima dell'immersione in acqua.

Analisi DSC. L'analisi termica sugli idrogel è stata svolta mediante un calorimetro DSC Q100 Waters TA Instruments ed un software di elaborazione dati TA Universal Analysis 2000. Sono state effettuate due scansioni di temperatura, la prima da 0 a 250 °C per valutare eventuali picchi di polimerizzazione residua, e la seconda da -80 a 250 °C per determinare la T_g degli idrogel; per entrambe le rampe la velocità di riscaldamento è stata di 20 °C/min. I campioni sono stati analizzati su supporti di alluminio chiusi ermeticamente in atmosfera di argon (flusso di 40 ml/min).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Masere, J. Chekanov, Y. Warren, J. R. Stewart, F. D. Al-kaysi, R. Rasmussen, J. K.; Pojman, J. A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3984-3990.
- (2) Barrett, K. E. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, *11*, 1617-1626.
- (3) Moze, A. Malavasic, T. Vizovisek, I.; Lapanje, S. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1975**, *46*, 89-94.
- (4) Fukushima, T. Kosaka, A. Ishimura, Y. Yamamoto, T. Takigawa, T. Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072-2074.
- (5) Hernandez, Y. Nicolosi, V. Lotya, M. Blighe, F. M. Sun, Z. De, S. McGovern, I. T. Holland, B. Byrne, M. Gun'Ko, Y. K. Boland, J. J. Niraj, P. Duesberg, G. Krishnamurthy, S. Goodhue, R. Hutchison, J. Scardaci, V. Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563-568.
- (6) Lotya, M. King, P. J. Khan, U. De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155-3162.
- (7) Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4031-4036.

- (8) Hernandez, Y. Lotya, M. Rickard, D. Bergin, S. D.; Coleman, J. N. *Langmuir* **2010**, *26*, 3208-3213.

CAPITOLO VII

RISULTATI E DISCUSSIONE

VII.1 LIQUIDI IONICI COME NUOVA CLASSE DI INIZIATORI RADICALICI E LORO UTILIZZO NELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di sintetizzare, caratterizzare e applicare alla FP due nuovi iniziatori a base di fosfonio appartenenti alla classe dei liquidi ionici. Gli iniziatori sintetizzati sono stati sviluppati in modo tale che i radicali ottenuti dalla loro dissociazione possedessero un'elevata stabilità termica, e di conseguenza, una bassa percentuale di prodotti gassosi di decomposizione.

È importante sottolineare che, nel discorso che segue, quando si parlerà di stabilità termica dell'iniziatore ci si riferirà alle reazioni di decomposizione o degradazione, e non alla reazione di dissociazione termica che porta alla formazione dei radicali.

In questo lavoro i dati ottenuti per i due nuovi iniziatori sono stati confrontati con quelli degli iniziatori BPO, AIBN, APS. I primi due rappresentano due degli iniziatori più comunemente utilizzati sia nella FP che nella polimerizzazione classica mentre l'APS è un iniziatore sviluppato appositamente per la FP, poiché ha il vantaggio di non produrre bolle dovute a prodotti di decomposizione termica gassosi ed inoltre è solubile in una vasta gamma di prodotti organici, tra cui anche molti monomeri; tuttavia, esso possiede lo svantaggio di avere un alto PM, per cui ne sono necessarie quantità in peso elevate per l'autosostenimento del fronte; inoltre, il catione ammonio di cui è costituito è caratterizzato da una bassa stabilità termica, per cui esso tende a degradare ad elevate temperature, portando ad ingiallimenti indesiderati del polimero e a possibili reazioni secondarie con lo stesso. In questo lavoro, pertanto, il catione ammonio è stato sostituito dal più stabile catione fosfonio.

I parametri cinetici di dissociazione termica sono stati ricavati dalle curve DSC, mediante il metodo discusso in letteratura.^{1,2} Brevemente, il calore rilasciato dal processo di dissociazione radicalica dell'iniziatore viene misurato dal DSC e messo in grafico come dH/dt (velocità di evoluzione del calore) in funzione della temperatura espressa in K (Fig. VII.1). Il calore totale della reazione (Q) è rappresentato dall'intera area sottesa la curva; se q rappresenta la quantità di calore che si è sviluppato fino ad una determinata temperatura, il rapporto q/Q , facilmente misurabile dal termogramma, rappresenta la frazione molare di iniziatore dissociato a tale temperatura, e da queste quantità si può facilmente calcolare la costante di dissociazione per una reazione del primo ordine:

$$k_d = \frac{\frac{dH}{dt}}{Q-q} \quad (\text{VII.1})$$

La costante di Arrhenius (A) può essere invece ricavata tramite l'intercetta delle curve ottenute mettendo in grafico $\ln k_d$ in funzione di $1/T$ (equazione di Arrhenius), mentre dalla pendenza si ricava il valore dell'energia di attivazione, E_a .

In tabella VII.1 vengono mostrati i valori di A , k_d ed E_a calcolati per i nuovi iniziatori sintetizzati, insieme ai valori per BPO, AIBN, APS.

Come si può notare, non ci sono grandi differenze tra i valori di energia di attivazione per i tre persolfati ed il BPO ($E_a \approx 110 \pm 9$ KJ/mol), mentre quella dell'AIBN è più elevata ($E_a \approx 131.78$ KJ/mol). Per quanto riguarda i valori di k_d , il BPO e l'AIBN risultano gli iniziatori più stabili, mentre l'APS è il più reattivo. I due liquidi ionici presentano valori di costante di dissociazione intermedi, con valori molto simili tra loro. In conclusione, dai dati cinetici si evince come i nuovi iniziatori TETDDPPS e TBPPS agiscano nelle stesse condizioni di temperatura degli iniziatori comunemente utilizzati.

Per quanto riguarda la solubilità dei nuovi iniziatori, grazie alla loro struttura, tipica dei tensioattivi, sono solubili in una grande varietà di solventi con diversa polarità, ad esempio il TETDPPS è solubile sia in tetracloruro di carbonio che in acqua.

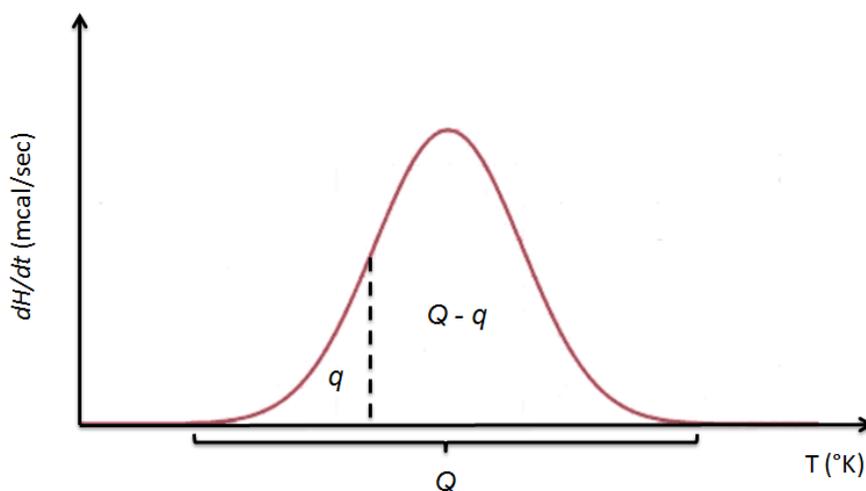


Figura VII.1. Curva dell'entalpia differenziale in funzione della temperatura e quantità misurate per il calcolo della k_d .

Tabella VII.1. Parametri cinetici calcolati tramite DSC per gli iniziatori utilizzati in questo lavoro.^a

Iniziatore	A (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	k_d (s ⁻¹)
BPO	$1.27 \cdot 10^{13}$	116.93	$6.05 \cdot 10^{-6}$
AIBN	$5.11 \cdot 10^{15}$	131.78	$1.15 \cdot 10^{-5}$
APS	$1.31 \cdot 10^{13}$	101.36	$1.71 \cdot 10^{-3}$
TBPPS	$2.95 \cdot 10^{15}$	119.06	$6.55 \cdot 10^{-4}$
TETDPPS	$6.21 \cdot 10^{13}$	108.14	$7.11 \cdot 10^{-4}$

^a Valori calcolati a 60 °C

Nella Figura VII.2 ed in Tabella VII.2 vengono riportati i dati di TGA per i cinque iniziatori sopra citati. Le analisi sono state svolte sia in aria che in atmosfera di azoto, tuttavia non sono state riscontrate significative differenze tra le due serie di dati per cui la discussione che segue sarà riferita ai valori ottenuti in aria, anche perché sono quelli che si avvicinano di più alle condizioni sperimentali normalmente adottate sia in FP che in polimerizzazione classica. Gli iniziatori BPO e AIBN iniziano a degradare prima rispetto a quelli persolfato, come mostrato dai valori più bassi di T_{onset} ; la grande quantità di bolle riscontrata durante la FP (vedi sotto) per questi due iniziatori può essere spiegata proprio sulla base di questo dato: alla temperatura di polimerizzazione (indicata in Tabella VII.2 come T_{MIC}) si sviluppano prodotti gassosi di degradazione termica, che invece non sono presenti in quantità significativa per gli iniziatori APS e soprattutto TETDDPPS e TBPPS, i quali infatti iniziano a degradare sopra i 300 °C. Anche per quanto riguarda i valori di T_0 (temperatura alla quale si raggiunge la massima velocità di degradazione), questi sono molto più bassi per BPO e AIBN (116 e 127 °C rispettivamente), che dunque degradano molto prima. Confrontando tra loro i valori degli iniziatori persolfato, si osserva che l'APS ha un valore di T_0 più basso (304 °C) rispetto agli iniziatori sintetizzati, che sono dunque i più stabili termicamente (T_0 TBPPS = 345 °C, T_0 TETDPPS = 365 °C); lo stesso andamento si osserva anche per i valori di T_{onset} . Gli iniziatori a base di fosfonio presentano una maggiore stabilità termica anche a temperature più basse, sotto la T_{onset} : in questa regione, tutti e tre gli iniziatori persolfato mostrano una graduale diminuzione di peso, dovuta alla formazione di composti volatili (responsabili della formazione di bolle), ma i grafici TGA per TETDPPS e TBPPS hanno pendenza minore rispetto al grafico dell'APS. In particolare, se si considera la temperatura alla quale l'iniziatore ha perso il 2 % rispetto al suo peso iniziale ($T_{2\%}$), essa è pari a 154 °C per APS, mentre per TBPPS e TETDPPS il suo valore aumenta a 173 e 221 °C, rispettivamente. Il ridotto sviluppo di prodotti gassosi per gli iniziatori a base di fosfonio si può apprezzare ancora di più se si considera che, alla $T_{2\%}$ di APS, la perdita in peso per TBPPS è solo di 1.6 %, mentre addirittura per il TETDPPS essa si riduce a meno di 1/3 (0.62 %).

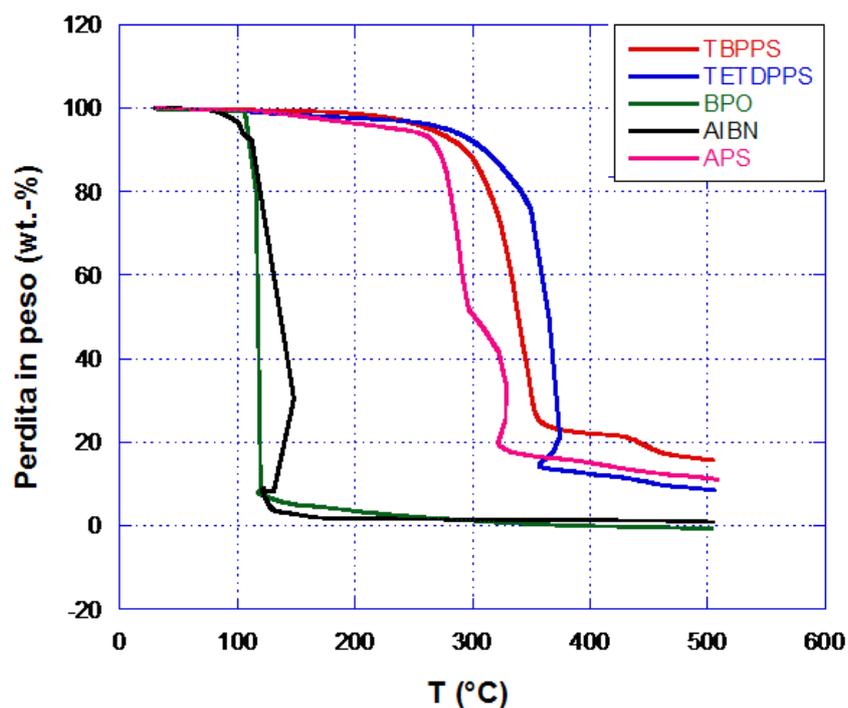


Figura VII.2. Grafici TGA per gli iniziatori studiati in questo lavoro.

Tabella VII.2. Valori di temperatura e relative perdite di peso (tra parentesi) per gli iniziatori radicalici studiati.

Iniziatore	Gas utilizzato	T_0 (°C) ^a	T_{onset} (°C) ^b	$T_{2\%}$ (°C) ^c	T_{MIC} (°C) ^d
BPO	aria	116 (92.1)	106 (0.47)	107 (2.0)	172 (95.4)
AIBN		127 (91.2)	110 (0.34)	92 (2.0)	168 (98.0)
APS		304 (78.5)	281 (6.32)	154 (2.0)	137 (1.43)
TBPPS		345 (78.1)	311 (2.33)	221 (2.0)	137 (0.54)
TETDPPS		365 (83.3)	341 (4.32)	173 (2.0)	141 (1.38)
BPO	azoto	121 (56.47)	115 (0.37)	108 (2.0)	-
AIBN		142 (53.93)	146 (0.37)	102 (2.0)	-
APS		300 (43.06)	281 (6.91)	150 (2.0)	-
TBPPS		349 (49.34)	316 (1.82)	228 (2.0)	-
TETDPPS		352 (65.47)	343 (4.73)	198 (2.0)	-

^a T_0 = temperature di massima velocità di degradazione (calcolata mediante derivata seconda);

^b T_{onset} = temperatura di inizio della degradazione;

^c $T_{2\%}$ = temperature alla quale l'iniziatore ha perso il 25 % del suo peso iniziale;

^d T_{MIC} = temperature massima raggiunta dal fronte durante un esperimento FP eseguito con TGDMA come monomero e con la minima quantità di iniziatore necessaria per l'autosostentimento del fronte;

I dati TGA mettono in evidenza come l'utilizzo dei nuovi iniziatori a base di fosfonio sia vantaggioso in termini di stabilità termica, che si traduce in un minore sviluppo di prodotti gassosi indesiderati derivanti dalla degradazione.

Sulla base di questi risultati incoraggianti, i due iniziatori TBPPS e TETDPPS sono stati utilizzati per ottenere dei polimeri mediante FP, ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti con BPO, AIBN e APS. Il primo risultato importante che conferma ciò che è stato detto in precedenza è che in tutti i campioni preparati utilizzando gli iniziatori persolfato non si osserva la presenza di bolle (Fig. VII.3), che invece sono chiaramente visibili nei campioni ottenuti con BPO e AIBN. Tale risultato è molto importante perché la presenza di bolle ha effetti negativi sulle proprietà del polimero (ad es. proprietà ottiche e meccaniche), e lo rende sicuramente non adatto per la maggior parte delle applicazioni pratiche.

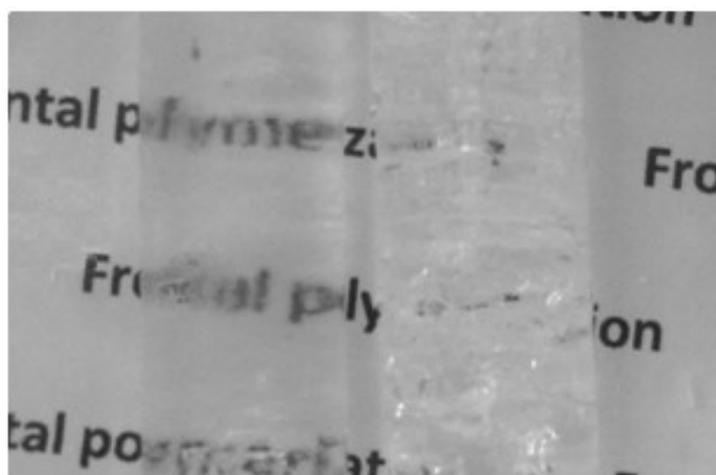


Figura VII.3. Confronto tra polimeri di TGDMA ottenuti utilizzando come iniziatore TETDPPS (sinistra) e AIBN (destra). In quest'ultimo, la presenza di bolle è chiaramente visibile.

In Figura VII.4a è descritto l'andamento della posizione del fronte di polimerizzazione in funzione del tempo, per miscele con concentrazione di 0.5 wt.-% di ogni iniziatore: per tutti i campioni il fronte si muove a velocità costante; nella figura VII.4b è invece mostrato un tipico profilo di temperatura ottenuto in questo lavoro: la temperatura rimane pressoché costante fino al sopraggiungere del fronte, per poi aumentare rapidamente fino a raggiungere il valore di T_{max} . Gli andamenti di V_f e T_{max} sono dunque tipici della FP pura.

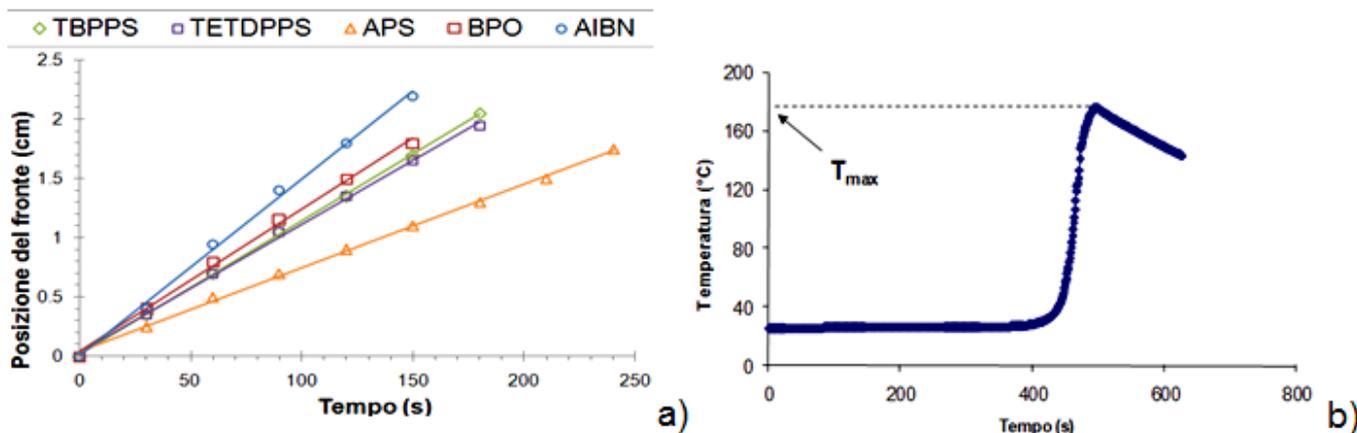


Figura VII.4. Posizione del fronte in funzione del tempo per campioni FP contenenti 0.5 wt.-% di iniziatore (a) ed un tipico profilo di temperatura ottenuto, con 0.5 wt.-% di TBPPS (b).

Gli andamenti della velocità del fronte e della temperatura massima, in funzione della concentrazione dell'iniziatore radicalico per i diversi tipi di iniziatori utilizzati, sono riportati in Figura VII.5. e VII.6. Per entrambi i grafici il primo valore rappresenta quello ottenuto con la minima quantità di iniziatore necessaria per l'autosostenimento del fronte. Per i tre iniziatori persolfato sono stati sintetizzati campioni con concentrazioni fino al 5 % in peso, mentre per BPO e AIBN la massima concentrazione scelta è stata 0.5 % in peso, poiché comunque tali quantità espresse in concentrazioni molari sono simili a quelle dei persolfati, visto l'alto peso molecolare di questi iniziatori. Per quanto riguarda la V_f , essa aumenta all'aumentare della concentrazione di iniziatore, ed i suoi valori differiscono notevolmente a seconda del tipo di iniziatore. Ad esempio, per concentrazioni pari a 0.5 wt.-%, con l'AIBN si raggiunge la massima velocità del fronte (0.87 cm/min), seguono quelle del BPO e dei due iniziatori a base di fosfonio, che hanno valori simili (0.72 cm/min per BPO, 0.66 cm/min per TETDPPS, 0.70 cm/min per TBPPS), ed infine l'APS, che ha il valore nettamente più basso (0.42 cm/min). Per quanto riguarda l'andamento delle T_{max} , si osserva anche in questo caso un aumento dei valori all'aumentare della quantità di iniziatore, e sempre prendendo in considerazione i valori allo 0.5 wt.-% di concentrazione, si nota come con BPO e AIBN si raggiungano le temperature più elevate (≈ 175 °C per entrambi i sistemi), mentre con i tre persolfati le temperature sono nettamente inferiori (≈ 155 °C per TBPPS e TETDPPS e 141 °C per APS). Questo significa che, utilizzando gli iniziatori TBPPS e TETDPPS, si possono effettuare esperimenti FP in tempi simili a quelli necessari utilizzando gli iniziatori classici BPO e AIBN, ma con il vantaggio di avere delle temperature del fronte più basse, e dunque un minore rischio di degradazione termica del polimero appena formato; essi sono dunque degli iniziatori ideali per la FP.

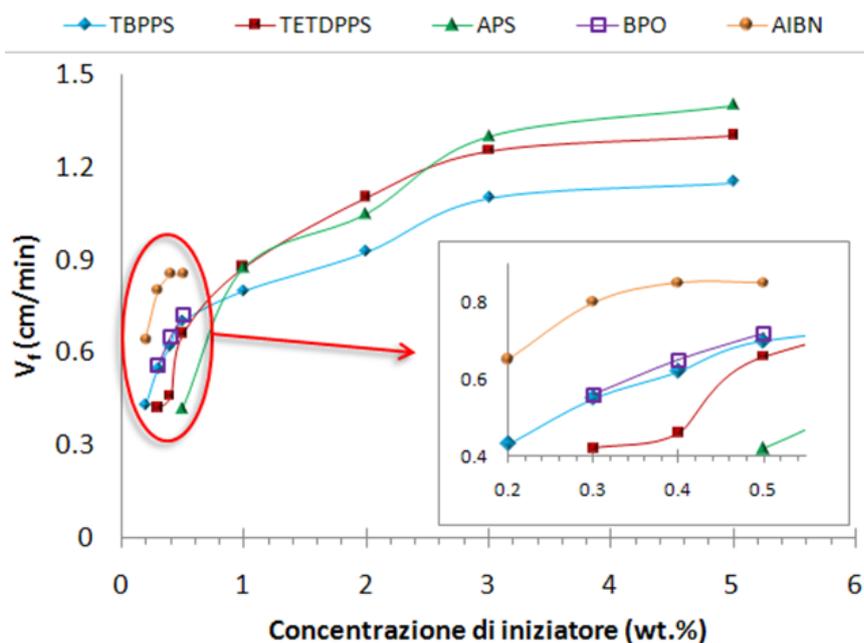


Figura VII.5. V_f in funzione della concentrazione di iniziatore radicalico.

