

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE

DOTTORATO DI RICERCA IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE

XXV CICLO

**SVILUPPO DI UN SUBSTRATO POLIMERICO AD ELEVATE PRESTAZIONI
TERMO-MECCANICHE E MIGLIORATE PROPRIETÀ ADESIVE NEI CONFRONTI
DI LAYER INORGANICI**

Aniello Cammarano

Tutor Chiarissimo

Prof. Domenico Acierno

Co-Tutor Chiarissimo

Dr. Eugenio Amendola

TRIENNIO 2010/2013

INDICE

| | |
|--|-----------|
| INDICE | 2 |
| INDICE DELLE FIGURE | 4 |
| INDICE DELLE TABELLE..... | 7 |
| I Introduzione | 8 |
| I.1. Stato dell'arte..... | 12 |
| II Materiali e Metodi..... | 17 |
| II.1. Materiali | 17 |
| II.1.1. Substrati polimerici | 17 |
| II.1.2. Cariche inorganiche | 23 |
| II.1.3. Sistema epossidico | 28 |
| II.1.4. Rinforzo di vetro (<i>Glass cloth</i>) | 30 |
| II.1.5. Ossido di Indio e Stagno (ITO)..... | 31 |
| II.2. Micro- e nano-compositi | 33 |
| II.3. Funzionalizzazione superficiale | 36 |
| II.4. Deposizione di <i>layer</i> inorganici..... | 40 |
| II.5. Realizzazione sistema multistrato | 44 |
| II.6. Tecniche di analisi termomeccanica e chimico-fisica..... | 46 |
| II.6.1. Analisi termogravimetrica (TGA)..... | 46 |
| II.6.2. Analisi calorimetrica (DSC)..... | 48 |
| II.6.3. Analisi dinamico-meccanica (DMA)..... | 51 |
| II.6.4. Analisi termo-meccanica (TMA)..... | 53 |
| II.6.5. Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT IR)..... | 55 |
| II.6.6. Angolo di Contatto (OCA)..... | 58 |
| II.6.7. <i>Prism coupling</i> | 59 |
| II.6.8. Piattaforma di nanoindentazione..... | 61 |
| II.6.8.1. Misure profilometriche | 65 |
| II.6.8.2. Nanoindentazione | 67 |
| II.6.8.3. <i>Nano-Scratch test</i> | 71 |
| II.7. Studio dell'energia superficiale | 73 |
| II.7.1. Misure di angolo di contatto | 79 |
| II.7.2. Energia superficiale..... | 81 |
| III Risultati..... | 85 |
| III.1. Studio dei substrati polimerici | 85 |
| III.1.1. Analisi termogravimetrica (TGA)..... | 85 |
| III.1.2. Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC) | 87 |

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|---|------------|
| III.1.3. Analisi meccanica..... | 92 |
| III.1.4. Analisi termo-meccanica (TMA) | 94 |
| III.1.5. Analisi dinamico-meccanica (DMA) | 96 |
| III.1.6. Conclusioni..... | 98 |
| III.2. Funzionalizzazione superficiale..... | 99 |
| III.2.1. Irraggiamento UV..... | 99 |
| III.2.2. Trattamenti chimici | 102 |
| III.2.2.1. Soluzione di PVOH | 103 |
| III.2.2.2. Trattamento in soluzione NaOH..... | 104 |
| III.2.2.2.1. Rugosità | 105 |
| III.2.2.2.2. Angolo di contatto | 106 |
| III.2.2.2.3. Calcolo dell'energia superficiale | 108 |
| III.2.2.2.4. Analisi FT-IR..... | 111 |
| III.2.2.3. Trattamento con soluzione di RCA | 113 |
| III.2.2.4. Trattamento con silano..... | 115 |
| III.2.2.4.1. Angolo di contatto e rugosità..... | 117 |
| III.2.2.4.2. Calcolo dell'energia superficiale | 119 |
| III.2.2.4.3. Analisi FT-IR..... | 121 |
| III.3. Deposizione ITO | 124 |
| III.3.1. Nanoindentazione | 126 |
| III.3.2. <i>Nanoscratch</i> | 128 |
| III.4. Realizzazione di micro- e nanocompositi | 131 |
| III.4.1. Tecniche di dispersione | 132 |
| III.4.2. Realizzazione di <i>film</i> mediante <i>solvent casting</i> | 135 |
| III.4.3. Analisi termomeccanica e UV-Vis..... | 138 |
| III.5. Multistrato | 141 |
| III.5.1. Analisi termo-meccanica | 143 |
| III.5.2. Analisi UV-Vis..... | 144 |
| IV Conclusioni | 145 |