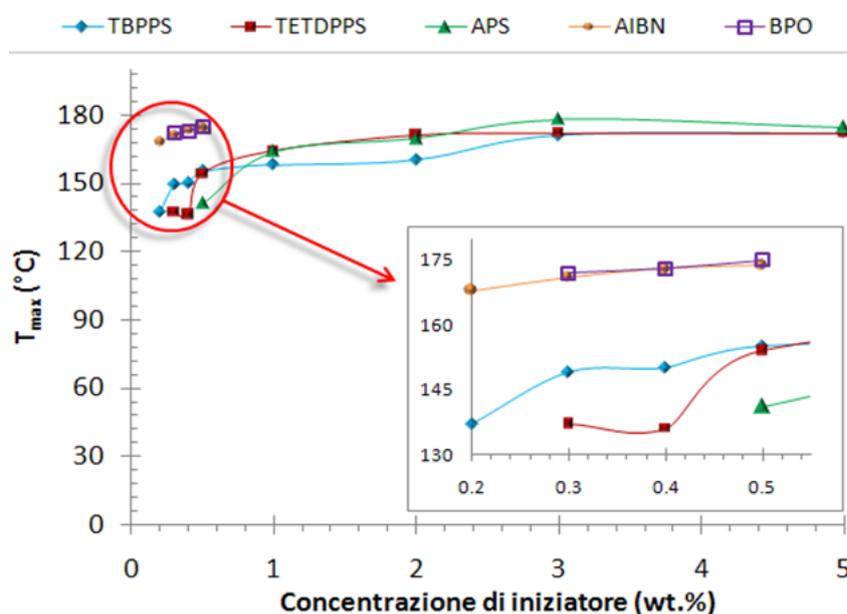


Figura VII.6. T_{max} in funzione della concentrazione di iniziatore radicalico.

Un altro notevole vantaggio degli iniziatori a base di fosfonio riguarda la loro minima quantità necessaria per l'autosostenimento del fronte: esprimendo i dati in concentrazioni in peso, il valore più elevato è quello per l'APS (0.5 wt.-%), seguono TETDPPS e BPO (0.3 wt.-%) ed infine TBPPS e AIBN (0.2

wt.-%); dunque, anche per quanto riguarda questo parametro gli iniziatori a base di fosfonio si comportano in modo paragonabile agli iniziatori classici, ma con il vantaggio della bassa T_{max} . Inoltre, se si esprimono le quantità minime in moli, il vantaggio nell'utilizzare i liquidi ionici appare ancora più evidente: in questo caso la quantità nettamente più elevata necessaria è quella degli iniziatori classici AIBN e BPO (0.35 mol.-%), segue l'APS (0.15 mol.-%) ed infine i due liquidi ionici, per cui sono sufficienti concentrazioni bassissime: 0.08 e 0.07 mol.-% per TBPPS e TETDPPS rispettivamente. Questo importante risultato potrebbe essere sfruttato per l'ottenimento di polimeri ad alto peso molecolare a partire da monomeri che non danno luogo a reticolazione.

Per avere un'idea anche approssimata della quantità di prodotti gassosi di decomposizione sviluppati durante la polimerizzazione frontale del TGDMA, abbiamo utilizzato i dati ottenuti dalla TGA e abbiamo considerato le seguenti assunzioni: (i) l'AIBN si decompone a formare azoto, (ii) il BPO si decompone a formare CO_2 , (iii) i tre persolfati si decompongono a formare miscele gassose con un PM medio di 25 (ricavato dalla TGA). Utilizzando la legge dei gas perfetti, ciò che si ottiene è che l'incremento di volume a pressione ambiente costante (o l'incremento di pressione a volume costante) dovuto allo sviluppo di prodotti gassosi è pari all'88 % per il BPO, al 43 % per l'AIBN, al 9.5 % per l'APS e solamente al 5.4 e all'1.4 % per TETDPPS e TBPPS, rispettivamente. Sebbene il risultato ottenuto per il BPO sia certamente sovrastimato, poiché solo una parte di esso si decompone a dare CO_2 , certamente il vantaggio nell'utilizzo degli iniziatori persolfato appare evidente. Infine, per quanto riguarda il confronto tra i tre iniziatori persolfato, l'utilizzo dei liquidi ionici a base di fosfonio porta alla diminuzione di almeno la metà dei prodotti gassosi rispetto all'APS.

In conclusione, sono stati sintetizzati con un metodo molto semplice due nuovi iniziatori radicalici persolfato, appartenenti alla classe dei liquidi ionici, aventi come gruppi cationici due alchil-fosfoni, differenti per la lunghezza delle catene alchiliche. I parametri cinetici hanno evidenziato come il TETDPPS ed il TBPPS possano essere utilizzati nello stesso intervallo di temperature di polimerizzazione degli iniziatori classici, ma con il vantaggio di essere solubili in un maggior numero di mezzi di reazione, cosa che ne permette l'utilizzo con una grande varietà di monomeri. Gli iniziatori a base di fosfonio sono inoltre più stabili termicamente rispetto agli altri: non solo iniziano a degradare a temperature superiori, ma la quantità di prodotti volatili sviluppata dopo la T_{onset} è molto minore, soprattutto rispetto a BPO e AIBN. Per ciò che riguarda la FP, con i liquidi ionici si raggiungono velocità del fronte paragonabili a quelle degli iniziatori classici, ma con il vantaggio di avere T_{max} inferiori, e dunque minore rischio di degradazione del polimero. Infine, nonostante l'elevato peso molecolare dei due iniziatori, a differenza dell'APS le quantità in peso necessarie per il sostenimento del fronte sono confrontabili con quelle del BPO e dell'AIBN, per cui il rischio del peggioramento delle proprietà meccaniche del polimero è molto ridotto; inoltre esprimendo le concentrazioni di iniziatore in moli, le

quantità necessarie risultano molti più basse rispetto agli altri iniziatori, e questo risultato può essere sfruttato per l'ottenimento di polimeri non reticolati con elevato peso molecolare.

VII.2 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOIAZIONE DELLA GRAFITE IN UN LIQUIDO IONICO

In questo lavoro è stato utilizzato un liquido ionico presente in commercio come mezzo esfoliante della grafite. L'idea di utilizzare sali di imidazolio è stata suggerita da un lavoro di Fukushima et al.,³ i quali hanno utilizzato questa classe di LI per il districamento di nanotubi di carbonio, mediante un processo che prevedeva il mescolamento in un mortaio ed il successivo trattamento in bagno ad ultrasuoni. Il meccanismo sul quale si basa l'interazione tra i nanotubi ed i liquidi ionici coinvolge la carica positiva dell'anello imidazolico e gli elettroni π dei nanotubi. In seguito Liu *et al.*⁴ hanno utilizzato liquidi ionici a base di imidazolio per un processo di esfoliazione elettrochimico della grafite, mentre Zhou *et al.*⁵ hanno usato l'1-butil-3-metilimidazolio esafluorofosfato come mezzo solvente per il grafene modificato chimicamente, stabilizzato da un polimero di liquido ionico. A partire da ciò, in questo lavoro è stato utilizzato l'1-esil-3-metilimidazolio esafluorofosfato come mezzo disperdente del grafene, mediante un metodo che, a differenza di quelli sopra menzionati, non prevede nessuna modificazione chimica, ma si basa solamente su un processo fisico di esfoliazione.

Come descritto nella parte sperimentale, il grafene è stato ottenuto per esfoliazione della grafite in HMIH mediante sonicazione e successiva centrifuga. La dispersione si presenta come un liquido viscoso scuro, ed è stabile per più di tre settimane; dopo di che il grafene inizia lentamente a riaggregarsi.

Una prima indicazione della dimensione nanometrica delle particelle, e quindi dell'ottenimento di una sospensione colloidale può essere data dal verificarsi dell'effetto Tyndall. Tale fenomeno si verifica nelle sospensioni colloidali, in cui le particelle hanno dimensioni sotto gli 800 nm, dunque comparabili a quelle delle lunghezze d'onda della luce. Quando la luce attraversa la sospensione accade che essa viene diffusa in tutte le direzioni, per cui anche verso l'osservatore, e perciò diviene visibile; quando invece l'effetto Tyndall non si verifica, la luce attraversa la dispersione senza essere diffusa e perciò il fascio non è visibile. In Figura VI.7 (a destra) è mostrato l'effetto Tyndall per una dispersione di grafene: quando la luce laser rossa attraversa la dispersione, viene diffusa in tutte le direzioni ed il raggio appare visibile; per confronto, quando la luce attraversa una dispersione di grafite nel liquido

ionico (Fig. VII.7, sinistra), le dimensioni elevate delle particelle non provocano effetto Tyndall, per cui la luce non viene diffusa ed il raggio rosso non è visibile all'interno della dispersione.

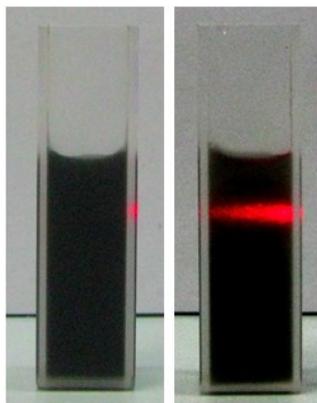


Figura VII.7. quando la luce laser attraversa la dispersione di grafene in HMIH (destra) si verifica l'effetto Tyndall, che invece non compare per una dispersione di grafite in HMIH (sinistra).

Per massimizzare la concentrazione finale di grafene, in una prima serie di esperimenti è stato studiato l'effetto del tempo di sonicazione su tale parametro, mantenendo costante la quantità di grafite iniziale (1 wt.%). Come descritto nella parte sperimentale, le concentrazioni sono state calcolate mediante gravimetria e spettrometria UV. Il tempo di sonicazione è stato fissato fino ad un massimo di 24 ore per non danneggiare eccessivamente la struttura del grafene. Come mostrato in Tabella VII.3, la concentrazione di grafene aumenta considerevolmente all'aumentare del tempo di sonicazione, passando da un valore di 11 $\mu\text{g/ml}$ per 0.5 ore a 2.33 mg/ml per 24 ore. In Figura VII.7 viene mostrato l'aspetto delle due dispersioni: si nota chiaramente come il colore della dispersione passi da grigio chiaro per la dispersione a bassa concentrazione fino a nero per la dispersione ad elevata concentrazione.

Tabella VII.3. Concentrazione di grafene ($\pm 5.0\%$) in funzione del tempo di sonicazione per campioni con 1 wt.% di grafite iniziale.

Tempo di sonicazione (ore)	Concentrazione di grafene (mg/ml)
0.5	0.011
6.5	0.238
14.5	1.640
24.0	2.332

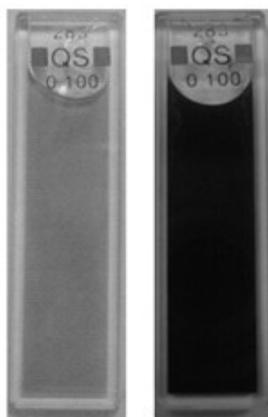


Figura VII.8. Immagini della dispersione di grafene ottenuta dopo 0.5 ore di sonicazione (sinistra) e dopo 24 ore di sonicazione (destra).

Una volta stabilito il tempo di sonicazione ottimale di 24 ore, per massimizzare ulteriormente la concentrazione di grafene, in una seconda serie di esperimenti è stata fatta variare la concentrazione di grafite iniziale. Nel grafico in figura VII.9 viene mostrato l'andamento della concentrazione di grafene in funzione della quantità di grafite iniziale. Come atteso, la concentrazione aumenta aumentando la quantità di grafite inizialmente dispersa nel liquido ionico, fino ad un massimo di 5.33 mg/ml ottenuti a partire dal 5 wt.-% di grafite iniziale. Questo valore rappresenta una delle concentrazioni più elevate mai ottenute per una dispersione di grafene; va comunque sottolineato che i valori di concentrazione più elevati in assoluto sono stati ottenuti sempre in questo lavoro di tesi e sono descritti in seguito. I valori di concentrazione presenti fino ad ora in letteratura, infatti, non superano i 2 mg/ml⁶⁻⁹ ed inoltre richiedono tempi di sonicazione notevolmente più lunghi, reazioni chimiche che possono danneggiare la struttura del grafene o l'utilizzo di solventi aggressivi. Durante il lavoro è stato notato come la forma del reattore, come pure la posizione nel bagno ad ultrasuoni ed il volume della dispersione influenzano in maniera significativa la concentrazione di grafene, come già riportato in letteratura,⁶ pertanto questi aspetti dovranno essere approfonditi. Infine è da notare come il coefficiente di assorbimento determinato per queste dispersioni ($1172 \text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) sia notevolmente più basso rispetto ai valori riportati in letteratura (sopra i $2460 \text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)¹⁰⁻¹² per altri mezzi disperdenti; ciò significa che la dipendenza dell'assorbanza dalla concentrazione di grafene è meno marcata.

La caratterizzazione morfologica dei fogli di grafene è stata effettuata mediante FE-SEM ed AFM.

Le immagini FE-SEM offrono un'ampia panoramica sulle dimensioni dei fogli di grafene, che hanno diametri medi di 3-4 μm , come mostrato in Figura VII.10 per film di grafene ottenuti a partire da diverse concentrazioni di grafite iniziale.

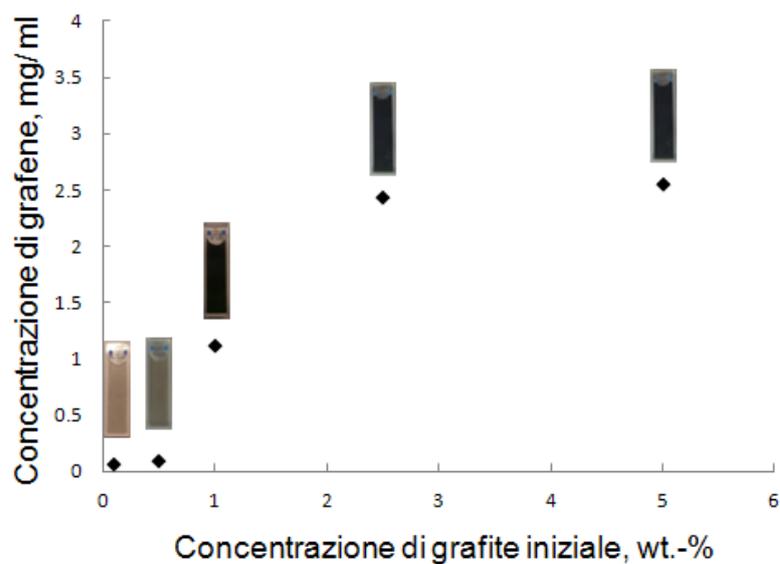


Figura VII.9. Concentrazione di grafene in funzione della quantità di grafite iniziale (tempo di sonicazione = 24 ore). Per ogni campione è mostrato l'aspetto della dispersione.

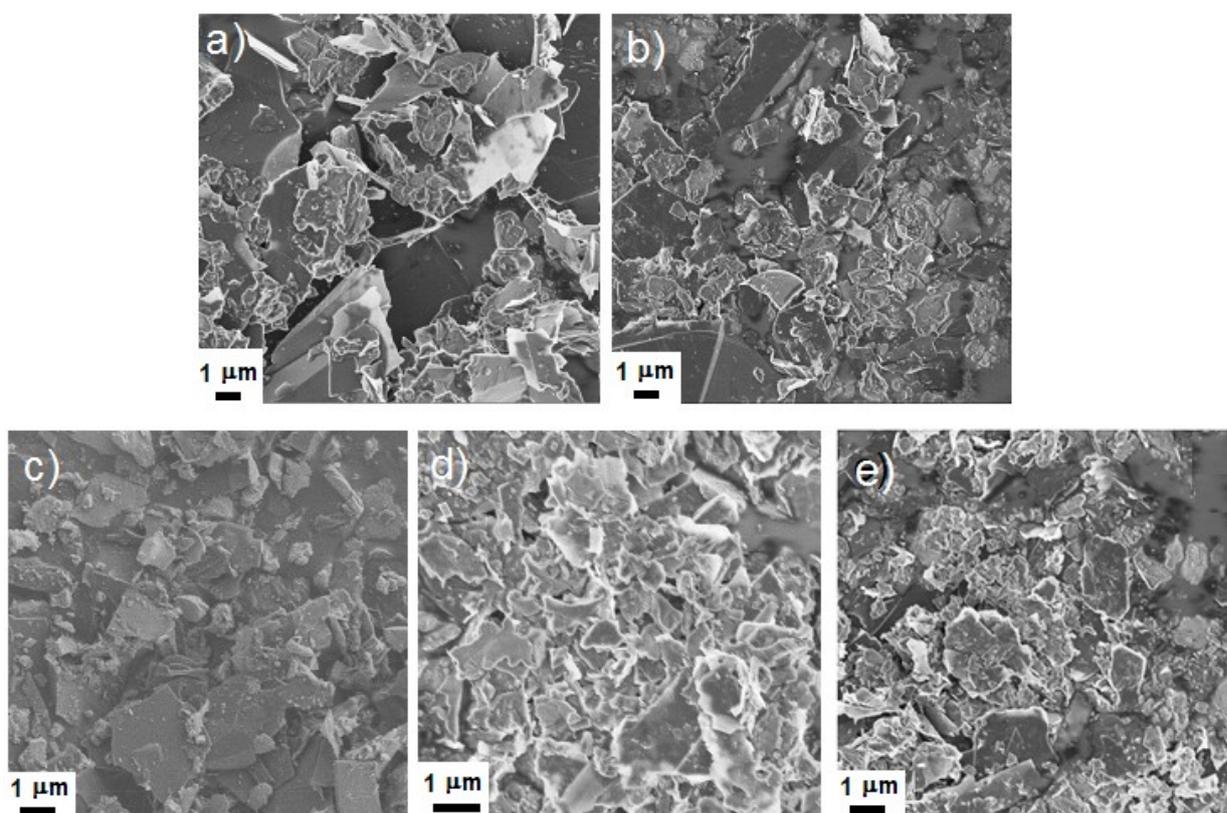


Figura VII.10. Immagini FE-SEM di film di grafene depositati su "carbon tape", a partire da quantità differenti di grafite iniziale: 0.1 (a), 0.5 (b), 1.0 (c), 2.5 (d) 5.0 (e) wt.-%.

L'AFM è una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione del grafene,^{13,14} poiché permette non solo di valutare il diametro dei fiocchi ma anche il loro spessore. Nella Figura VII.11 è mostrata l'immagine del campione ottenuto a partire dal 5.0 wt.-% di grafite iniziale, col relativo profilo di altezza: si notano dei fiocchi con spessori medi di 2 nm. La difficoltà di preparazione del campione con la necessità di ottenere delle superfici perfettamente piatte e prive di qualsiasi traccia di liquido ionico non ci ha permesso di ottenere ulteriori immagini AFM anche per gli altri campioni.

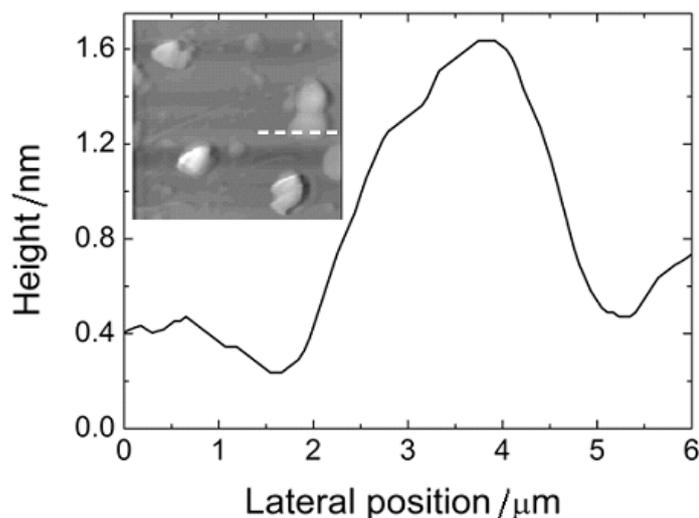


Figura VII.11. Immagine AFM e relativo profilo di altezza per fiocchi di grafene ottenuti a partire dal 5 wt.-% di grafite iniziale.

Il grado di esfoliazione della grafite è stato infine determinato mediante analisi Raman, che come ricordato nel capitolo I è una tecnica estremamente potente per la discriminazione tra grafite e grafene e la determinazione del numero di strati dello stesso. In Figura VII.12a è mostrato lo spettro del grafene ottenuto dal 5 wt.-% di grafite iniziale, confrontato con lo spettro della grafite utilizzata in questo lavoro. La presenza dei picchi caratteristici del grafene è chiaramente visibile:^{12,15-17} il picco G a $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$, il picco 2D a $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ ed il picco D a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$. In particolare, la forma del picco 2D è tipica del grafene formato da due strati,¹⁵ mentre la larghezza a metà altezza (85 cm^{-1}) risulta essere piuttosto elevata rispetto a quella che dovrebbe possedere il grafene a doppio strato (valore tipico $\approx 45\text{-}55 \text{ cm}^{-1}$)¹² e ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'analisi è stata fatta su una serie di fogli di grafene depositati l'uno sull'altro a formare un film; infatti lo spettro appare del tutto simile a quello ottenuto da altri gruppi per un film di grafene.^{6,11} Per confronto, nella grafite il picco 2D è spostato a 2713 cm^{-1} ed è formato da due componenti, mentre il picco D del disordine è molto meno accentuato, probabilmente perché il processo di sonicazione porta alla formazione di fiocchi di grafene in cui la

presenza del disordine strutturale dovuto ai bordi¹⁸ aumenta notevolmente rispetto al *bulk* ordinato; nella grafite, invece, i fiocchi sono più estesi superficialmente, per cui i bordi sono in quantità minore rispetto al *bulk*. In Figura VII.11b viene mostrata la forma del picco 2D per il grafene ottenuto a partire dalle altre concentrazioni di grafite: per i campioni di grafene a minore concentrazione (0.1 e 0.5 wt.-% di grafite) il picco 2D mostra chiaramente la presenza di due componenti a 2683 e 2705 cm^{-1} e ciò indica la presenza di più strati di grafene; in particolare la forma è associabile a grafene costituito da 5 strati. Per i campioni ottenuti con quantità maggiori di grafite (1.0 e 2.0 wt.-%) il picco diventa invece simmetrico e la forma è associabile al grafene formato da due strati. Questi risultati sono in accordo con i dati presenti in letteratura, secondo i quali l'aumento della quantità di grafite iniziale favorisce l'esfoliazione del grafene.¹⁸

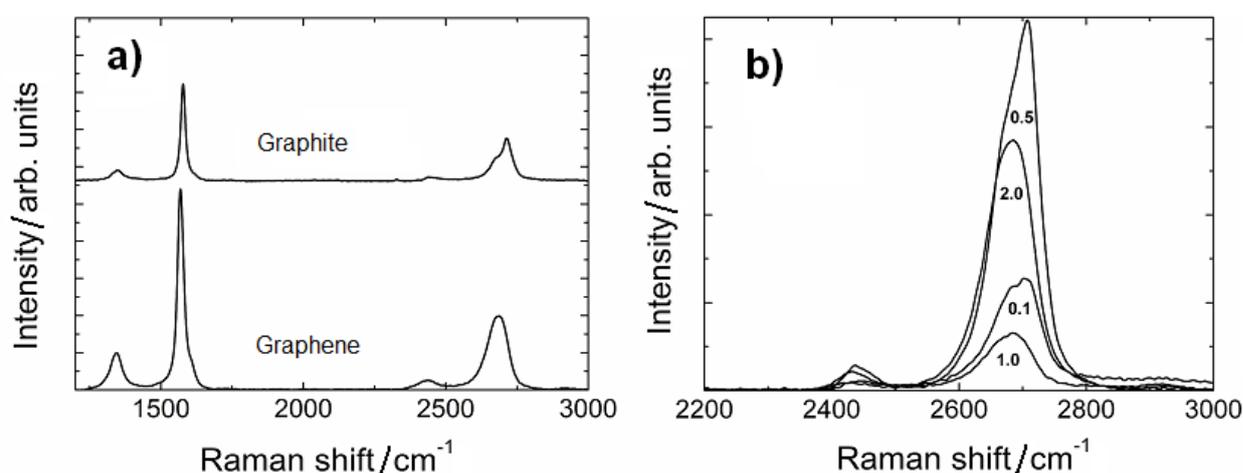


Figura VII.12. Spettro Raman del grafene ottenuto a partire dal 5 wt.-% di grafite iniziale (a); lo spettro Raman della grafite è riportato come riferimento. Forma del picco 2D per grafene ottenuto a partire da diverse quantità di grafite iniziale (indicata sotto ogni picco) (b).

In conclusione, per la prima volta un liquido ionico è stato utilizzato come mezzo esfoliante della grafite per l'ottenimento di grafene ad elevata concentrazione. A differenza della maggior parte dei metodi presenti in letteratura, questo non prevede nessuna modificazione chimica, e ha portato all'ottenimento di una concentrazione (5.33 mg/ml) nettamente più elevata di quelle presenti in letteratura. L'utilizzo del LI è inoltre vantaggioso poiché è un solvente non volatile e stabile, per cui ideale nella chimica verde; considerando le proprietà uniche del liquido ionico combinate alla presenza del grafene, questa dispersione potrebbe essere utilizzata in applicazioni quali celle solari, dispositivi di immagazzinamento dell'energia, in catalisi e nella sintesi di nanocompositi. Le particolari

caratteristiche dell'HMIH permettono inoltre la facile separazione del grafene dal liquido ionico attraverso lavaggio in solventi organici; il sale di imidazolo può quindi essere facilmente purificato e riutilizzato per disperdere altro grafene.

VII.3 DISPERSIONI DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER ESFOZIAZIONE DELLA GRAFITE IN ORGANOSILANI

In questo lavoro sono stati utilizzati due organosilani reattivi per l'ottenimento di dispersioni stabili di grafene, utilizzando un processo semplice basato sulla sonicazione, senza nessuna modificazione chimica della grafite. La classe degli organosilani è stata scelta come primo esempio di un lavoro (che come verrà descritto in seguito ha riguardato anche altre classi di reagenti) che mira all'utilizzo di mezzi disperdenti del grafene che siano anche reattivi, così da ottenere delle dispersioni che possano essere utilizzate direttamente per l'ottenimento di materiali polimerici, senza il bisogno di processi di rimozione del solvente, modificazione chimica del grafene ecc. Il gruppo alcossi posseduto dagli organosilani rappresenta il sito reattivo di questa classe di composti: il GPTMS ed il PhTES possono infatti subire reazioni di idrolisi con formazione di gruppi silanolici, e possono condensare per formare dei reticoli silossanici. Inoltre, il GPTMS possiede anche un gruppo epossidico che può reagire ad esempio con le ammine.

Le dispersioni di grafene nei due organosilani sono state ottenute con un metodo molto semplice che prevede la sonicazione e la successiva centrifugazione per recuperare il grafene disperso (vedi parte sperimentale). Tutte le dispersioni in GPTMS e PhTES ottenute hanno mostrato effetto Tyndall (Fig. VII.13) indicando così l'ottenimento di particelle nanometriche e quindi di sospensioni colloidali.

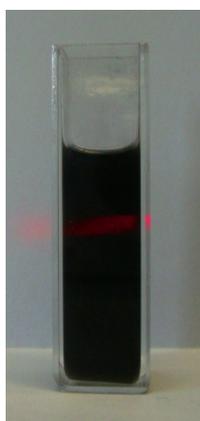


Figura VII.13. Effetto Tyndall per una dispersione di grafene in GPTMS.

Come mostrato nella parte sperimentale, i valori di α per il GPTMS e per il PhTES sono molto diversi (2415 e 4710 $\text{ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) l'uno dall'altro, indicando una diversa disperdibilità del grafene nei due organosilani. Per determinare le condizioni migliori per l'ottenimento della più elevata concentrazione possibile, sono state preparate diverse dispersioni con concentrazione iniziale di grafite via via crescente, fino ad ottenere un valore massimo di concentrazione; il tempo di sonicazione scelto per la preparazione di tutte le dispersioni è stato 24 ore, poiché come visto nel precedente lavoro, tempi di sonicazione minori determinano un notevole peggioramento nei valori di concentrazione finale di grafene. In Figura VII.14 è descritto l'andamento della concentrazione finale di grafene disperso in PhTES in funzione della concentrazione iniziale di grafite (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, wt.-%): come atteso, si osserva un aumento della prima in funzione della seconda, ed in particolare sembra che ci sia una proporzionalità diretta fino a valori di concentrazione pari a 1.0 wt.-% di grafite, mentre poi la concentrazione finale di grafene si porta verso un valore di *plateau*, ed il massimo di concentrazione (0.66 mg/ml) si osserva per quantità di grafite iniziale pari al 2.5 wt.-%.

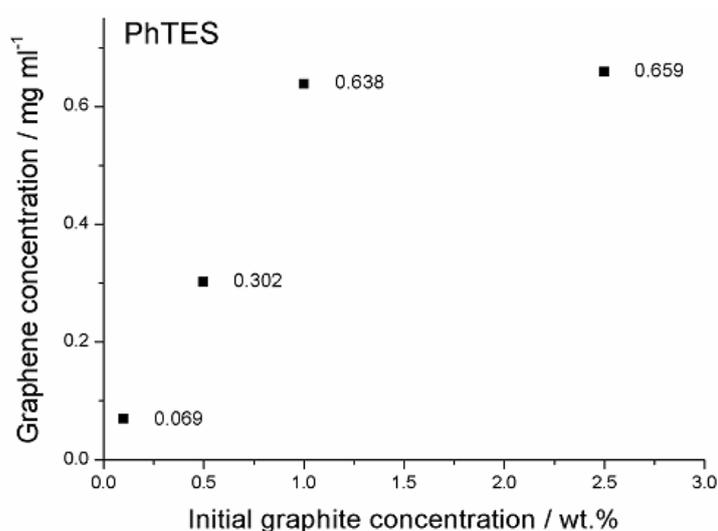


Figura VII.14. Concentrazione di grafene in PhTES in funzione della quantità di grafite iniziale.

Per quanto riguarda il GPTMS (Fig. VII.15), anche in questo caso si osserva un aumento della concentrazione di grafene in funzione della quantità di grafite iniziale (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.0 wt.-%); si osserva inoltre la proporzionalità diretta tra le due concentrazioni, estesa in un intervallo molto più ampio rispetto alle dispersioni in PhTES, fino al 5 % di grafite iniziale, che rappresenta anche il valore per cui si ottiene la massima concentrazione di grafene, pari a 8 mg/ml. Questo valore è elevatissimo, il

secondo più elevato mai ottenuto dal nostro gruppo, e di gran lunga superiore rispetto alle concentrazioni presenti in letteratura, che come già ricordato in precedenza non superano i 2 mg/ml. Per concentrazioni di grafite più elevate, la concentrazione di grafene diminuisce, probabilmente perché la quantità di grafite troppo elevata impedisce in parte il processo di esfoliazione della stessa.

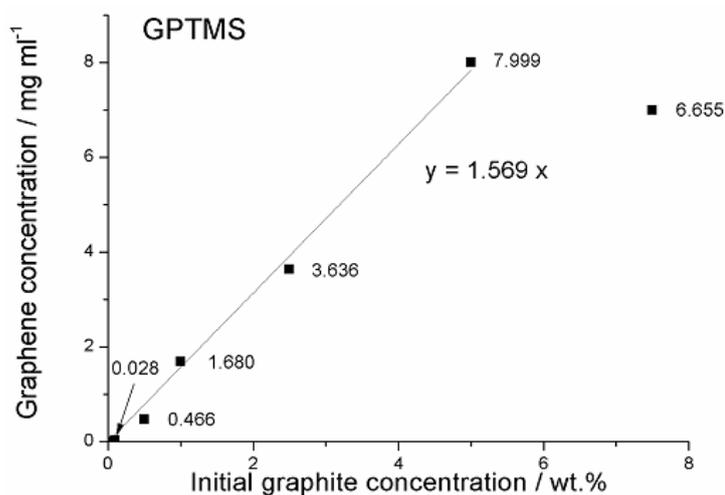


Figura VII.15. Concentrazione di grafene in GPTMS in funzione della quantità di grafite iniziale.

In Figura VII.16 sono mostrate le micrografie TEM del grafene ottenute per le dispersioni nei due organosilani: le immagini rivelano la presenza di fiocchi di dimensioni assai diverse, alcuni molto grandi con diametri medi di $\sim 1\mu\text{m}$ formati da singoli o doppi strati, ed altri più piccoli, con diametri intorno ai 100-200 nm formati da singoli strati, doppi strati e multistrato. È da rimarcare che, in tutte le micrografie ottenute non sono stati osservati aggregati riconducibili alla presenza di grafite.

I campioni sono stati sottoposti ad analisi Raman per avere un'ulteriore conferma dell'ottenimento del grafene e per determinare il numero medio di strati costituenti il materiale. In Figura VII.17a, a titolo esemplificativo vengono riportati gli spettri del grafene ottenuto a partire dal 5.0 wt.-% di grafite in PhTES e GPTMS, confrontati con lo spettro della grafite di partenza. Per entrambi i tipi di grafene si osservano i segnali tipici del materiale: per il grafene in PhTES il picco G cade a 1577 cm^{-1} , il picco 2D a 2696 cm^{-1} , il picco D a 1346 cm^{-1} ; per il grafene in GPTMS il picco G cade a 1574 cm^{-1} , il picco 2D a 2701 cm^{-1} , il picco D a 1345 cm^{-1} . La forma e la posizione per entrambi i picchi 2D (Fig. VII.17b) sono tipiche del grafene costituito da due strati; per confronto il picco della grafite è costituito da due componenti ed è spostato a 2713 cm^{-1} . Per quanto riguarda il picco D, questo ha la stessa intensità per entrambi i

tipi di grafene, e dunque il processo di sonicazione induce lo stesso grado di disordine strutturale del grafene indipendentemente dall'organosilano utilizzato. Nella grafite il picco D è presente ma è molto meno intenso perché il processo di sonicazione porta alla formazione di particelle di grafene di dimensioni più piccole in cui il disordine strutturale dei bordi predomina rispetto all'ordine del *bulk* interno.

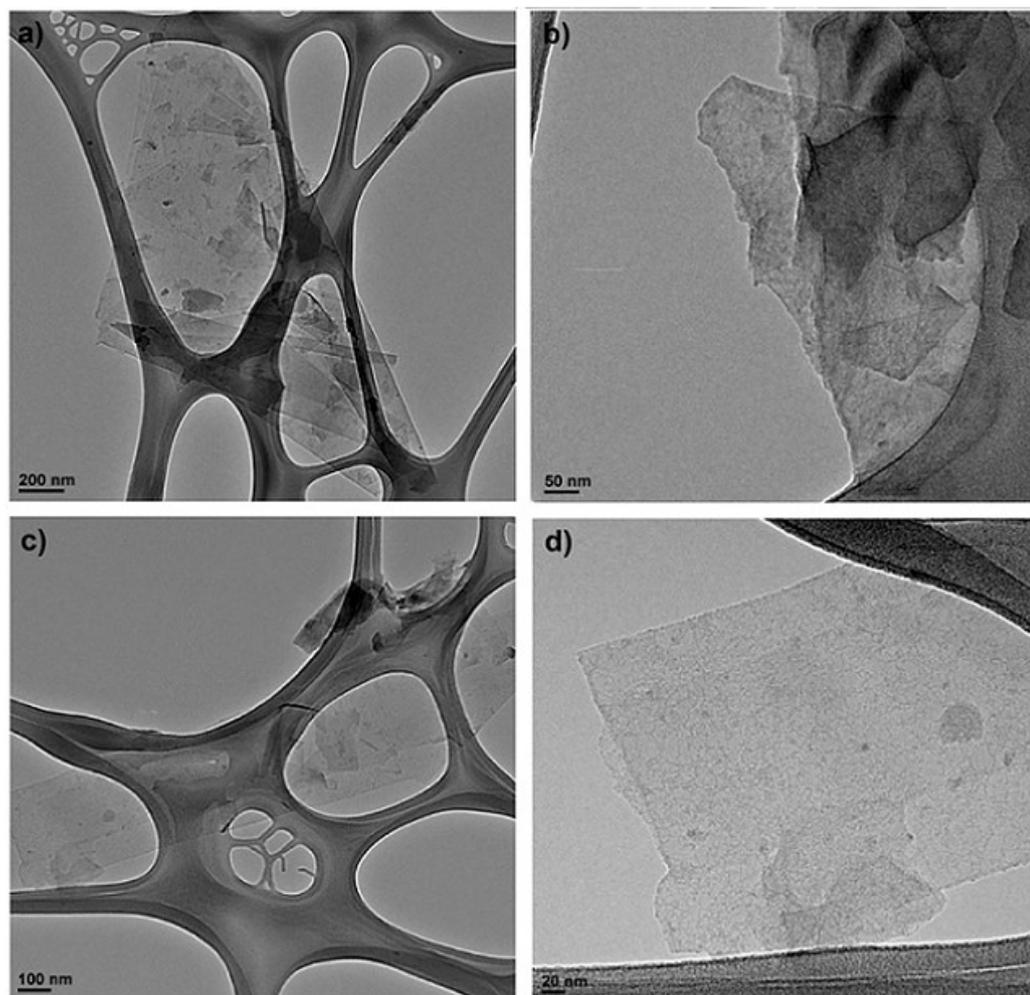


Figura VII.16. Micrografie TEM per campioni di grafene ottenuti per esfoliazione della grafite in PhTES (a e b) e GPTMS (c e d).

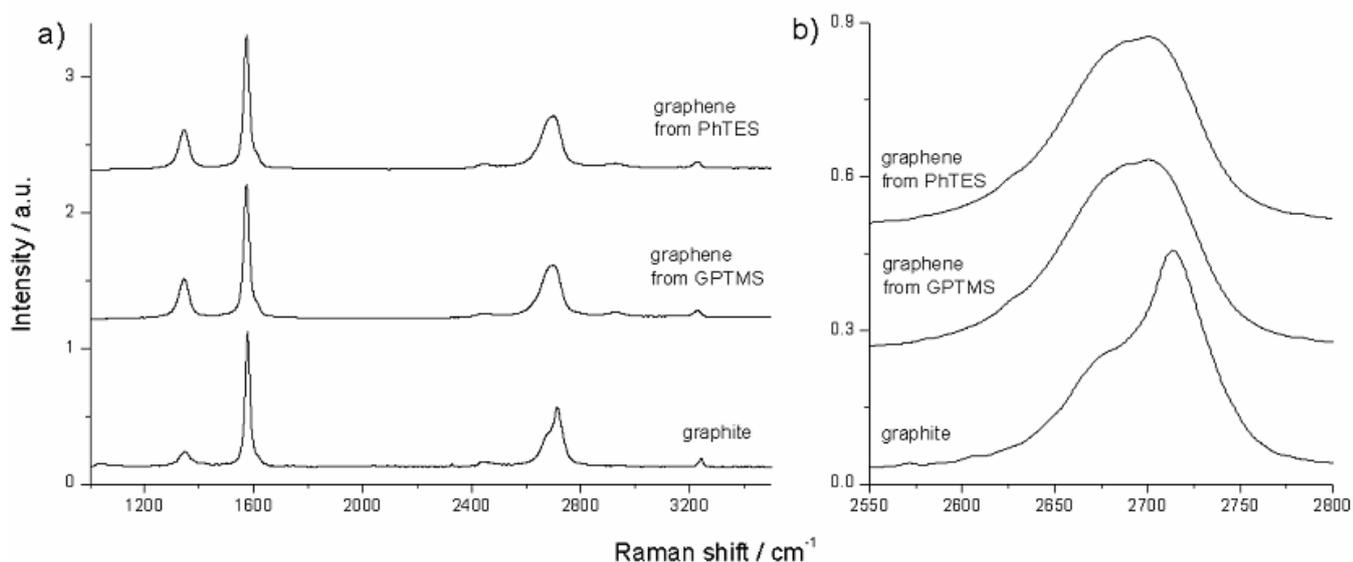


Figura VII.17. Spettri Raman del grafene ottenuto per sonicazione della grafite (5 wt.-%) in PhTES e GPTMS confrontati con lo spettro della grafite (a) ed evoluzione dei picchi 2D per questi sistemi (b).

In conclusione, in questo lavoro per la prima volta sono stati utilizzati due organosilani per l'esfoliazione della grafite e la conseguente dispersione del grafene, attraverso un metodo semplice, poco costoso e che non prevede alcuna modificazione chimica. Inoltre, per la prima volta i mezzi disperdenti utilizzati sono anche composti reattivi i quali possono essere utilizzati in reazioni di polimerizzazione: nel caso degli organosilani, questi possono essere impiegati nei processi di sintesi sol-gel. Inoltre, il GPTMS, grazie al gruppo epossidico capace di reagire con gruppi amminici, può essere utilizzato per l'ottenimento di polimeri ibridi organico-inorganici. Questo organosilano è anche un ottimo mezzo disperdente, e la concentrazione di grafene ottenuta, pari a 8 mg/ml, è 4 volte superiore rispetto ai valori più elevati riportati in letteratura, e rappresenta inoltre il secondo valore più elevato ottenuto dal nostro gruppo di ricerca.

VII.4 IDROGEL A RISPOSTA DI STIMOLO CONTENENTI GRAFITE PARZIALMENTE ESFOCIATA

In questo lavoro sono stati ottenuti degli idrogel a risposta di stimolo contenenti grafite esfoliata, prodotta mediante sonicazione in DMSO e nella miscela monomerica, fatta quindi polimerizzare mediante FP. Il processo di sonicazione è stato effettuato così da ottenere piccole quantità di grafene ed avere l'effetto sinergico della nanocarica e della grafite sulle proprietà dell'idrogel; sono state

studiate le proprietà di rigonfiamento, la LCST, le proprietà termiche, i parametri FP e la morfologia degli idrogel in funzione della quantità di grafite/grafene.

Come descritto nella parte sperimentale, prima dell'aggiunta di monomero, la grafite è stata dispersa in DMSO e sonicata per 1 ora. Il processo di sonicazione porta alla parziale formazione di grafene, come confermato dalle analisi FE-SEM e AFM. In particolare, le immagini FE-SEM (Fig. VII.18) mostrano la presenza di grandi fiocchi di grafite e di alcuni fiocchi più piccoli di grafene *few layer*, mentre l'analisi AFM con i relativi profili di temperatura (Fig. VII.19), permette di individuare fiocchi sopra i 10 nm, riconducibili a grafite, e altri con spessori minori che perciò possono essere associati a grafene *few-layer*. La presenza della grafite, non riscontrabile nei lavori precedenti riguardanti il grafene, è dovuta al fatto che in questo lavoro la dispersione risultante non è stata sottoposta a centrifuga, per cui non c'è stata separazione tra le particelle di grafene e quelle di grafite.

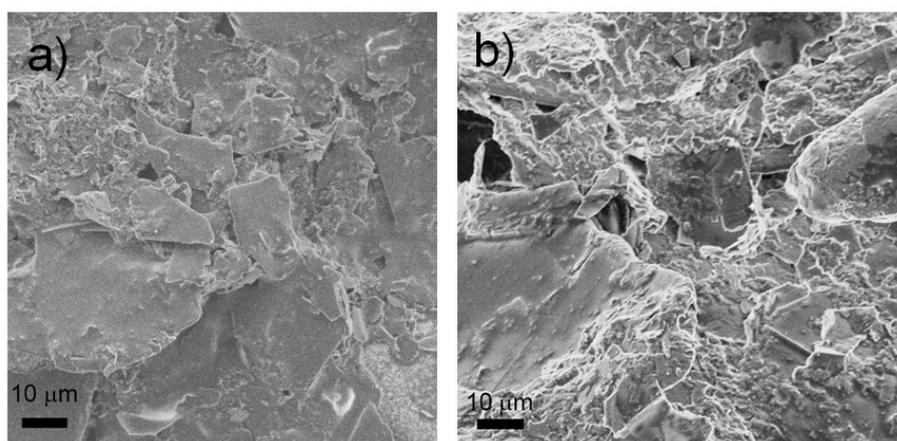


Figura VII.18. Immagini FE-SEM di grafite parzialmente esfoliata in DMSO dopo rimozione del solvente. Campioni con 0.2 wt.% (a) e 1.0 wt.% (b) in DMSO.