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Unità ripetitiva dell'AryLite..... | 20 |
| Figura 2 - Unità ripetitiva del Mylar | 21 |
| Figura 3 - Unità ripetitiva del Teonex..... | 21 |
| Figura 4 - Assi di cella (a , c) e volume V al variare della temperatura del PbTiO_3^{34} | 24 |
| Figura 5 - Schema della struttura del cristallo poliedrico del PbTiO_3 | 24 |
| Figura 6 - Struttura cristallina dell' α -allumina..... | 25 |
| Figura 7 - Polvere nanometrica di Al_2O_3 | 26 |
| Figura 8 - Struttura cristallina cubica a facce centrate nella cristobalite..... | 27 |
| Figura 9 - Planetary Centrifugal Vacuum Mixer "THINKY MIXER" ARV-310/ARV-310..... | 29 |
| Figura 10 - <i>Glass Cloth</i> tipo 1013 della Unitika, imbevuto della resina non curata descritta nel paragrafo precedente | 30 |
| Figura 11 - <i>Target</i> di ITO ($d = 76.2$ mm, $h = 6.35$ mm) | 32 |
| Figura 12 - Rapporto superficie/volume per differenti geometrie dei rinforzi ⁴³ | 35 |
| Figura 13 - Schema di funzionamento del processo di <i>sputtering</i> | 40 |
| Figura 14 - Schema del sistema da vuoto in cui è stato effettuato lo <i>sputtering</i> dell'ITO | 41 |
| Figura 15 - Sistema da vuoto Auto306 della Edwards | 41 |
| Figura 16 - Schema del sistema multistrato PAR/ <i>epoxy-glass cloths</i> /PAR | 45 |
| Figura 17 - Rappresentazione schematica della TGA | 46 |
| Figura 18 - TGA Q 5000 TA Instruments | 47 |
| Figura 19 - Schema di funzionamento del DSC..... | 48 |
| Figura 20 - DMA Q800 della TAInstruments | 52 |
| Figura 21 - Foto della TMA TA 2940 e dei morsetti per misura del CTE in modalità <i>tension film</i> | 53 |
| Figura 22 - Spettrofotometro 840 Nexus Nicolet..... | 56 |
| Figura 23 - Schema del percorso della radiazione IR in modalitàATR | 57 |
| Figura 24 - Apparecchiatura di misura dell'angolo di contatto OCA-20 della Dataphysics..... | 58 |
| Figura 25 - Rappresentazione schematica delle sezioni di un <i>prism-film coupler</i> | 59 |
| Figura 26 - <i>Prism Coupler</i> 2010 Metricon..... | 60 |
| Figura 27 - Foto della piattaforma di Nanoindentazione NanoTest | 61 |
| Figura 28 - Foto del sistema di nanoindentazione NanoTest utilizzato. In figura sono indicati il pendolo, l' <i>indenter</i> e lo <i>stage</i> per la movimentazione dei campioni..... | 62 |
| Figura 29 - Schema del pendolo brevettato dalla Micro Materials | 63 |
| Figura 30 - Profilo 3D di una impronta lasciata dal <i>tip</i> Berkovich sul Mylar | 64 |
| Figura 31 - Misura topografica del profilo di un'impronta del <i>tip</i> Berkovich..... | 65 |
| Figura 32 - Tipica curva <i>loading/unloading</i> ottenuta con un ciclo di nanoindentazione su di substrato di PAR spesso 100 μm | 67 |
| Figura 33 - Schema del contatto <i>indenter</i> -campione..... | 67 |
| Figura 34 - Andamento dell'energia potenziale molecolare | 74 |
| Figura 35 - Condizione di asimmetria di molecole interfacciali..... | 75 |
| Figura 36 - Schema esemplificativo di una superficie | 76 |
| Figura 37 - Angolo di contatto θ | 79 |
| Figura 38 - Confronto TGA: Teonex (verde), Mylar (blu) e AryLite (rosso) | 85 |