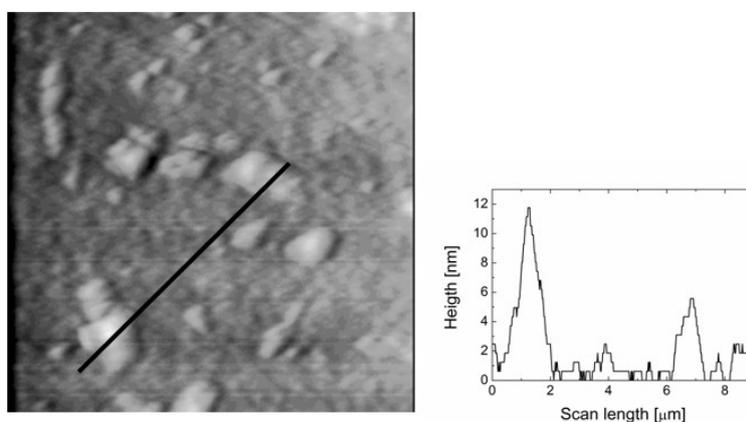


Figura VII.19. Topografia AFM (10 µm x 10 µm) in *tapping mode* e profilo di altezza di fiocchi grafite/grafene ottenuti dallo 0.2 wt.% di grafite in DMSO dopo rimozione del solvente.

Le concentrazioni di grafene in DMSO, valutate tramite analisi UV, mostrano come ci sia una correlazione con la quantità di grafite iniziale, ed in particolare le due quantità sono direttamente proporzionali, con un rapporto in peso grafite/grafene pari a 1:360 ($\pm 10\%$); la concentrazione di grafene è compresa tra 0.05 e 6 $\mu\text{g/ml}$ (Fig. VII.20). Il DMSO mostra dunque una capacità di disperdere il grafene molto minore rispetto ai silani, al liquido ionico HMIH e, come descritto in seguito, all’NMP, all’NVP e al tetraetilenglicol diacrilato, ma comunque dello stesso ordine di grandezza di molti lavori presenti in letteratura.

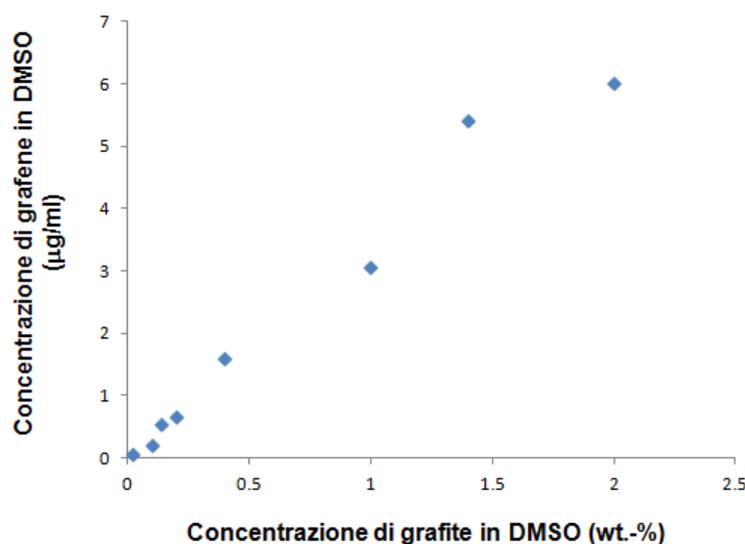


Figura VII.20. Concentrazione di grafene in funzione della concentrazione iniziale di grafite in DMSO.

Gli idrogel di poli(NIPAAm) sono stati sintetizzati variando la concentrazione di grafite, così da valutarne l’effetto sulle proprietà termiche e di rigonfiamento. In Tabella VII.4 sono elencati i campioni sintetizzati con le rispettive quantità di grafite, i parametri FP, la LCST e la T_g . Per ciò che riguarda la temperatura massima raggiunta dal fronte, essa aumenta all’aumentare della quantità di grafite (Tab. VII.4 e Fig. VII.21), e passa da 140 °C, per il campione senza grafite, a 175 °C per il campione con la massima quantità di grafite; si osserva inoltre un netto incremento nei valori di T_{max} (da 147 a 168 °C) passando dallo 0.07 allo 0.1 wt.-% di grafite, mentre per valori più elevati l’incremento è minore e la T_{max} tende ad un valore di *plateau*. L’aumento della temperatura del fronte può essere riconducibile all’elevata conducibilità termica della grafite, che assicura una migliore distribuzione del calore rilasciato dal processo di polimerizzazione lungo lo strato di monomero sottostante. Per quanto riguarda la V_f , la misura della posizione del fronte è resa difficoltosa dalla presenza della grafite, in

quanto la miscela monomerica risulta essere troppo scura. Per tale motivo è stata misurata la V_f solo per campioni con concentrazione di grafite inferiori allo 0.5 wt.-%: nell'intervallo di concentrazione considerato, le velocità del fronte non variano in maniera significativa con la concentrazione di grafite, e sono comprese tra 0.9 e 1.2 cm/min (Tab VII.4).

Le proprietà termiche degli idrogel sono state investigate mediante analisi DSC. In Figura VII.22 è mostrato un esempio di un tipico DSC ottenuto per gli idrogel sintetizzati in questo lavoro. Per tutti i polimeri, le prime scansioni non mostrano picchi di polimerizzazione residua, per cui la conversione può essere considerata quantitativa, indipendentemente dalla quantità di grafite parzialmente esfoliata presente nell'idrogel. Le seconde scansioni, effettuate per valutare le temperature di transizione vetrosa dei polimeri, indicano come la T_g rimanga pressoché costante a ~ 140 °C in tutti i campioni (Tab. VII.4), e che dunque la grafite non ha influenza su tale parametro. Questo risultato è in accordo con ciò ottenuto da Dubois *et al.*,¹⁹ i quali hanno dimostrato che la T_g di compositi di polilattide non cambia al variare della concentrazione di grafite espansa nella matrice polimerica.

Tabella VII.4. LCST, parametri FP e T_g in funzione della concentrazione di grafite.

Graphite (wt.-%)	LCST (°C)	T_{max} (°C)	V_f (cm/min)	T_g (°C)
0	28	141.2	1.0	143
0.01	24	142.3	1.0	144
0.05	23	143.0	1.2	144
0.07	23	147.2	1.0	144
0.10	26	168.5	0.9	140
0.20	26	169.8	1.0	139
0.50	27	173.8	-	138
0.70	26	173.5	-	138
1.00	25	174.9	-	140

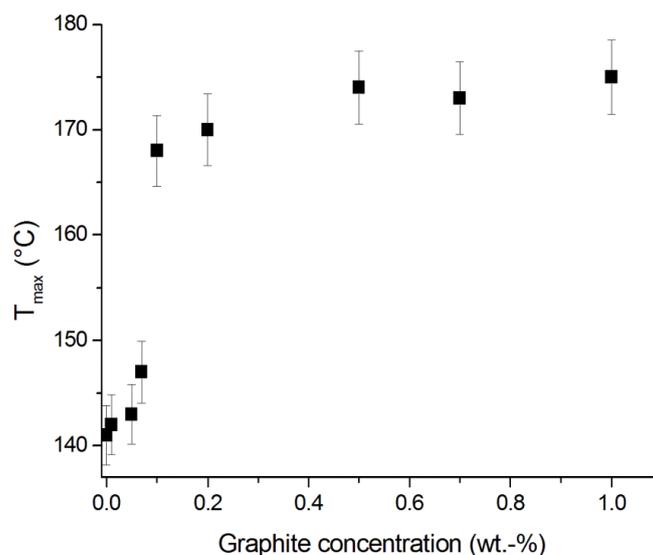


Figura VII.21. Andamento della T_{max} in funzione della concentrazione di grafite.

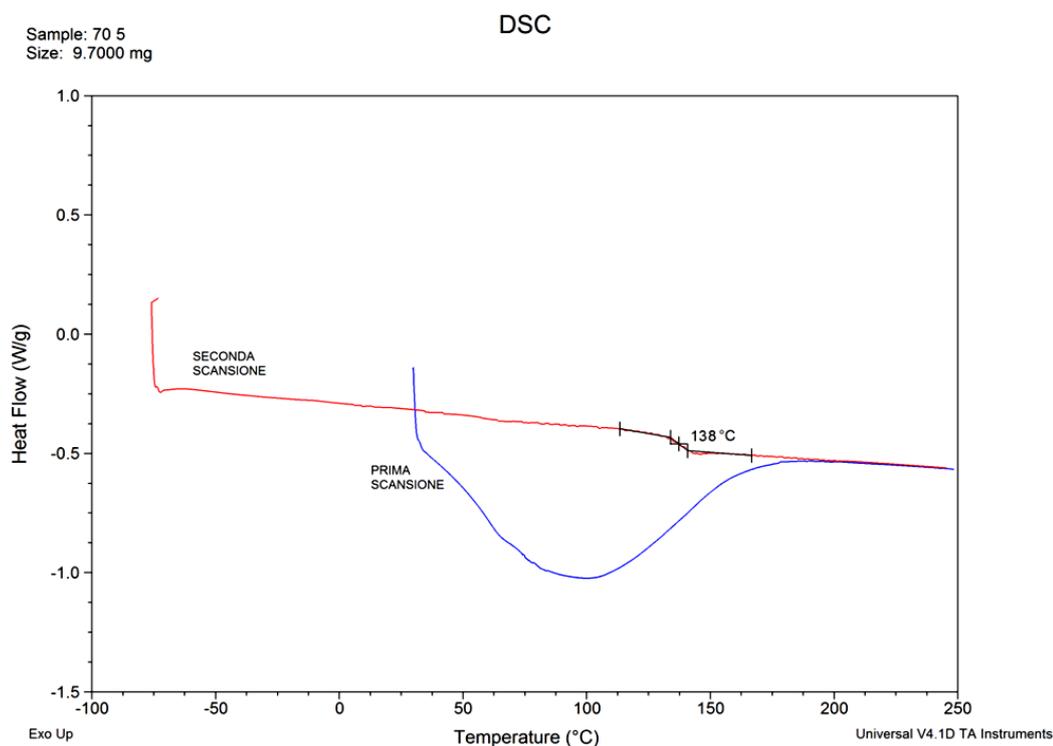


Figura VII.22. Esempio di tracciato DSC ottenuto per gli idrogel sintetizzati in questo lavoro. Il campione preso ad esempio è quello con lo 0.5 wt.-% di grafite.

La morfologia degli idrogel sintetizzati è stata studiata mediante microscopia SEM. In Figura VII.23 sono mostrate a titolo esemplificativo le immagini ottenute per il campione contenente lo 0.1 wt.-% di grafite, mentre in Figura VII.24 è mostrata la micrografia ottenuta per l'idrogel non caricato. Per tutti i campioni la struttura dell'idrogel appare spugnosa, con pori di diametro variabile tra 1 ed 8 μm , ed in molte micrografie si nota la presenza di fiocchi di grafite/grafene (cerchiati in Fig. VII.23); dalle immagini si può inoltre affermare che la presenza o meno della grafite e la sua concentrazione non influenzano in maniera apprezzabile la struttura porosa dell'idrogel.

Per avere un'idea più precisa sul grado di esfoliazione della grafite all'interno degli idrogel, sono state effettuate delle analisi TEM sui campioni. In Figura VII.25 sono mostrate due classi di oggetti tipicamente osservati per il campione contenente lo 0.1 wt.-% di grafite: aggregati piuttosto spessi (Fig. VII.25a) formati da un numero di strati superiore a 10 e dunque associabili a fiocchi di grafite, e aggregati generalmente costituiti da 3-4 strati (Fig. VII.25b), associabili a grafene *few-layer*. Risultati simili sono stati ottenuti anche per gli altri campioni.

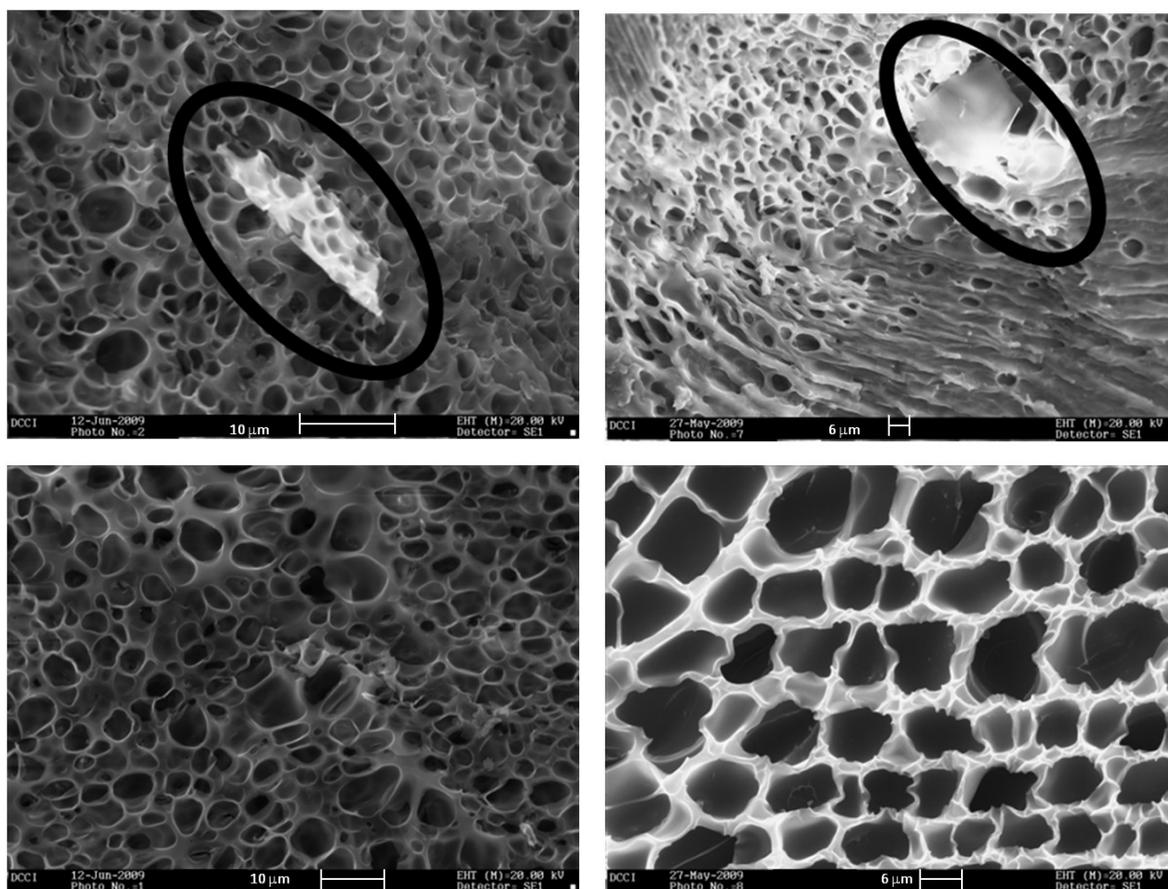


Figura VII.23. Micrografie SEM per il campione contenente lo 0.1 wt.-% di grafite.

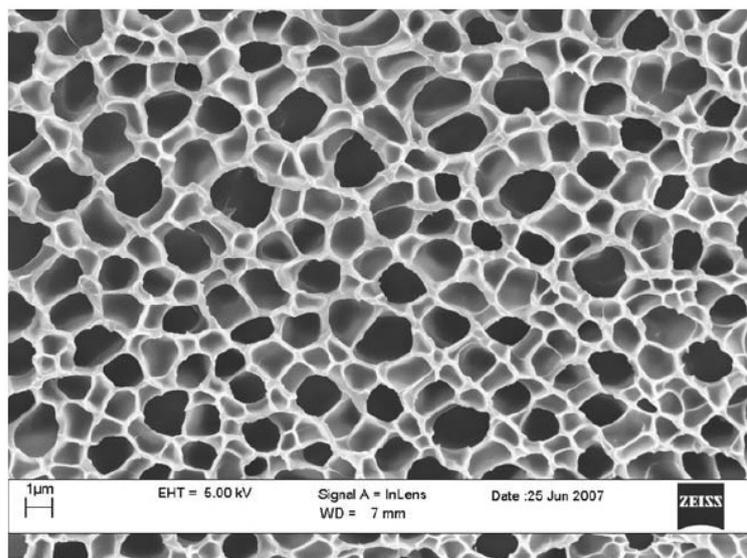


Figura VII.24. Micrografia SEM dell'idrogel senza grafite.

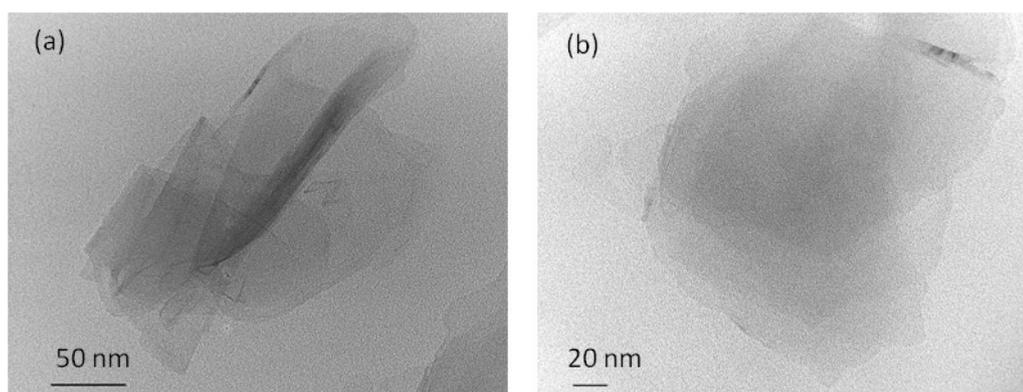


Figura VII.25. Micrografie TEM per un idrogel contenente lo 0.1 wt.-% di grafite. Aggregato formato da un numero elevato di strati, associabile a grafite (a) e *few-layer* grafene formato da 4 strati (b).

La grafite parzialmente esfoliata presente negli idrogel è stata inoltre caratterizzata mediante analisi Raman, eseguita sugli idrogel secchi. In Figura VII.26 è mostrato un tipico spettro ottenuto: sono presenti i due picchi caratteristici dei materiali grafiteici, il picco G a $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ed il picco 2D a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, e la forma asimmetrica di quest'ultimo è tipica di un grafene multistrato (superiore a 5)/grafite. In conclusione, considerando i risultati ottenuti con le analisi SEM, TEM e Raman effettuate sugli idrogel, si può affermare come all'interno della matrice polimerica siano presenti sia grafene *few-layer* (tra 3 e 10 strati) che grafite (> 10 strati).

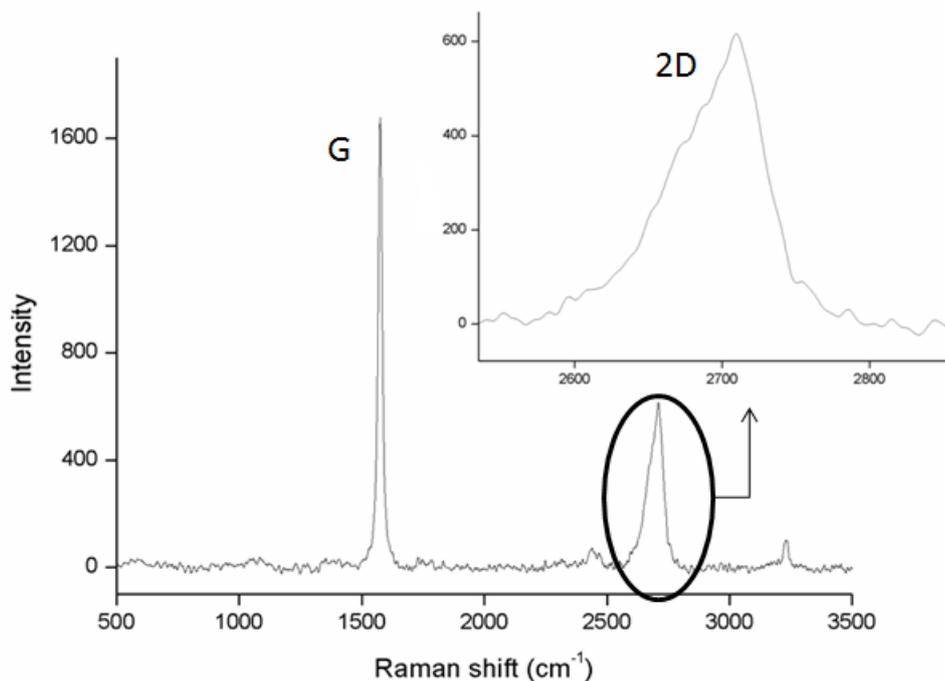


Figura VII.26. Spettro Raman del campione contenente lo 0.7 wt.-% di grafite.

La Figura VII.27 rappresenta l'andamento dei valori di SR % (vedi parte sperimentale) in funzione della temperatura, per tutti i campioni sintetizzati. I valori più elevati di rigonfiamento percentuale si ottengono, indipendentemente dalla temperatura considerata, per i campioni senza grafite, che dunque sembra provocare un peggioramento delle proprietà di rigonfiamento; tuttavia, considerando i campioni contenenti grafite parzialmente esfoliata, non si osserva una diminuzione dei valori di SR % all'aumentare della quantità della carica. Le maggiori differenze di rigonfiamento percentuale per i campioni contenenti grafite (da un minimo di 750 ad un massimo di 900 %) si notano a basse temperature (7 °C), mentre a T più elevate le varie curve sono molto vicine fra loro, indicando dunque che il grado di rigonfiamento è poco influenzato dalla quantità di grafite, come pure l'entità della risposta allo stimolo (misurabile come la differenza di SR % tra l'idrogel rigonfio e l'idrogel contratto). Per quanto riguarda la LCST (Fig. VII.28), i valori dei campioni contenenti grafite parzialmente esfoliata sono più bassi rispetto all'idrogel non caricato (28 °C), inoltre, la diminuzione maggiore (23-24 °C) si osserva per basse concentrazioni di carica (minori dello 0.1 wt.-%), mentre a concentrazioni più elevate la LCST si porta a valori più vicini a quelli dell'idrogel non caricato. (25-28 °C) Questi risultati dimostrano come la concentrazione di grafite influenzi le interazioni termodinamiche tra polimero, solvente e grafite stessa.

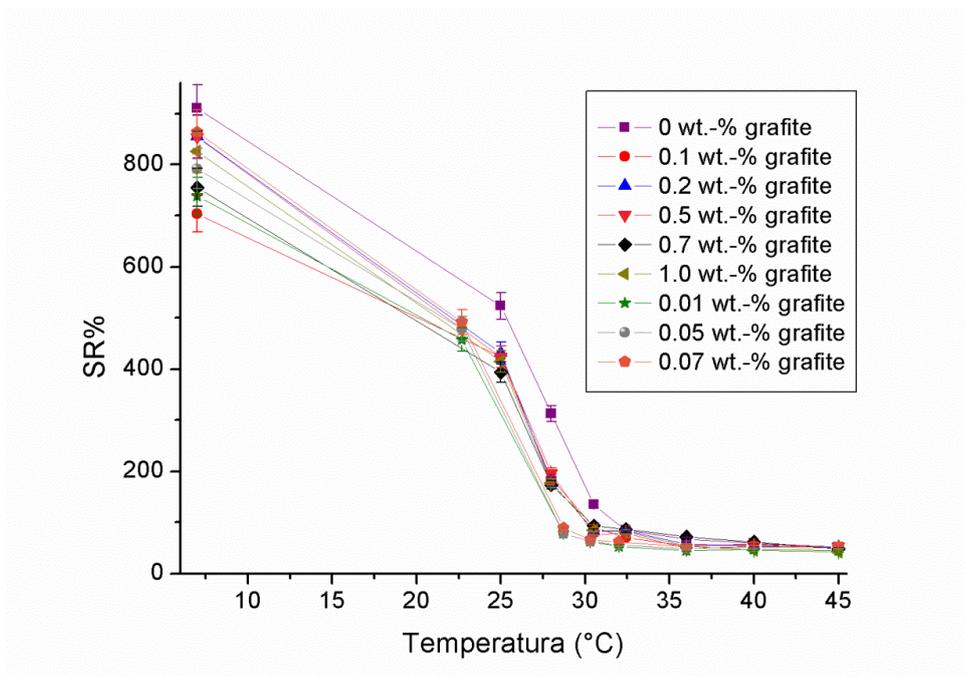


Figura VII.27. SR % in funzione della temperatura.

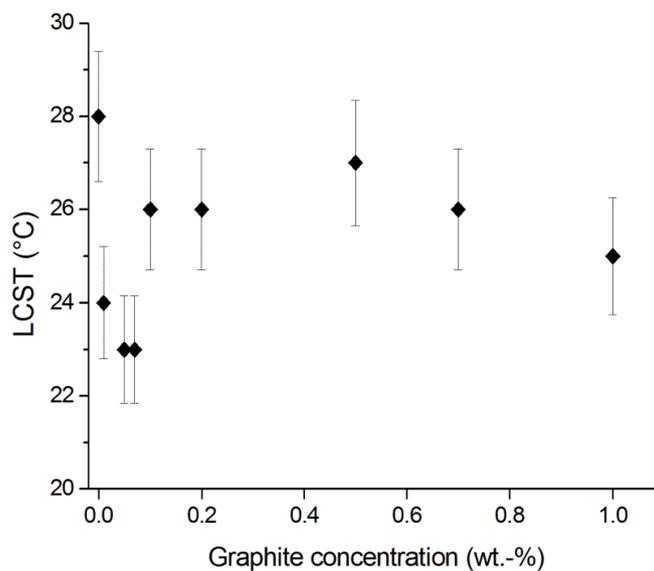


Figura VII.28. LCST in funzione della concentrazione di grafite.

In conclusione, per la prima volta sono stati ottenuti mediante FP idrogel di poli(NIPAAm) contenenti grafite parzialmente esfoliata e grafene. La quantità di carica influenza la temperatura massima del fronte, che tende ad aumentare in funzione della quantità di grafite, la quale aumenta la conducibilità termica del materiale.; in particolare si osserva un netto incremento di T_{max} quando la concentrazione di grafite supera lo 0.07 wt.-%. Anche la LCST è influenzata dalla presenza della grafite/grafene: tutti i campioni caricati hanno un valore di temperatura critica inferiore rispetto all'idrogel non caricato (28 °C); in dettaglio, la LCST minima (23 °C) viene raggiunta per più basse concentrazioni di grafite (0.01, 0.05, 0.07 wt.-%), mentre per concentrazioni a partire da 0.1 wt.-% essa aumenta e si porta intorno a 25-27 °C. Infine, si è osservato come sia la morfologia che le T_g non vengano influenzate dalla presenza della grafite/grafene nella matrice polimerica.

VII.5 SINTESI DI IDROGEL NANOCOMPOSITI DI POLI(N-ISOPROPILACRILAMMIDE) CONTENENTI GRAFENE, OTTENUTI ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA POLIMERIZZAZIONE FRONTALE

In questo lavoro sono stati sintetizzati per la prima volta degli idrogel nanocompositi di poli(NIPAAm) a risposta di stimolo termico, contenenti grafene come nanocarica. Esso è stato prodotto mediante un metodo estremamente semplice ed efficace basato sulla sonicazione della grafite in NMP, e la dispersione così ottenuta è stata direttamente utilizzata per la sintesi dell'idrogel nanocomposito, in quanto l'NMP agisce sia da mezzo disperdente del grafene che da mezzo solvente per la NIPAAm. Sono state effettuate delle prove preliminari di polimerizzazione classica ed FP per valutare l'efficacia di questa tecnica come alternativa alla sintesi degli idrogel nanocompositi. I polimeri, contenenti diverse quantità di grafene, sono stati quindi sintetizzati per FP e sono state valutate la morfologia, le proprietà meccaniche, termiche e di rigonfiamento in funzione della concentrazione di grafene.

Il grafene prodotto per sonicazione della grafite in NMP è stato sottoposto ad analisi TEM e Raman per confermare l'ottenimento del materiale prima della preparazione dei relativi nanocompositi. In Figura VII.29 è mostrato un esempio di micrografia TEM in cui si possono chiaramente distinguere i fiocchi di grafene, con dimensioni medie di qualche μm , alcuni dei quali parzialmente sovrapposti. È importante sottolineare che in tutte le immagini acquisite non sono stati trovati aggregati di grafite, indicando così che il materiale ottenuto è completamente esfoliato.

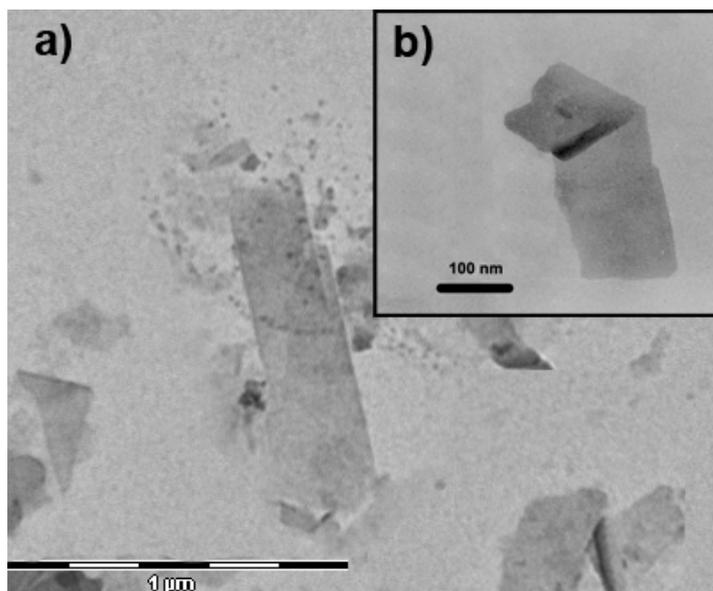


Figura VII.29. Immagini TEM che mostrano alcuni fiocchi di grafene (a) ed ingrandimento di due fiocchi parzialmente sovrapposti (b).

Anche la spettroscopia Raman ha confermato l'essfoliazione della grafite. Lo spettro del grafene ottenuto da NMP, confrontato con quello della grafite iniziale è mostrato in Figura VII.30. La presenza del nanomateriale è chiaramente riscontrabile confrontando la banda 2D: nella grafite essa è asimmetrica e formata da due componenti principali, con un massimo a 2713 cm^{-1} , nel grafene il picco è simmetrico con un massimo a 2697 cm^{-1} ed una forma associabile ad un numero di strati compreso tra 2 e 5. Come già notato per il grafene ottenuto negli altri lavori, il picco D del disordine aumenta passando da grafite a grafene, perché il processo di sonicazione induce un maggiore disordine strutturale legato all'elevata presenza di bordi rispetto al *bulk* interno.

La concentrazione ottenuta, pari a 2.21 mg/ml è la più elevata mai ottenuta per dispersioni di grafene in questo solvente, che oltretutto è uno dei più utilizzati per disperdere il grafene. In letteratura la concentrazione più elevata è riportata da Khan *et al.*⁶ (1.2 mg/ml). La principale differenza rispetto al metodo da essi applicato consiste nella maggiore concentrazione di grafite iniziale: 51 mg/ml contro 3.3 mg/ml .

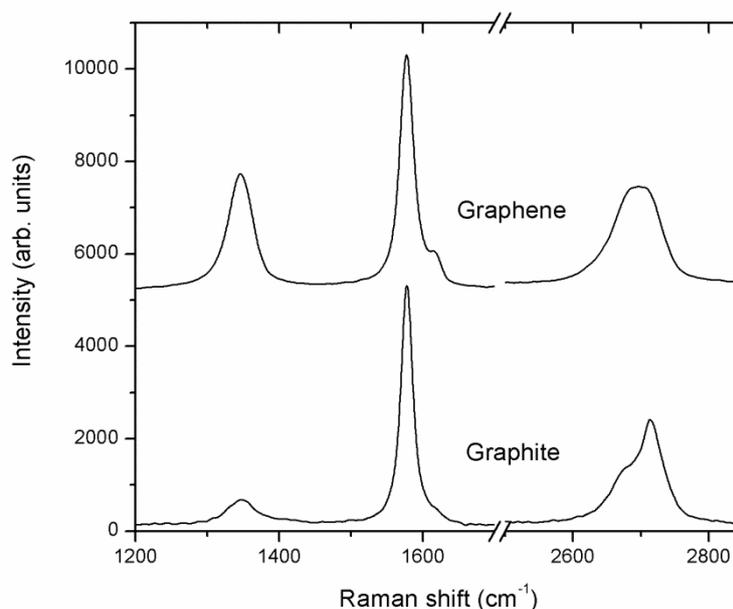


Figura VII.30. Spettri Raman della grafite e del grafene ottenuto per sonicazione della grafite in NMP.

Per valutare eventuali differenze tra i campioni FP e quelli sintetizzati con la tecnica classica, sono state svolte alcune prove preliminari di polimerizzazione e sono stati confrontati i nanocompositi ottenuti. Come visibile dalla Figura VII.31, gli idrogel ottenuti con le due tecniche sono molto differenti: nel campione ottenuto con la tecnica classica sono chiaramente visibili degli aggregati di grafite, mentre il campione FP appare perfettamente omogeneo; questo sta a significare che il grafene è stabile nella miscela monomerica ma non nel polimero che si forma, per cui tende a riaggregarsi. Grazie alla velocità della tecnica, nella FP il grafene non fa in tempo a riaggregarsi, ma rimane congelato in uno stato metastabile, termodinamicamente sfavorito. Questo risultato è analogo a quello ottenuto da Pojman *et al.*,²⁰ i quali hanno disperso un sale, non solubile nel polimero ma solo nel monomero, la cui separazione di fase, seppure termodinamicamente favorita, non avviene grazie alla velocità della FP. In altre parole, gli idrogel nanocompositi con queste formulazioni possono essere sintetizzati solo con tecniche di polimerizzazione molto veloci come la FP. In Tabella VII.5 sono elencate le quantità di grafene dei campioni sintetizzati, con i relativi parametri FP. Sia le velocità del fronte che le temperature massime non variano in modo significativo all'aumentare della quantità di grafene, ed i valori medi si attestano su 158 ± 4 °C e 0.80 ± 0.05 cm/min per T_{max} e V_f rispettivamente.

Gli spettri Raman sono stati registrati anche sugli idrogel nanocompositi, in modo da avere un'ulteriore conferma della non riaggregazione del grafene durante la polimerizzazione frontale. In Figura VII.32 vengono mostrati, a titolo esemplificativo, gli spettri dell'idrogel non caricato e di quello contenente la

maggiore quantità di grafene (0.13 wt.-% rispetto alla NIPAAm), normalizzati in base al picco della poli(NIPAAm) a 1455 cm^{-1} . Per l'idrogel nanocomposito sono chiaramente distinguibili il picco G a $\sim 1579\text{ cm}^{-1}$, il picco 2D a $\sim 2716\text{ cm}^{-1}$ ed il picco D a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, caratteristici del grafene. Il picco G presenta una spalla a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ principalmente dovuta al *bending mode* dell'acqua. La forma del picco 2D può essere associata a grafene costituito da 5 strati.

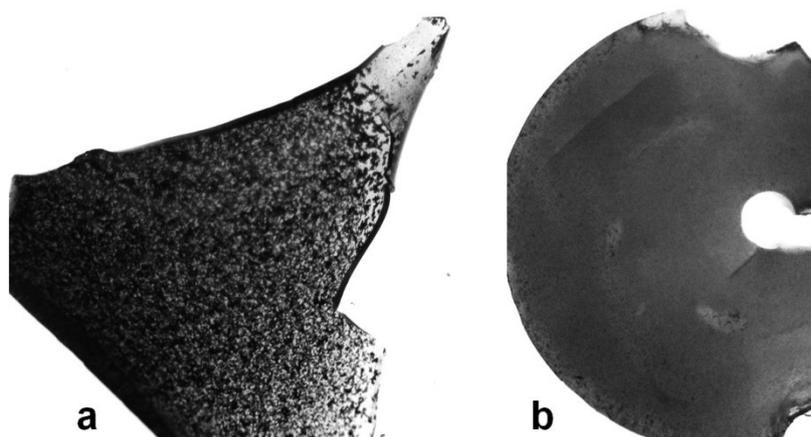


Figura VII.31. Fotografie di due idrogel ottenuti a partire dalla stessa miscela monomerica (0.13 wt.-% di grafene). Campione ottenuto per polimerizzazione classica (a) e per FP (b).

Tabella VII.5. Concentrazioni di grafene in NMP e NIPAAm per i campioni sintetizzati e relativi valori di T_{max} e V_f .

Concentrazione di grafene in NMP (g/L)	Concentrazione di grafene		T_{max} (°C)	V_f (cm/min)
	in NIPAAm (wt.-%)			
0	0		157	0.85
0.017	0.0010		161	0.85
0.041	0.0020		158	0.80
0.055	0.0030		157	0.75
0.075	0.0050		158	0.80
0.11	0.0070		154	0.75
0.22	0.010		154	0.75
0.28	0.020		162	0.85
1.10	0.070		154	-
2.21	0.13		157	-

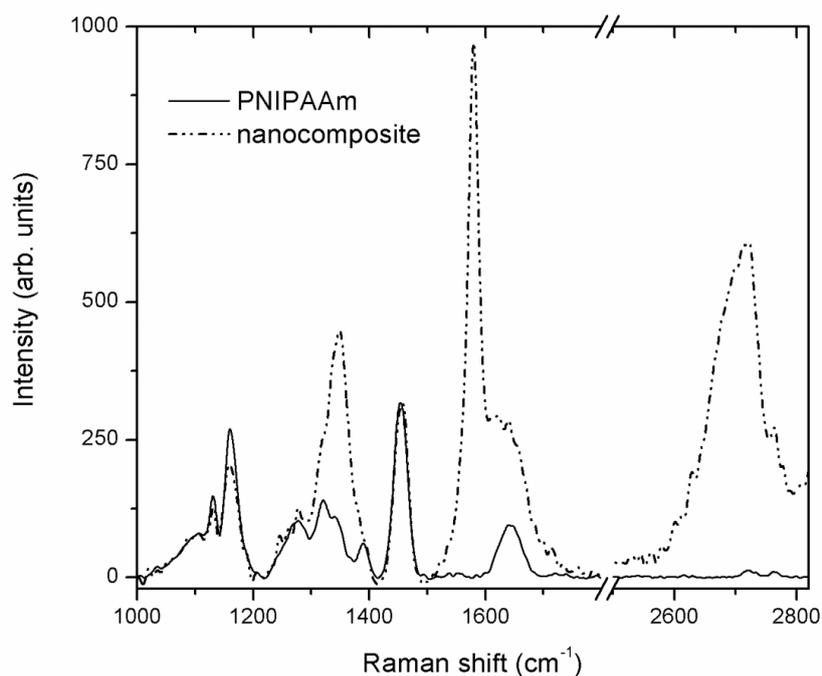


Figura VII.32. Spettri Raman della poli(NIPAAm) non caricata e del nanocomposito contenente lo 0.13 wt.-% di grafene rispetto alla NIPAAm.

L'analisi morfologica sui polimeri è stata svolta sia con il SEM ad alto vuoto che con quello ambientale (E-SEM). Nel primo caso si ottengono delle immagini tipiche delle strutture spugnose degli idrogel (Fig VII.33a) con pori di dimensioni micrometriche tutti più o meno della stessa grandezza. Non sono invece visibili le particelle di grafene, poiché il processo di metallazione necessario per la preparazione del campione ne impedisce la visualizzazione. Col microscopio SEM ambientale si ottengono delle immagini complementari, in cui si possono osservare le particelle di grafene di dimensioni submicrometriche omogeneamente distribuite all'interno dell'idrogel (Fig. VII.33b), mentre la struttura porosa, a causa delle condizioni di alta pressione, collassa. Complessivamente, dalle immagini ottenute, è risultato che la struttura porosa degli idrogel non viene influenzata significativamente dalla presenza del grafene.

In Figura VII.34 sono riportate le curve di SR % in funzione della temperatura. Per rendere il grafico più leggibile, sono riportati i dati relativi solo ad alcuni campioni selezionati, che coprono tutto l'intervallo di concentrazione di grafene investigato (0-0.13 wt-%). Le proprietà di rigonfiamento degli idrogel vengono influenzate soprattutto a basse temperature (5-6 °C): si osserva una netta variazione di rigonfiamento tra il campione non caricato e quelli con il grafene, infatti l'SR % quasi raddoppia passando da 837 % a valori superiori a 1580 %. Considerando invece i campioni con grafene, si osserva

un aumento del rigonfiamento al crescere della quantità di *nanofiller*, fino ad un valore di 1834 % per il campione contenente lo 0.13 wt.-% di grafene. Queste differenze di SR % scompaiono quando la temperatura aumenta e ci si avvicina alla LCST, dopo la quale tutte le curve sono sovrapposte, poiché i campioni si trovano nello stato idrofobico contratto. La differenza di rigonfiamento dei campioni dipendente dalla quantità di grafene potrebbe essere dovuta al fatto che la presenza della nanocarica ostacola la reattività dei punti di reticolazione, dando origine a idrogel meno reticolati e dunque capaci di assorbire un maggiore quantità di acqua. E' infine importante sottolineare come la concentrazione di grafene non influenzi la LCST, che rimane costante a 27-28 °C per tutti i campioni.

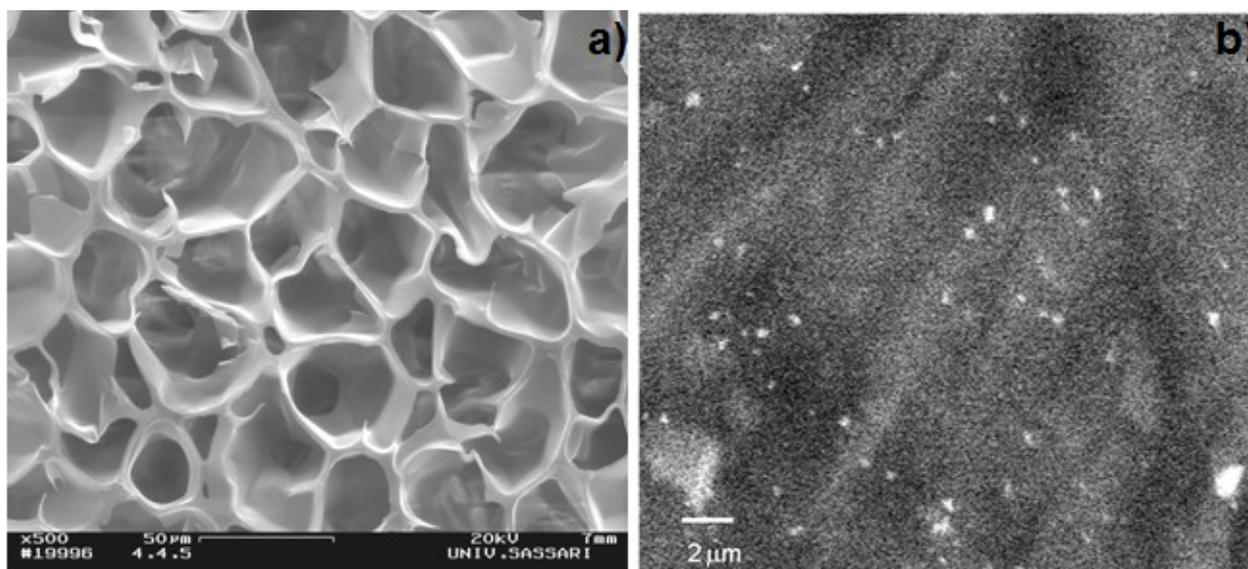


Figura VII.33. Micrografie SEM (a) e E-SEM (b) del campione contenente lo 0.02 wt.-% di grafene rispetto alla NIPAAm.

Per quanto riguarda le analisi reologiche, in Figura VII.35 è riportato l'andamento del modulo conservativo (G') in funzione della frequenza per alcuni degli idrogel sintetizzati. Prima di tutto si può notare come per il campione non caricato la curva del modulo abbia un valore di *plateau*, tipicamente presente per materiali reticolati.²¹ Quando il grafene viene incorporato nella matrice polimerica, il *plateau* tende a scomparire, indicando un comportamento più simile a quello dei materiali termoplastici piuttosto che a quello dei materiali termoindurenti. Tuttavia, il comportamento viscoelastico dell'idrogel maggiormente caricato cambia ancora e diventa simile a quello dell'idrogel senza grafene, con la presenza del *plateau*. Per quanto riguarda i valori di G' , si può notare come per i campioni con piccole quantità di grafene (0.003 e 0.010 wt.-%) il modulo sia maggiore rispetto all'idrogel non caricato, ed aumenti all'aumentare della quantità di nanocarica, come accade solitamente per i materiali nanocompositi. Incrementando ulteriormente la concentrazione di grafene

si ottiene sorprendentemente un effetto opposto: il modulo conservativo diminuisce notevolmente, assumendo valori inferiori anche rispetto all'idrogel senza grafene; questo è una prima indicazione dell'effetto lubrificante dei fogli di grafene.