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|--|-----|
| Figura 39 - Analisi calorimetrica a scansione differenziale dell'AryLite | 88 |
| Figura 40 – Dettaglio della T_g del MDSC del Teonex | 88 |
| Figura 41 – Dettaglio della T_g del MDSC del Mylar | 88 |
| Figura 42 – MDSC Mylar | 89 |
| Figura 43 - MDSC Teonex..... | 89 |
| Figura 44 - Curve <i>stress-strain</i> dei substrati termoplastici selezionati | 93 |
| Figura 45 - TMA dell'AryLite | 94 |
| Figura 46 – TMA dell'AryLite. CTE calcolato sul secondo ciclo di riscaldamento..... | 95 |
| Figura 47 – DMA AryLite | 96 |
| Figura 48 – DMA Mylar | 97 |
| Figura 49 – Confronto degli andamenti del modulo elastico di AryLite (\circ), Mylar (\diamond) e Teonex (\square), in funzione della temperatura..... | 97 |
| Figura 50 – Strumentazione Thermo Oriel costituita da <i>power supply</i> (sinistra) e illuminatore (destra) | 100 |
| Figura 51 – Unità ripetitiva del PVOH | 103 |
| Figura 52 – Preparazione della soluzione acquosa di PVOH. Aggiunta della polvere di polimero all'acqua distillata | 103 |
| Figura 53 – Schema di addizione nucleofila del gruppo ossidrilico al gruppo carbonilico | 104 |
| Figura 54 – Microscopio ottico con ingrandimento 20X. Confronto <i>film</i> di AryLite tal quale (a), trattato con NaOH per 60 min (b) e 180 min (c)..... | 106 |
| Figura 55 – Andamento del CA con acqua in funzione della durata del trattamento con soluzione di NaOH 4.5 M a 75°C | 107 |
| Figura 56 - Schema di addizione nucleofila del gruppo ossidrilico al gruppo carbonilico..... | 111 |
| Figura 57 – Spettri FTIR-ATR dei poliesteri tal quali e trattati nel <i>range</i> 4000–1300cm ⁻¹ | 112 |
| Figura 58 - Trattamento con RCA SC-1 <i>solution</i> : angolo di contatto con acqua di AryLite (\blacksquare), Mylar (\bullet) e Teonex (\blacktriangle) | 114 |
| Figura 59 - Schema dell'attacco nucleofilo del gruppo NH ₂ (dell'amminosilano idrolizzato) al gruppo carbonilico del poliesteri | 116 |
| Figura 60 – Valori di CA con acqua dei poliesteri prima e dopo il trattamento con APTEOS | 117 |
| Figura 61 – Foto del campione di AryLite funzionalizzato con silano..... | 118 |
| Figura 62 - Polarità di AryLite, Mylar e Teonex in funzione del trattamento eseguito..... | 120 |
| Figura 63 – Spettri ATR dell'AryLite prima e dopo il trattamento superficiale con APTEOS nel <i>range</i> 4000-700 cm ⁻¹ | 121 |
| Figura 64 – Spettri FTIR dell'AryLite prima e dopo il trattamento con silano in una soluzione di diclorometano nel <i>range</i> 1700-1000cm ⁻¹ | 123 |
| Figura 65 – Immagine al microscopio ottico (10X) del <i>layer</i> di ITO depositato sul substrato di AryLite senza trattamento termico..... | 124 |
| Figura 66 - Immagine al microscopio ottico (10X) del <i>layer</i> di ITO depositato sul substrato di AryLite con trattamento termico..... | 125 |
| Figura 67 - Modulo elastico dell'AryLite, tal quale (\diamond) e trattato con APTEOS (\square), rivestito da 100 nm di ITO..... | 127 |
| Figura 68 - Immagine ottica di <i>scratch</i> su ITO depositato su a) AryLite TQ e b) AryLite trattato con amminosilano | 128 |
| Figura 69 – Curve di <i>scratch</i> del <i>layer</i> di ITO deposto sull'AryLite tal quale. Nel riquadro l'immagine (<i>magnification</i> 20X) della frattura occorsa durante lo <i>scratch</i> | 129 |