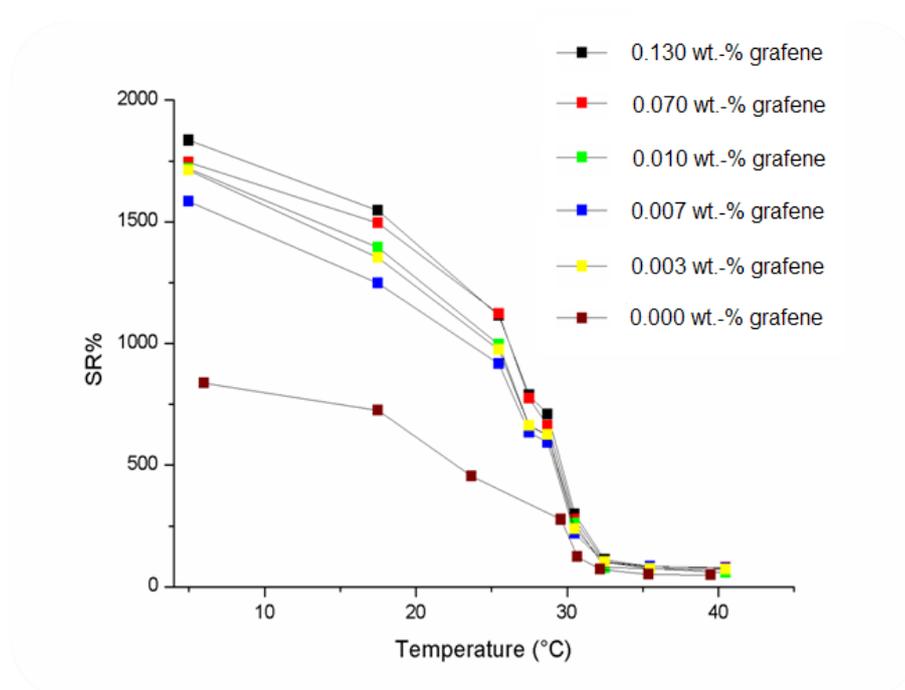


Figura VII.34. SR % in funzione della temperatura per alcuni dei campioni sintetizzati.

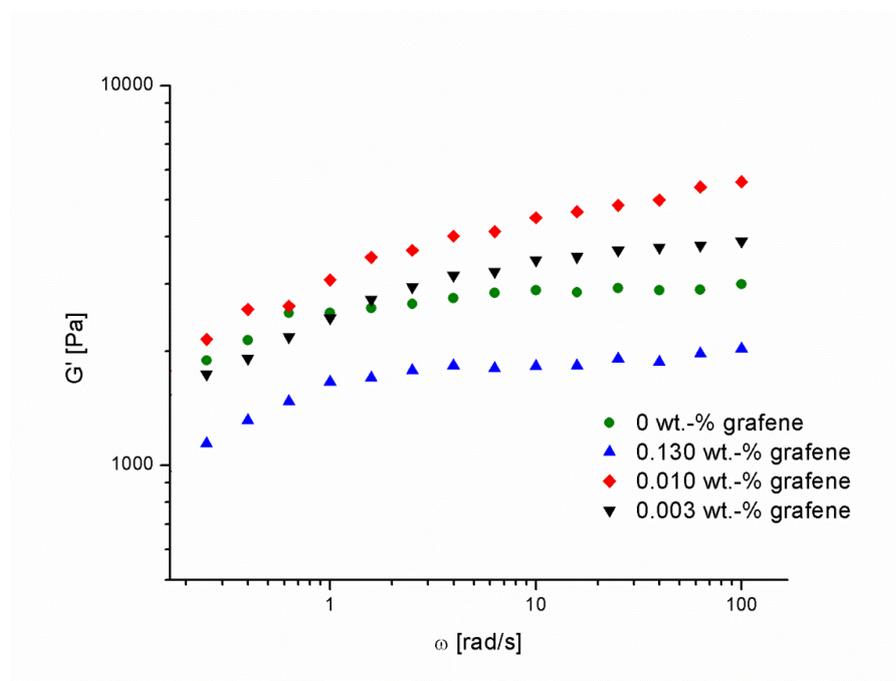


Figura VII.35. Modulo G' in funzione della frequenza per alcuni degli idrogel sintetizzati.

In Figura VII.36 sono riportati gli andamenti dei valori di viscosità complessa (η^*) in funzione della frequenza per gli stessi campioni. Questi grafici confermano sostanzialmente i risultati ottenuti per i valori di G' : η^* tende ad aumentare rispetto al campione non caricato per basse concentrazioni di grafene, mentre a concentrazioni maggiori la nanocarica ha un effetto lubrificante probabilmente dovuto allo scorrimento tra le lamelle, che determina una diminuzione della viscosità. Dalle curve di η^* sono stati inoltre estrapolati i valori dei parametri viscoelastici degli idrogel: la pendenza delle curve (ottenute per interpolazione) fornisce indicazioni sul comportamento non newtoniano dei materiali, mentre l'intercetta sull'asse delle Y rappresenta la resistenza al flusso. I valori ottenuti sono elencati in Tabella VII.6, e confermano ulteriormente i risultati ottenuti in precedenza; il dato più interessante riguarda il campione maggiormente caricato (0.13 wt.-% di grafene): esso mostra lo stesso comportamento viscoelastico dell'idrogel non caricato, ma possiede un valore di fluidità molto maggiore, ed entrambi questi risultati sono dovuti alla presenza del grafene, ed in particolare allo scorrimento tra le lamelle.

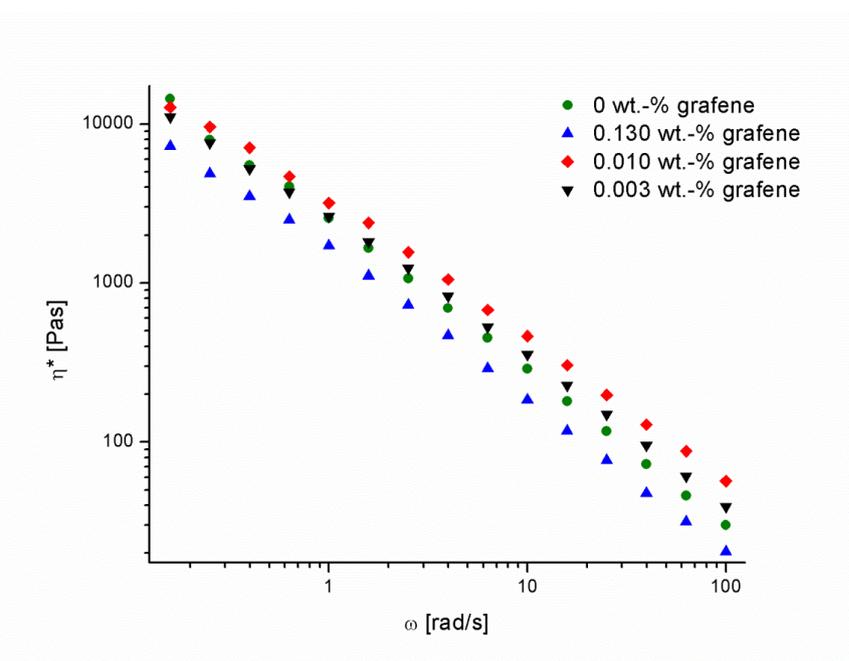


Figura VII.36. Viscosità complessa in funzione della frequenza per alcuni degli idrogel sintetizzati.

Tabella VII.6. Parametri viscoelastici per alcuni degli idrogel sintetizzati.

Concentrazione di grafene in NIPAAm (wt.-%)	Pendenza	Comportamento Non-Newtoniano	Intercetta	Fluidità del sistema* (%)
0	-0.948	pseudoplastico	2467	
0.003	-0.875	meno pseudoplastico	2492	-1
0.010	-0.853	meno pseudoplastico	3145	-28
0.130	-0.925	pseudoplastico	1538	+38

* calcolata rispetto al campione non caricato.

Infine, per quanto riguarda la caratterizzazione termica al DSC, tutti i campioni hanno mostrato una conversione superiore al 99 %, e le T_g non vengono influenzate dalla quantità di grafene, ma hanno un valore costante di circa 139 °C.

In conclusione, in questo lavoro è stato sintetizzato per la prima volta un idrogel contenente grafene. L'ottenimento del nanocomposito è stato possibile grazie all'utilizzo della tecnica FP, che permette una rapida conversione del monomero in polimero, mentre con la tecnica classica il grafene tende riaggregarsi. La nanocarica è stata ottenuta per semplice sonicazione della grafite in NMP e la concentrazione raggiunta è la più elevata mai ottenuta per dispersioni di grafene in questo solvente, che tra l'altro è tra i più utilizzati tra i relativi mezzi disperdenti. La presenza della nanocarica influenza fortemente il rigonfiamento degli idrogel di poli(NIPAAm): anche le più piccole concentrazioni di grafene determinano un netto incremento di SR %, che aumenta all'aumentare della quantità di grafene stesso. La LCST invece non viene influenzata dalla presenza della nanocarica, e rimane costante a 28 °C. Inoltre, i nanocompositi mostrano un particolare comportamento reologico: il modulo G' e la viscosità complessa aumentano all'aumentare della concentrazione di grafene fino ad un valore limite di 0.01 wt.-%, oltre tale concentrazione esso non ha più un effetto di rinforzo, ma determina invece un netto decremento di questi parametri, in quanto agisce da lubrificante, a causa dello scorrimento delle lamelle le une sulle altre.

VII.6 OTTENIMENTO DI GRAFENE AD ELEVATA CONCENTRAZIONE PER SUA DISPERSIONE IN UN ACRILATO, E SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL NANOCOMPOSITO RISULTANTE

In questo lavoro è stato ottenuto grafene ad elevata concentrazione per sonicazione della grafite in un monomero acrilico, e la dispersione risultante è stata utilizzata direttamente per la sintesi del polimero. Il monomero utilizzato è il TEGDA, il quale è stato scelto dopo una serie preliminare di prove di esfoliazione della grafite in monomeri acrilici con diverse funzionalità, in quanto si è dimostrato il più efficace mezzo disperdente. I nanocompositi ottenuti sono stati analizzati dal punto di vista morfologico e delle proprietà termiche e meccaniche in modo da valutare l'influenza del grafene sulle caratteristiche dei polimeri.

La concentrazione di grafene ottenuto per esfoliazione della grafite in TEGDA (9.45 mg/ml) è di gran lunga la più elevata mai ottenuta per dispersioni di grafene in solventi, tensioattivi, stabilizzanti. Il metodo, adottato anche nei lavori precedenti, è caratterizzato dall'estrema semplicità (è richiesta solo la sonicazione e la successiva centrifuga) e non prevede nessuna modificazione chimica, in particolare non si deve passare per l'ossido di grafite. L'altro grande aspetto innovativo di questo lavoro è rappresentato dal fatto che per la prima volta si è ottenuto il grafene per esfoliazione in un monomero acrilico, che perciò può essere direttamente polimerizzato per ottenere il nanocomposito. Fino ad ora infatti l'ottenimento dei nanocompositi grafenici si è basato sull'utilizzo di grafene modificato chimicamente (ossido di grafene, ossido di grafene ridotto, *nanoplatlets* di grafene ecc.) e di processi complessi che utilizzano solventi che devono essere poi rimossi, oppure processi di intercalazione nel polimero fuso.

Nella Figura VII.37 viene mostrato l'effetto Tyndall della dispersione grafene/TEGDA: la diffusione della luce laser, che si manifesta con la visualizzazione del raggio rosso che la attraversa, fornisce una prima indicazione della natura nanometrica delle particelle di grafene.

Gli spettri Raman del grafene così ottenuto (Fig. VII.38) mostrano i segnali caratteristici del materiale, con il picco G a 1574 cm^{-1} , il picco D a 1350 cm^{-1} ed il picco 2D a 2703 cm^{-1} ; la forma e la posizione di quest'ultimo suggeriscono la presenza di grafene *few-layer* (2-5 strati).

La presenza del grafene è stata confermata anche dalle immagini al microscopio elettronico a trasmissione (Fig. VII.39), ottenute sulla dispersione diluita 1:40: le micrografie evidenziano la presenza di grafene *few-layer* e anche di alcuni *nanoribbon*; è importante sottolineare che questo rappresenta il primo caso di ottenimento di GNR direttamente per sonicazione della grafite, e per lo più in un

monomero quale mezzo disperdente. Infatti, questi nanomateriali sono solitamente ottenuti con tecniche piuttosto complesse (vedi cap.I).

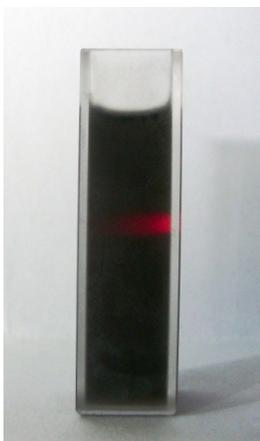


Figura VII.37. Effetto Tyndall nella dispersione grafene/TEGDA diluita 1:20.

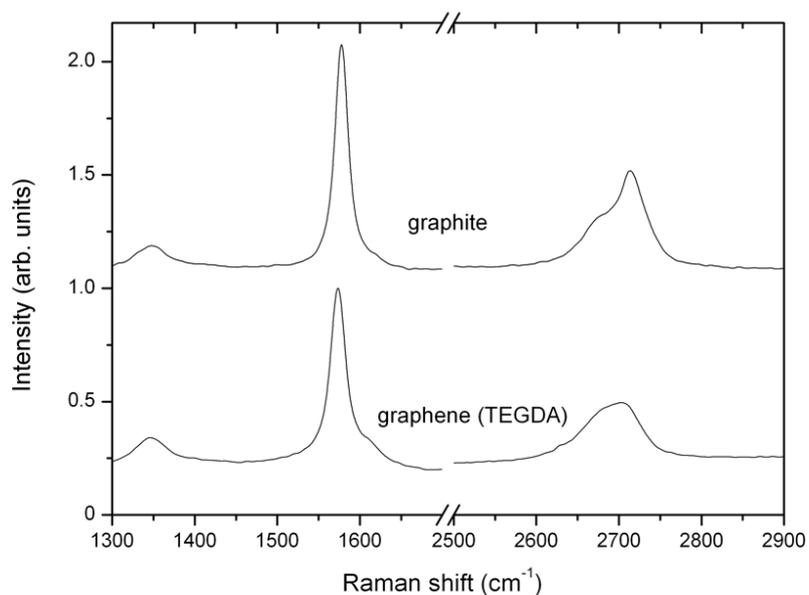


Figura VII.38. Spettri Raman della grafite e del grafene ottenuto per sonicazione della grafite in TEGDA.

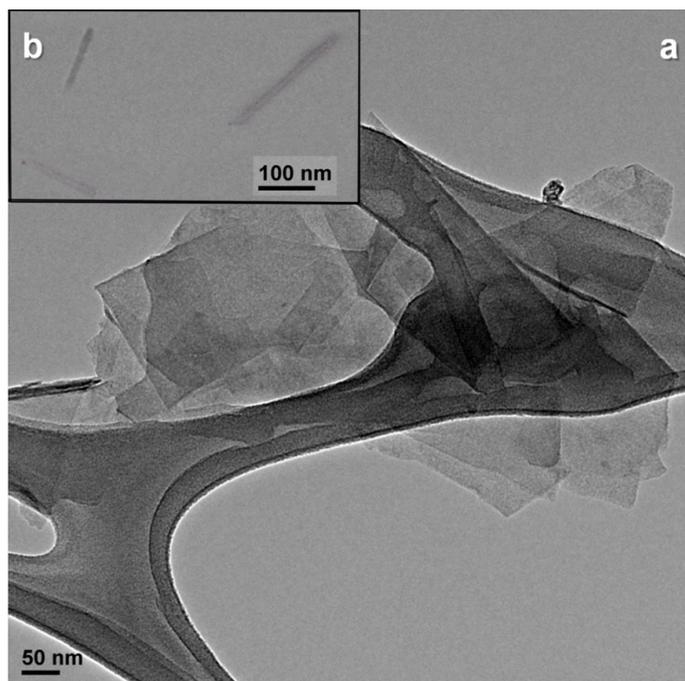


Figura VII.39. Micrografia TEM del grafene ottenuto per dispersione in TEGDA. Si nota chiaramente la presenza di grafene *few-layer* e, nel riquadro b, di alcuni *nanoribbon*.

I nanocompositi di poli(TEGDA) sono stati preparati variando la concentrazione di grafene, attraverso diluizione della dispersione madre e calcolo della concentrazione per via UV; sono stati preparati campioni con 5 diverse concentrazioni: 0, 0.12, 0.43, 4.67 e 9.45 mg/ml di grafene.

La non riagggregazione del grafene durante il processo di polimerizzazione è stata verificata mediante spettroscopia Raman: in Figura VII.40 sono confrontati gli spettri del polimero non caricato e del poli(TEGDA) contenente grafene, normalizzati al picco a 1730 cm^{-1} . Le differenze tra i due spettri sono dovute alle bande del grafene, in particolare il picco G a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ed il picco D a 1350 cm^{-1} parzialmente sovrapposto al segnale del poli(TEGDA); nello spettro è anche visibile il picco D' (anche esso legato al disordine del materiale) a 1630 cm^{-1} , probabilmente perché l'interazione del nanomateriale con il polimero provoca uno spostamento delle bande D e D' che risultano maggiormente separate rispetto al grafene disperso nel monomero. Infine, per quanto riguarda il picco 2D, questo appare come una spalla del picco del poli(TEGDA) a $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$, che tra l'altro è molto intenso. Nonostante questo, la larghezza e l'assenza di ulteriori spalle del picco 2D sono riconducibili alla presenza del grafene, in quanto il picco della grafite dovrebbe risultare più stretto e più intenso.

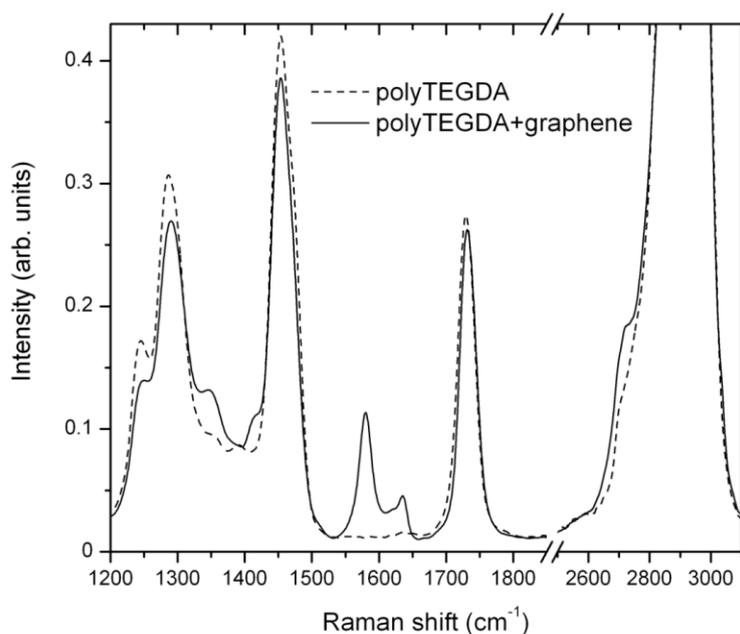


Figura VII.40. Spettri Raman del poli(TEGDA) non caricato e del poli(TEGDA) contenente 4.67 mg/ml di grafene.

La morfologia superficiale dei campioni è stata investigata mediante analisi SEM. Come mostrato in Figura VII.41, la differenza tra il polimero non caricato ed il nanocomposito è notevole: nel primo caso la superficie del materiale appare perfettamente liscia, mentre nel secondo caso la superficie è rugosa a causa della forte interazione tra la nanocarica ed il polimero, e si possono individuare i fiocchi di grafene omogeneamente dispersi nel materiale. Si sottolinea inoltre che per tutti i campioni sintetizzati, indipendentemente dalla concentrazione del grafene nel poliacrilato, la nanocarica è distribuita omogeneamente nel materiale, anche nel campione a più elevata concentrazione.

Nella Tabella VII.7 sono elencati i valori di T_g ricavati dalle analisi DSC e DMTA, insieme ai valori di modulo E' . Per quanto riguarda le temperature di transizione vetrosa, queste sono fortemente influenzate dalla presenza del grafene: la T_g aumenta gradualmente passando da 1 °C per il poli(TEGDA) senza nanocarica fino a 27 °C per il campione con 4.67 mg/ml di grafene. Questo effetto, tipico dell'interazione tra nanocarica e matrice polimerica, è dovuto all'impedimento esercitato dalle lamelle del grafene che riduce la mobilità dei segmenti delle catene polimeriche. Inoltre, l'andamento riscontrato dimostra come le interazioni tra le catene polimeriche ed il grafene siano molto forti anche per concentrazioni di *nanofiller* molto piccole: la T_g aumenta di ben 10 °C nel nanocomposito contenente la più bassa concentrazione di grafene (0.12 mg/ml). Per contro, la presenza di un'elevata quantità di grafene (9.45 mg/ml), determina una drastica diminuzione del valore di T_g , che diventa

simile a quello del polimero non caricato; questo risultato può essere attribuito allo scorrimento tra le lamelle, che diventa più probabile ad elevata concentrazione, e che determina un effetto lubrificante del materiale, il quale induce una maggiore mobilità dei segmenti polimerici e dunque una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa. L'effetto lubrificante del grafene ad elevata concentrazione è stato tra l'altro già riscontrato nel lavoro precedente riguardante gli idrogel nanocompositi di poli(NIPAAm).

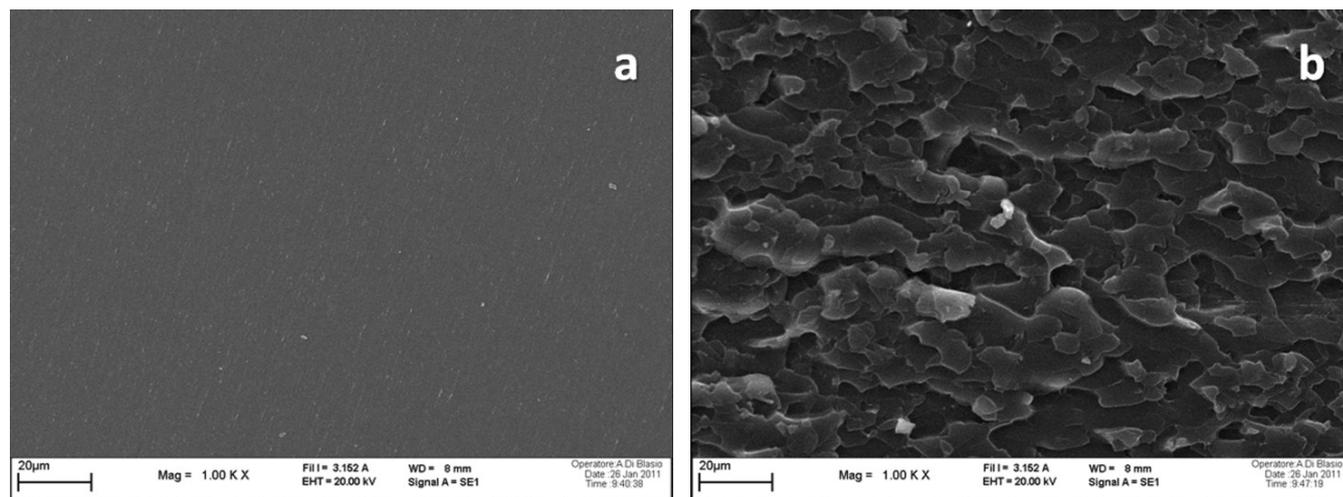


Figura VII.41. Micrografie SEM del campione di poli(TEGDA) non caricato (a) e di un nanocomposito con grafene (concentrazione 4.67 mg/ml) (b).

Tabella VII.7. Valori di T_g ed E' per i nanocompositi sintetizzati.

Campione	T_g (DSC) (°C)	T_g (DMTA) (°C)	E' (-50 °C) (MPa)	E' (100 °C) (MPa)
Poli(TEGDA)	1.2	4.9	1639	11.4
Poli(TEGDA) + grafene (0.12 mg/mL)	10.7	13.8	1860	16.0
Poli(TEGDA) + grafene (0.43 mg/mL)	15.2	31.2	2370	26.3
Poli(TEGDA) + grafene (4.67 mg/mL)	26.9	48.7	2960	39.0
Poli(TEGDA) + grafene (9.45 mg/mL)	2.8	7.8	1715	13.3

Questo comportamento è confermato anche dall'andamento dei valori di E' ottenuti dalle analisi DMTA. Si osserva infatti un sostanziale incremento del modulo conservativo all'aumentare della concentrazione di grafene, sia nello stato vetroso ($T = -50$ °C), che nel *plateau* gommoso ($T = 100$ °C), dove l'influenza del grafene sul comportamento meccanico del polimero diventa più evidente (Tab. VII.7 e Fig. VII.42). Ancora una volta, l'unica eccezione a questo andamento si osserva per il campione contenente la più alta concentrazione di grafene, per il quale i valori di modulo E' sono simili a quelli del poli(TEGDA).

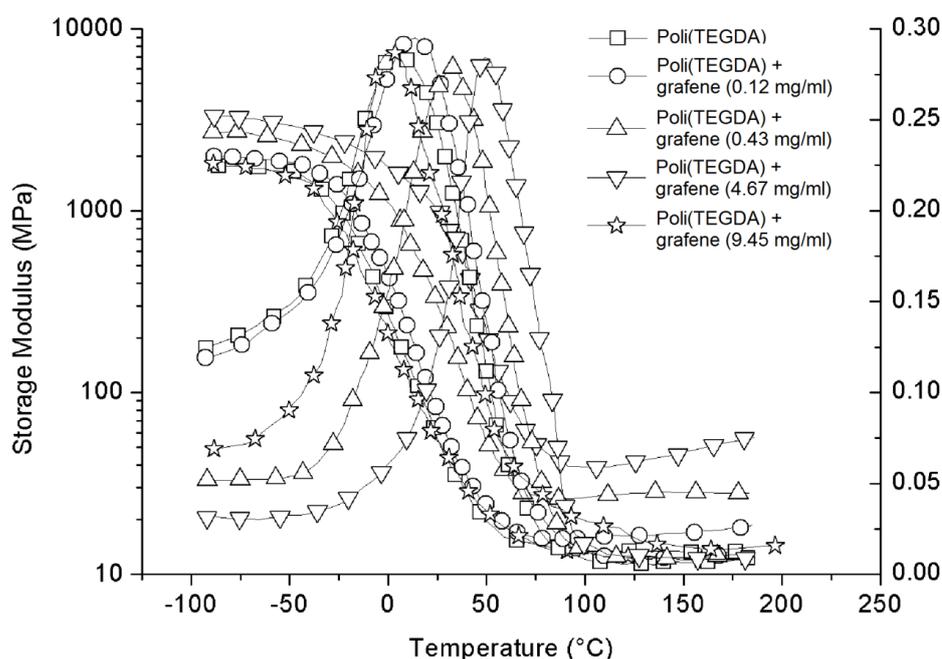


Figura VII.42. Tracciati DMTA e derivata prima per i campioni del poli(TEGDA) e dei nanocompositi con grafene.

Le proprietà meccaniche dei nanocompositi sono state anche studiate mediante test di flessione a tre punti, così da avere ulteriori indicazioni sulle interazioni polimero-nanocarica e valutarne gli effetti sulla robustezza del materiale. Come mostrato in Tabella VII.8, si osserva un notevole incremento del modulo a flessione quando il grafene viene aggiunto all'interno della matrice polimerica: via via che la concentrazione di nanocarica aumenta tale effetto è più evidente, e viene raggiunto un valore massimo, che è quasi il triplo del modulo posseduto dal campione non caricato, per concentrazioni di grafene di 4.67 mg/ml. Anche in questo caso, l'aumento ulteriore della concentrazione provoca un forte decremento delle proprietà meccaniche, come già osservato per i valori di T_g . Un andamento del tutto simile si osserva anche per i valori di σ_{max} .

Tabella VII.8. Modulo a flessione e σ_{max} per i campioni sintetizzati.

Concentrazione di grafene in TEGDA (mg/mL)	Modulo a flessione (MPa)	σ_{max} (MPa)
0	58.7 ± 3.1	6.4 ± 2.6
0.12	51.2 ± 5.3	6.6 ± 3.1
0.43	80.6 ± 6.5	9.1 ± 2.7
4.67	170.5 ± 8.4	15.2 ± 1.9
9.45	56.9 ± 6.1	6.2 ± 2.7

Infine, in Tabella VII.9 sono elencati i dati ottenuti dall'analisi TGA eseguita in aria, dove T_5 , T_{10} e T_{50} rappresentano le temperature alle quali si osservano perdite di peso pari a 5, 10 e 50 % del peso iniziale, rispettivamente. I dati ottenuti dimostrano come la stabilità termica dei polimeri sintetizzati non sia influenzata dalla presenza del grafene e dalla sua concentrazione.

Tabella VII.9. Dati TGA per i nanocompositi sintetizzati.

Concentrazione di grafene in TEGDA (mg/mL)	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	residuo a 800°C (%)
0	345	375	419	1.7
0.12	356	380	416	0.5
0.43	354	378	414	0.8
4.67	351	376	418	1.1
9.45	348	372	416	1.2

In conclusione, in questo lavoro è stata raggiunta la concentrazione di grafene più elevata mai ottenuta in qualsiasi mezzo e con qualsiasi metodo, con un processo molto semplice che parte dalla grafite e non prevede nessuna modificazione chimica, ma solo l'utilizzo del sonicatore. Inoltre, per la prima volta utilizzando un metodo che prevede la produzione di grafene mediante sospensioni colloidali, si sono osservati dei *nanoribbon*, dimostrando come questi nanomateriali possano essere prodotti per sonicazione della grafite, dunque con un modo molto più semplice rispetto a quelli presenti in letteratura. Questa scoperta, particolarmente importante, verrà sviluppata in lavori futuri. Per quanto riguarda la produzione di nanocompositi, è stato utilizzato un metodo innovativo basato

sulla produzione *in situ* dei materiali, in cui il monomero è anche il mezzo disperdente del grafene. La dispersione può essere utilizzata direttamente per la formazione del polimero, senza l'aggiunta di solventi o processi di filtrazione per il recupero del grafene e la successiva introduzione nella matrice polimerica, proprio perché il mezzo disperdente è anche il mezzo reattivo. La validità del metodo è stata confermata dall'analisi Raman che ha dimostrato la non riaggregazione del grafene, inoltre in tutti i campioni sintetizzati la nanocarica è dispersa omogeneamente all'interno della matrice. Per quanto riguarda l'effetto del grafene sulle proprietà del polimero, i risultati ottenuti hanno mostrato come ci sia una forte interazione tra matrice e nanocarica, con un netto aumento della T_g e del modulo del materiale anche per piccolissime concentrazioni di grafene. Viceversa, ad elevate concentrazioni predomina l'effetto lubrificante e le proprietà del nanocomposito sono molto simili a quelle del materiale non caricato.

VII.7 IDROGEL NANOCOMPOSITI DI *N*-VINILPIRROLIDONE E SUOI COPOLIMERI CON IDROSSIETILMETACRILATO (LAVORO IN CORSO DI SVOLGIMENTO)

Questo lavoro, ancora in fase di esecuzione, è stato articolato in due fasi.

Nella prima, sono stati sintetizzati per la prima volta mediante FP dei copolimeri NVP-HEMA, che sono stati caratterizzati mediante DSC e sottoposti a prove di rigonfiamento a vari pH, per determinare l'eventuale risposta allo stimolo. Il sistema NVP-HMA è stato scelto in quanto il poli(*N*-vinilpirrolidone) possiede un'elevata biocompatibilità ed affinità con l'acqua, mentre l'idrossietil metacrilato è stato scelto come comonomero per migliorare le proprietà meccaniche dell'idrogel. Infine, la scelta di questo copolimero deriva anche dal fatto che esso è ampiamente utilizzato in molte applicazioni biomediche, ad esempio per la costruzione di lenti a contatto.

Nella seconda parte del lavoro è stato ottenuto grafene ad elevata concentrazione per sonicazione della grafite in NVP, e la dispersione ottenuta è stata quindi utilizzata direttamente per la sintesi degli idrogel nanocompositi, sintetizzati sempre per FP; anche per questi campioni sono state valutate le proprietà termiche e di rigonfiamento ed è stata valutata l'influenza del grafene su di esse.

Per la sintesi degli idrogel, è stato scelto come iniziatore il TETDPPS, perché come spiegato precedentemente esso consente di ottenere dei polimeri privi di bolle, inoltre rispetto al BPO riduce notevolmente il *fingering*. Per tutti i campioni la quantità di reticolante (1 mol % rispetto alle moli totali dei due comonomeri) è stata scelta in modo tale da garantire la formazione di reticoli con maglie

non troppo strette, e dunque un maggiore rigonfiamento. Sono stati sintetizzati inizialmente campioni non contenenti grafene con frazione molare crescente di NVP (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00), e su di essi sono state effettuate le prove di rigonfiamento. Nei grafici di Figura VII.43 viene mostrato l'andamento delle T_g e di V_f in funzione della frazione molare di NVP; aumentando la concentrazione di NVP la temperatura del fronte rimane pressappoco costante, mentre la velocità del fronte aumenta notevolmente: si osserva un raddoppio di V_f passando dall'omopolimero di HEMA all'omopolimero di NVP, indicando dunque come la propagazione del fronte sia favorita in questo monomero, probabilmente a causa del suo maggiore punto di ebollizione. Inoltre, per le frazioni molari di HEMA superiori al 50 %, durante la FP si osservano fenomeni di *fingering*, che tuttavia non vanno a compromettere la polimerizzazione.

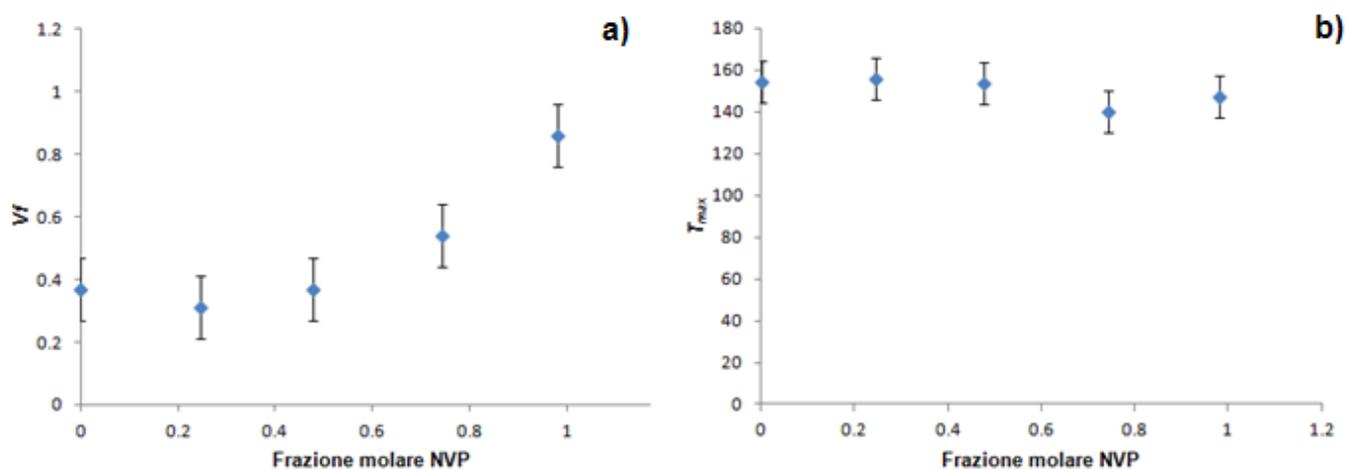


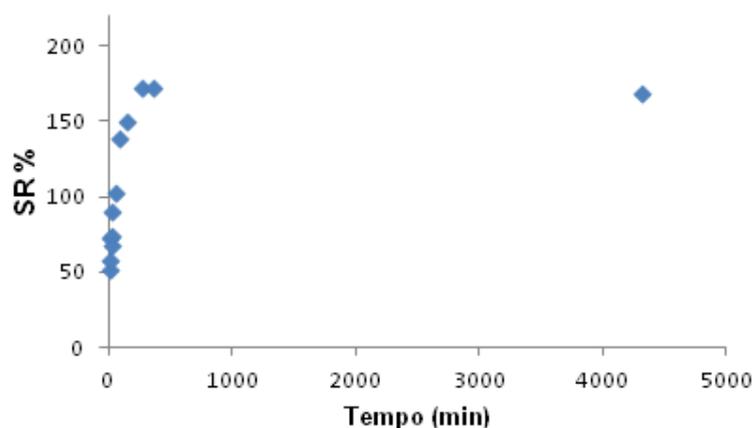
Figura VII.43. andamento di V_f (a) e T_{max} (b) in funzione della frazione molare di NVP.

Le analisi DSC sono state svolte su tutti i campioni sintetizzati, in modo da valutare la conversione e la temperatura di transizione vetrosa. Per quanto riguarda la conversione, è stato possibile calcolare solo quella dell'omopolimero di HEMA, poiché in tutti i campioni con NVP è presente un grande picco endotermico, il quale si sovrappone parzialmente al picco di polimerizzazione residua. La conversione nell'idrogel di HEMA risulta comunque essere dell' 87 %, per cui tutti i campioni sono stati sottoposti ad una fase di post-polimerizzazione in stufa a 80 °C per 24 ore in modo da completare la polimerizzazione. Nella Tabella VII.10 sono elencati i valori di T_g dei copolimeri: come si può notare essi sono piuttosto diversi e non seguono un andamento regolare in funzione della concentrazione molare di uno dei due comonomeri; non è escluso che questo andamento delle T_g sia dovuto alla non omogeneità dei campioni.

Tabella VII.10. T_g in funzione della frazione molare di NVP nei copolimeri NVP-HEMA.

Frazione molare NVP	T_g (°C)
0	66
0.25	76
0.50	68
0.75	47
1.00	80

Come riportato nella parte sperimentale, gli studi di rigonfiamento a diversi pH sono stati effettuati immergendo i campioni in soluzioni acquose di NaOH o HCl opportunamente diluite, fino al raggiungimento dell'equilibrio. In Figura VII.44 è riportato un grafico tipico di SR % in funzione del tempo, che mostra come generalmente l'idrogel raggiunga l'equilibrio dopo 4-5 ore.

**Figura VII.44.** Andamento di SR % in funzione del tempo per il copolimero VP(0.25)-HEMA(0.75).

In Figura VII.45 vengono mostrate le curve di rigonfiamento ottenute mettendo in grafico i valori di SR % in funzione del pH per gli idrogel con frazione molare di NVP compresa tra 0 e 100 %. Indipendentemente dal pH considerato si può notare come aumentando la quantità di NVP aumentino i valori di SR % e dunque l'idrofilicità dei campioni. Considerando ogni singolo idrogel, si osserva che il rapporto di rigonfiamento percentuale rimane praticamente costante per tutti i valori di pH compresi tra 1 e 11, mentre subisce un notevole incremento tra pH 12 e 13, in cui l'SR % assume valori da 3 a 5 volte più grandi; questi risultati suggeriscono dunque che i copolimeri e gli omopolimeri sintetizzati sono a risposta di stimolo di pH, con un valore critico di pH che varia da 13 a 12 via via che aumenta la

frazione molare di NVP. L'aumento di SR % è molto più evidente man mano che aumenta il contenuto di NVP rispetto a HEMA: il valore di rigonfiamento massimo dell'omopolimero di NVP è di circa 1110 %, mentre quello dell'omopolimero di HEMA è pari a circa 300 %. Per gli idrogel contenenti il 75 % ed il 100 % di NVP a pH 13 si osserva una netta diminuzione del peso del polimero, probabilmente dovuta alla parziale degradazione del polimero di NVP nella soluzione acquosa fortemente alcalina, per cui i valori di SR % non sono stati misurati.

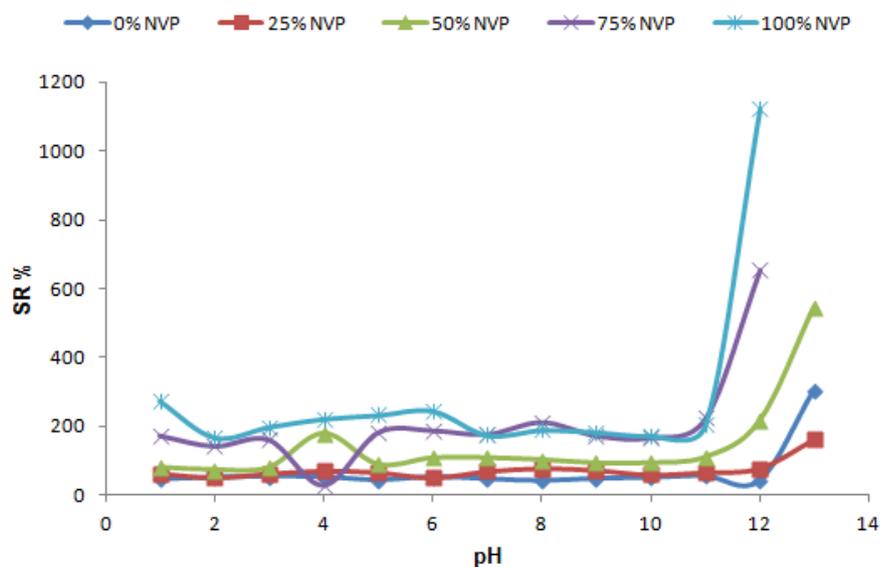


Figura VII.45. Andamento di SR % in funzione del pH per i copolimeri di NVP-HEMA.

Il grafene prodotto per sonicazione della grafite in NVP è stato sottoposto ad analisi Raman per confermare l'ottenimento del materiale prima della preparazione dei relativi nanocompositi. Lo spettro del grafene ottenuto da NVP è mostrato in Figura VII.46, nella quale sono visibili i picchi caratteristici del materiale: il picco D a 1346 cm^{-1} il picco G a 1579 cm^{-1} ed il picco 2D a 2701 cm^{-1} . Per quanto riguarda il picco D, esso è molto pronunciato e come ormai appurato nei lavori precedenti, questo è dovuto all'aumento di disordine indotto dal processo di sonicazione. Il picco 2D appare altamente simmetrico, e la sua forma è tipica del grafene formato da 1-2 strati.

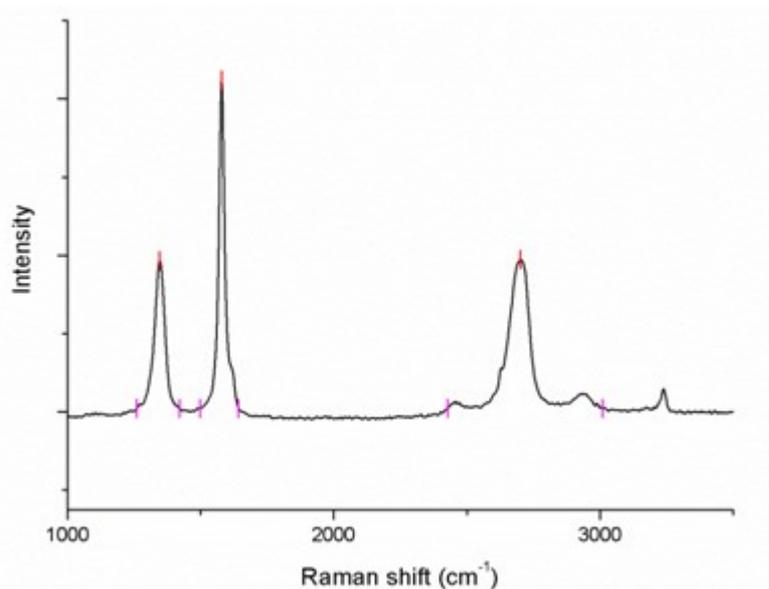


Figura VII.46. Spettro Raman del grafene ottenuto per sonicazione della grafite in NVP.

Il valore di concentrazione ottenuto mediante gravimetria è stato di 2.11 mg/ml, esso è molto vicino a quello misurato per l’NMP (2.23 mg/ml), che ha una struttura chimica molto simile, caratteristica che probabilmente determina la capacità disperdente del mezzo. Ancora una volta bisogna sottolineare come il valore ottenuto sia molto elevato se paragonato con quelli presenti in letteratura, che non superano i 2 mg/ml.

Sono stati quindi preparati gli idrogel nanocompositi contenenti grafene, secondo la metodologia descritta nella parte sperimentale. In Tabella VII.11 sono riportate le composizioni dei vari campioni con le rispettive concentrazioni di grafene ottenibili. Come per gli idrogel non caricati, tutti i campioni sono stati sottoposti a post-polimerizzazione in stufa a 80 °C per 24 ore.

Tutti gli idrogel nanocompositi contenenti grafene sono stati sottoposti alle prove di rigonfiamento, utilizzando lo stesso metodo adottato per gli idrogel senza grafene, ma misurando l’SR % ogni due unità di pH. Nella Figure VII.47, VII.48, VII.49 e nelle Tabelle VII.12, VII.13, VII.14 vengono mostrati i valori di SR % per i due copolimeri con HEMA e per l’omopolimero di NVP, in funzione del pH e per ogni concentrazione di grafene.

Tabella VII.11. Concentrazioni di grafene negli omopolimeri e copolimeri nanocompositi sintetizzati.

frazione molare di NVP	Concentrazione di grafene (mg/ml)
1	2.10
	1.05
	0.52
	0.26
	0
0.5	1.05
	0.52
	0.26
	0
0.25	0.52
	0.26
	0

Tabella VII.12. SR % in funzione del pH per gli omopolimeri di NVP con diverse concentrazioni di grafene.

pH	SR % (conc. grafene 2.10 mg/ml)	SR % (conc. grafene 1.05 mg/ml)	SR % (conc. grafene 0.52 mg/ml)	SR % (conc. grafene 0.26 mg/ml)	SR % (senza grafene)
1	299	250	294	279	274
3	340	273	289	316	198
5	276	293	262	321	232
7	294	315	282	274	174
9	274	320	330	274	196
11	272	322	377	365	204
12	1020	798	1248	1176	1122

Tabella VII.13. SR% in funzione del pH per i copolimeri NVP (0.50) - HEMA (0.50) con diverse concentrazioni di grafene.

pH	SR % (conc. grafene 1.05 mg/ml)	SR % (conc. grafene 0.52 mg/ml)	SR % (conc. grafene 0.26 mg/ml)	SR % (senza grafene)
1	129	129	115	79
3	111	110	83	78
5	115	121	110	87
7	130	115	123	106
9	130	87	103	92
11	118	111	90	108
12	187	161	166	213

Tabella VII.14. SR% in funzione del pH per i copolimeri NVP (0.25) - HEMA (0.75) con diverse concentrazioni di grafene.

pH	SR % (conc. grafene 0.52 mg/ml)	SR % (conc. grafene 0.26 mg/ml)	SR % (senza grafene)
1	74	83	62
3	73	62	61
5	85	77	65
7	81	79	67
9	79	76	71
11	73	56	54
12	86	63	76

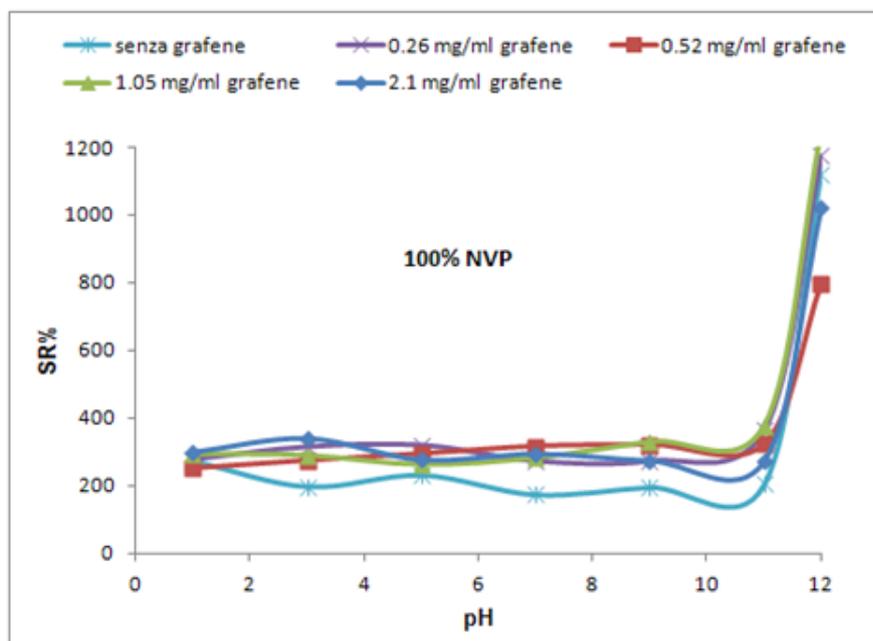


Figura VII.47. SR % in funzione del pH per gli omopolimeri di NVP con diverse concentrazioni di grafene.

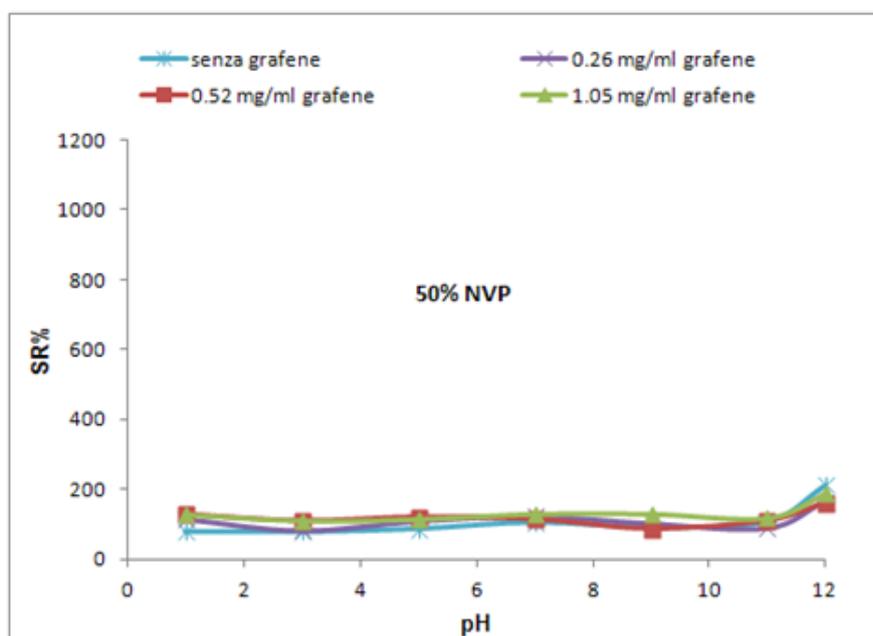


Figura VII.48. SR % in funzione del pH per i copolimeri NVP (0.50) - HEMA (0.50) con diverse concentrazioni di grafene.

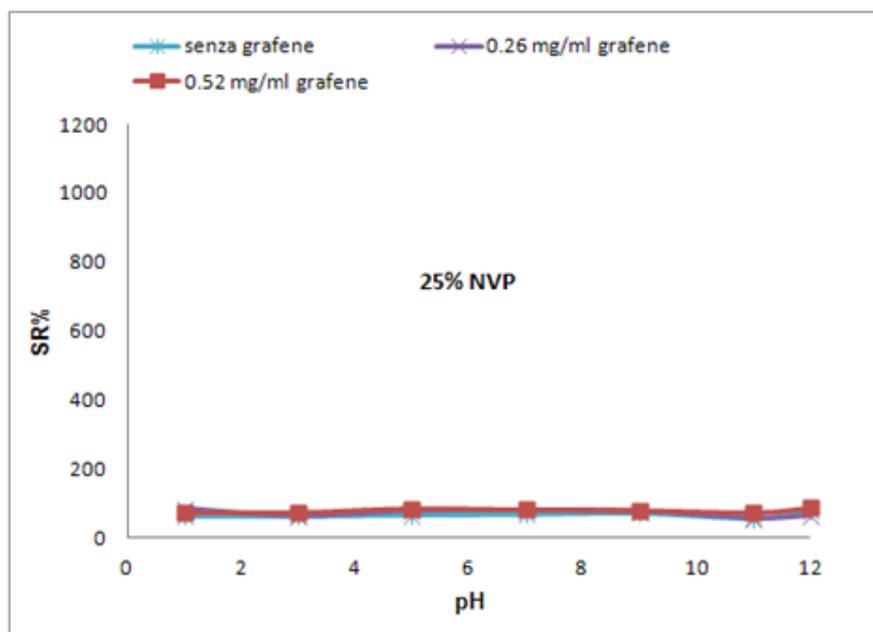


Figura VII.49. SR % in funzione del pH per i copolimeri NVP (0.25) - HEMA (0.75) con diverse concentrazioni di grafene.

Nell'omopolimero di *N*-vinilpirrolidone il grafene ha il maggiore effetto sul rigonfiamento dell'idrogel: il polimero privo di nanocarica presenta valori di rigonfiamento più bassi rispetto ai rispettivi nanocompositi con grafene in tutto l'intervallo di pH, esclusi i valori estremi a pH 1 e 12. Questo significa che, come riportato nel paragrafo VII.5 per gli idrogel di poli(NIPAAm), anche in questo caso il grafene determina un aumento dell'idrofilicità del materiale, sebbene in misura molto più limitata. Confrontando tra loro gli idrogel nanocompositi contenenti diverse concentrazioni di grafene non si osserva una correlazione tra SR % e quantità di nanocarica, infatti i valori di rigonfiamento sono tutti abbastanza simili ed indipendenti dalla concentrazione del grafene.

Per quanto riguarda i copolimeri con l'HEMA, la presenza del grafene influisce in maniera molto meno significativa sul rigonfiamento degli idrogel: nei copolimeri con il 50 % di HEMA il grafene provoca un aumento limitato di SR % a pH acidi, mentre dopo pH 7 le differenze diventano davvero minime; nei copolimeri contenenti il 75 % di HEMA non si osservano differenze significative dei valori di SR % per tutto l'intervallo di pH considerato.

Infine, per tutti gli idrogel bisogna notare come la presenza del grafene non influisca sulla risposta al pH dei materiali: anche nei materiali nanocompositi si osserva un aumento di SR % a pH 12-13, la cui entità è dipendente dalla frazione molare di NVP.

Per quanto riguarda la caratterizzazione termica, nella Tabella VII.15 sono elencate le T_g degli idrogel sintetizzati. L'effetto del grafene sulla temperatura di transizione vetrosa del poli(NVP) è particolarmente interessante: esso determina un abbassamento di più di 80 °C, comportandosi dunque come un eccellente plastificante. Inoltre, la T_g non subisce variazioni significative all'aumentare della quantità di grafene, e la temperatura di transizione vetrosa si attesta intorno ai -4 °C già con la più piccola concentrazione di nanocarica (0.26 mg/ml). Questo risultato è particolarmente significativo in quanto, utilizzando i comuni agenti plastificanti, per ottenere un effetto così marcato sono necessarie quantità molto più elevate. Anche in questo caso, come ipotizzato precedentemente per altri sistemi, questo comportamento dei nanocompositi con grafene può essere spiegato considerando lo scorrimento delle lamelle le une sulle altre, che contribuisce all'aumento della fluidità del sistema. Per quanto riguarda i copolimeri, l'effetto del grafene sulle T_g è invece più limitato: per il sistema contenente il 50 % di HEMA si osserva un effetto plastificante del grafene (la T_g diminuisce di 13 °C) per piccole concentrazioni (0.26 mg/ml), mentre un ulteriore aumento di concentrazione provoca un aumento di T_g di più di 20 °C, per cui la nanocarica si comporta come rinforzo. Nei campioni contenenti il 75 % di HEMA il grafene non ha effetti significativi sulla transizione vetrosa.

Tabella VII.15. Valori di T_g per i nanocompositi sintetizzati.

Composizione del campione	T_g (°C)
100 % NVP senza grafene	80
100 % NVP con 0.26 mg/ml grafene	-4
100 % NVP con 0.52 mg/ml grafene	-4
100 % NVP con 1.05 mg/ml grafene	-9
100 % NVP con 2.10 mg/ml grafene	-3
50 % NVP senza grafene	68
50 % NVP con 0.26 mg/ml grafene	55
50 % NVP con 0.52 mg/ml grafene	78
50 % NVP con 1.05 mg/ml grafene	77
25 % NVP senza grafene	75
25 % NVP con 0.26 mg/ml grafene	74
25 % NVP con 0.52 mg/ml grafene	77

In conclusione, in questo lavoro sono stati sintetizzati per la prima volta mediante polimerizzazione frontale dei copolimeri contenenti NVP ed HEMA e quindi i relativi nanocompositi contenenti grafene, ottenuto ad elevata concentrazione per dispersione nell’NVP. Per quanto riguarda i copolimeri non caricati si è osservato che tutti gli idrogel sono a risposta di pH, con un valore critico collocato tra 12 e 13 e che le proprietà dei materiali dipendono dalla quantità di NVP nel copolimero: aumentando la concentrazione di *N*-vinilpirrolidone aumenta l’entità del rigonfiamento ed il valore critico di pH si sposta da 13 a 12. In relazione ai nanocompositi con grafene, bisogna sottolineare non soltanto che per la prima volta sono stati studiati sistemi copolimerici di HEMA-NVP, ma inoltre essi sono stati ottenuti con un metodo semplice ed innovativo che prevede la dispersione della nanocarica direttamente nel comonomero (NVP). L’effetto del grafene si osserva soprattutto sugli omopolimeri di NVP: esso provoca un aumento dei valori di SR % per valori di pH compresi tra 2 ed 11, e soprattutto ha un notevole effetto plastificante, come mostrato dall’abbassamento di T_g di più di 80 °C. Come anticipato, questi sono risultati preliminari che dovranno essere confermati, sia con la ripetizione delle analisi effettuate, sia mediante ulteriori caratterizzazioni (SEM, TEM reologia).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Barrett, K. E. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, *11*, 1617-1626.
- (2) Moze, A. Malavasic, T. Vizovisek, I.; Lapanje, S. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1975**, *46*, 89-94.
- (3) Fukushima, T. Kosaka, A. Ishimura, Y. Yamamoto, T. Takigawa, T. Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072-2074.
- (4) Liu, N. Luo, F. Wu, H. Liu, Y. Zhang, C.; Chen, J. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1518-1525.
- (5) Zhou, X. Wu, T. Ding, K. Hu, B. Hou, M.; Han, B. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 386-388.
- (6) Khan, U. O’Neill, A. Lotya, M. De, S.; Coleman, J. N. *Small* **2010**, *6*, 864-871.
- (7) Zhang, W. He, W.; Jing, X. *The Journal of Physical Chemistry. B* **2010**, *114*, 10368-10373.
- (8) Yang, Q. Pan, X. Huang, F.; Li, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3811-3816.

- (9) Behabtu, N. Lomeda, J. R. Green, M. J. Higginbotham, A. L. Sinitskii, A. Kosynkin, D. V. Tsentalovich, D. Parra-Vasquez, A. N. G. Schmidt, J. Kesselman, E. Cohen, Y. Talmon, Y. Tour, J. M.; Pasquali, M. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 406-411.
- (10) Hernandez, Y. Nicolosi, V. Lotya, M. Blighe, F. M. Sun, Z. De, S. McGovern, I. T. Holland, B. Byrne, M. Gun'Ko, Y. K. Boland, J. J. Niraj, P. Duesberg, G. Krishnamurthy, S. Goodhue, R. Hutchison, J. Scardaci, V. Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563-568.
- (11) Lotya, M. King, P. J. Khan, U. De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155-3162.
- (12) Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nano Letters* **2009**, *9*, 4031-4036.
- (13) Niyogi, S. Bekyarova, E. Itkis, M. E. McWilliams, J. L. Hamon, M. A.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7720-7721.
- (14) Xu, Y. Bai, H. Lu, G. Li, C.; Shi, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5856-5857.
- (15) Ferrari, A. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (16) Nemanich, R. G.; Solin, S. A. *Physical Review B* **1979**, *20*, 392-401.
- (17) Ferrari, A. Meyer, J. Scardaci, V. Casiraghi, C. Lazzeri, M. Mauri, F. Piscanec, S. Jiang, D. Novoselov, K. Roth, S.; Geim, A. K. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 1-4.
- (18) Sun, Z. Hasan, T. Torrisi, F. Popa, D. Privitera, G. Wang, F. Bonaccorso, F. Basko, D. M.; Ferrari, A. C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 803-810.
- (19) Murariu, M. Dechief, A. L. Bonnaud, L. Paint, Y. Gallos, A. Fontaine, G. Bourbigot, S.; Dubois, P. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 889-900.
- (20) Nagy, I. P. Sike, J. L.; Pojman, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3611-3612.
- (21) Macosko, C. *Rheology: Principles, Measurements and Application*; Wiley/VCH. Poughkeepsie, NY, 1994.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di dottorato è stato sviluppato un metodo semplice ed efficace, che ha portato alla produzione di grafene ad elevata concentrazione per dispersione in vari mezzi, molti dei quali reattivi. Alcune di queste dispersioni sono state quindi utilizzate per l'ottenimento di materiali polimerici nanocompositi, ed è stato studiato l'effetto della nanocarica sulle proprietà dei materiali.

L'ottenimento del grafene per la produzione di nanocompositi è legato alla produzione in quantità elevate, con metodi poco costosi, efficaci, che garantiscano la purezza del materiale e la sua trattabilità nelle varie fasi produttive. Il metodo utilizzato in questo lavoro presenta tutte queste caratteristiche:

- il grafene è stato prodotto a partire da semplice grafite, solamente mediante l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni, che determina l'esfoliazione per effetto delle interazioni tra il mezzo disperdente e la grafite stessa;
- il grafene ottenuto è privo di difetti strutturali (se si escludono i bordi) e non possiede eteroatomi che peggiorano le proprietà elettriche;
- la dispersione è facile da utilizzare, e in molti casi può essere usata direttamente nelle reazioni di polimerizzazione;
- le concentrazioni ottenute sono le più elevate mai riportate, con valori superiori ai 2 mg/ml, che rappresenta la concentrazione più elevata presente in letteratura.

Inoltre, uno dei risultati più importanti ottenuti è stato quello di disperdere il grafene non solamente in mezzi solventi (NMP, DMSO, HMIH) ma (per la prima volta!) in mezzi reattivi (PhTES, GPTMS, TEGDA, NVP) che possono essere utilizzati direttamente nelle reazioni di polimerizzazione. Questo significa che, a differenza di quanto presente in letteratura, in cui il grafene viene preparato mediante processi di ossidazione e riduzione della grafite in appositi solventi, filtrazione e successiva dispersione nei monomeri o nel polimero fuso, con questo metodo, che prevede la dispersione direttamente nel mezzo di polimerizzazione o in suoi precursori, il grafene viene prodotto in maniera più semplice; la dispersione ottenuta può essere utilizzata direttamente per la polimerizzazione *in situ*, evitando così l'utilizzo di solventi o stabilizzanti e trattamenti che possono portare alla parziale riaggregazione della grafite. Le tecniche di spettroscopia Raman e l'analisi al microscopio TEM hanno confermato per tutte le dispersioni l'ottenimento di grafene *few-layer*.

Per quanto riguarda i diversi mezzi disperdenti, il più efficace tra quelli utilizzati è stato il TEGDA, che ha portato all'ottenimento di una concentrazione di grafene disperso pari a 9.45 mg/ml, seguono il GPTMS (8.00 mg/ml), il liquido ionico HMIH (5.33 mg/ml), l'NMP (2.23 mg/ml), l'NVP (2.11 mg/ml), ed il PhTES (0.66 mg/ml). Considerando i risultati ottenuti, non è ancora chiaro quale sia il fattore determinante l'esfoliazione della grafite, sia per quanto riguarda le forze in gioco che la struttura chimica che deve possedere il mezzo disperdente. Dalle prove effettuate è comunque emerso che la concentrazione di grafene aumenta generalmente all'aumentare della concentrazione di grafite iniziale e col tempo di sonicazione.

La sintesi dei materiali nanocompositi è stata ottenuta attraverso procedure molto semplici, in cui il grafene viene introdotto nella miscela monomerica sia utilizzando un solvente compatibile (NMP e DMSO nella sintesi degli idrogel di PNIPAAm) sia attraverso dispersione diretta nel monomero (per i polimeri di TEGDA e NVP). Nel caso della poli(NIPAAm) e del poli(NVP) è stata utilizzata la tecnica della polimerizzazione frontale, che ha portato all'ottenimento dei polimeri in tempi molto più brevi rispetto alla polimerizzazione classica. La FP si è rivelata particolarmente vantaggiosa per la sintesi dei nanocompositi polimerici di NIPAAm: il grafene non è stabile nel polimero e tende a riaggregarsi, ma la velocità di conversione della FP fa sì che rimanga bloccato in uno stato termodinamicamente sfavorito; con la polimerizzazione classica, invece, il grafene ha il tempo di riaggregarsi, per cui non è possibile ottenere il nanocomposito. Per il miglioramento delle proprietà dei polimeri sintetizzati per FP sono stati preparati due liquidi ionici a base di fosfonio, con proprietà termiche superiori rispetto agli iniziatori classici, velocità del fronte elevate e basse temperature massime. Inoltre, i LI sintetizzati sono molto efficaci dal punto di vista delle quantità minime necessarie, e soprattutto non producono quantità significative di prodotti gassosi di decomposizione termica, che determinano un peggioramento delle proprietà dei materiali. Il TETDPPS è stato utilizzato sia nella sintesi del poli(TEGDA) che in quella del poli(NVP).

In relazione alle caratteristiche dei nanocompositi, per tutti i materiali ottenuti si è osservata un'influenza del grafene sulle proprietà dei materiali. Per quanto riguarda gli idrogel, le proprietà di rigonfiamento vengono influenzate dalla presenza della nanocarica, soprattutto nei polimeri di NIPAAm, in cui la presenza del grafene porta ad un notevole incremento di SR%, che praticamente raddoppia a temperature sotto la LCST. Anche negli idrogel di poli(NVP) si osserva un aumento del rigonfiamento con l'introduzione della nanocarica, seppure molto contenuto; tale effetto non si verifica nei copolimeri con HEMA. La risposta allo stimolo di questi idrogel non viene invece influenzata dalla presenza del grafene. Un discorso a parte meritano gli idrogel di PNIPAAm contenenti grafene e grafite: la LCST viene influenzata dalla presenza della carica, mentre il

rigonfiamento non subisce variazioni significative, tuttavia in questo caso non si è ottenuto un materiale nanocomposito. Il risultato più sorprendente riguarda le proprietà meccaniche dei nanocompositi: nei polimeri di TEGDA e negli idrogel di poli(NIPAAm) l'effetto di rinforzo della nanocarica si osserva solo per concentrazioni molto basse di grafene (sotto lo 0.85 wt.-% e sotto lo 0.13 wt.-%rispettivamente), con un aumento della viscosità complessa e del modulo conservativo per gli idrogel di poli(NIPAAm) ed un aumento notevole del modulo a flessione, del modulo conservativo e della T_g per i campioni di poli(TEGDA). Per concentrazioni di grafene più elevate esso ha e un effetto lubrificante e plastificante, dovuto allo scorrimento reciproco delle lamelle. Questo effetto è ancora più evidente nei nanocompositi di poli(NVP): in questo caso l'effetto plastificante si osserva anche a basse concentrazioni di grafene (0.026 wt.-%), con una diminuzione della T_g di circa 80 °C.

In conclusione, questo lavoro di dottorato ha dimostrato come sia possibile ottenere attraverso un metodo semplice, efficace ed economico dispersioni di grafene ad elevata concentrazione, ed i suoi nanocompositi risultanti. In futuro questo metodo potrà essere applicato in maniera sistematica alle varie classi di monomeri, quali (met)acrilati, di(met)acrilati, dioli, isocianati, silani, così da ottenere un numero significativo di mezzi disperdenti che possa permettere di determinare i meccanismi di esfoliazione ed i tipi di interazioni coinvolte tra mezzo disperdente e grafene. Le dispersioni ottenute permetteranno inoltre di ottenere per polimerizzazione *in situ* tutta una serie di polimeri e copolimeri quali idrogel, poliuretani poli(met)acrilati, vari tipi di film e materiali ibridi con proprietà migliorate grazie all'introduzione della nanocarica.