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|--|-----|
| Figura 70 - Curve di <i>scratch</i> del <i>layer</i> di ITO depositato sull'AryLite trattata. Nel riquadro l'immagine (<i>magnification 20X</i>) della frattura occorsa durante lo <i>scratch</i> | 130 |
| Figura 71 - Omogenizzatore Turrax T25 | 132 |
| Figura 72 – UP200S Hielscher- Ultrasound Technology..... | 133 |
| Figura 73 – Schema del sistema di capsule di Petri per il <i>solvent casting</i> | 135 |
| Figura 74 – Foto dei campioni compositi PAR- <i>based</i> contenenti <i>filler</i> inorganici. In alto a sinistra il sistema PAR/10%SiO ₂ , in alto a destra il sistema PAR/10%Al ₂ O ₃ , in basso al centro il sistema PAR/10%PbTiO ₃ | 139 |
| Figura 75 – Foto di compositi PAR- <i>based</i> contenenti SiO ₂ . A sinistra è riportato un <i>film</i> di PAR senza cariche, al centro PAR con il 10% di SiO ₂ e a destra PAR con 30% di SiO ₂ | 140 |
| Figura 76 – Tessuto di vetro annegato nel sistema epossidico non curato e collocato tra due vetri | 141 |
| Figura 77 - Schema del sistema multistrato PAR/ <i>epoxy-glass cloths</i> /PAR..... | 141 |
| Figura 78 – Multistrato PAR/ <i>GCs-Epoxy</i> /PAR curato in stufa. Il sistema appare trasparente . | 142 |
| Figura 79 – Confronto TMA dei sistemi compositi a base di PAR | 143 |
| Figura 80 - Spettri UV-Vis di PAR tal quale, PAR/10%SiO ₂ e <i>multilayer</i> | 144 |

INDICE DELLE TABELLE

| | |
|---|-----|
| <i>Tabella 1 - Proprietà dei substrati polimerici</i> | 19 |
| <i>Tabella 2 - Cariche inorganiche selezionate per la realizzazione dei compositi</i> | 23 |
| <i>Tabella 3 – Elenco dei parametri utilizzati nelle prove di scratch (multipass wear test).....</i> | 72 |
| <i>Tabella 4 – Componenti della tensione superficiale dei liquidi a 20°C (mJ/m²).....</i> | 81 |
| <i>Tabella 5 – Temperature di inizio degradazione di Teonex, Mylar e AryLite</i> | 86 |
| <i>Tabella 6 – Proprietà termiche di Teonex, Mylar e AryLite</i> | 91 |
| <i>Tabella 7 – Proprietà meccaniche dei film selezionati</i> | 93 |
| <i>Tabella 8 - Proprietà termo-meccaniche dei film selezionati</i> | 95 |
| <i>Tabella 9 - Valori di rugosità media quadratica per Arylite, Mylar e Teonex, tal quali e dopo un trattamento di 30 minuti in soluzione di NaOH</i> | 105 |
| <i>Tabella 10 - Valori di rugosità e angolo di contatto dei poliesteri prima e dopo il trattamento di idrolisi</i> | 108 |
| <i>Tabella 11 - Energia superficiale dei film polimerici tal quali e dopo un trattamento di 30 minuti nella soluzione di NaOH. Confronto tra diversi approcci</i> | 108 |
| <i>Tabella 12 - Valori di rugosità per Arylite, Mylar e Teonex tal quali e dopo il trattamento di 30 minuti in soluzione di APTEOS.....</i> | 117 |
| <i>Tabella 13 – Valori di SFE e polarità dei substrati di AryLite, prima e dopo il trattamento con APTEOS</i> | 119 |
| <i>Tabella 14 - Gruppi funzionali risultanti dall'analisi spettroscopica FTIR del film di AryLite funzionalizzato con APTEOS</i> | 123 |
| <i>Tabella 15 - Parametri di prova selezionati per l'indentazione del layer di ITO depositato sul substrato polimerico</i> | 126 |
| <i>Tabella 16 – test di solubilità del PAR.....</i> | 136 |
| <i>Tabella 17 – Proprietà termo-meccaniche dei film micro e nanocompositi a base di PAR</i> | 138 |

I Introduzione

La società dell'informazione ha modificato il nostro stile di vita garantendo un accesso sempre più semplice, rapido ed interattivo a dati, immagini, musica ecc., attraverso efficienti sistemi e protocolli di comunicazione. Il motore di questa rivoluzione è la disponibilità di tecnologie e sistemi ad alte prestazioni e a basso costo in grado di elaborare, immagazzinare, veicolare e visualizzare informazioni.

I dispositivi ed i circuiti basati sulla tecnologia del silicio cristallino, caratterizzati da un continuo perfezionamento delle prestazioni negli ultimi 50 anni, sono stati al centro di questa rivoluzione. Tuttavia, la tecnologia del silicio presenta dei costi medio-alti (circa 500-1000 \$/m², a seconda della complessità del circuito implementato), quindi non è adatta per applicazioni di tipo *large area electronics*, dove il basso costo è un requisito essenziale.

Per soddisfare tale requisito è necessario un approccio industriale nuovo, che utilizzi materiali, tecnologie di fabbricazione e soluzioni circuitali diversi da quelle tradizionali dei circuiti integrati in silicio cristallino.

In questo approccio rientra l'uso di substrati polimerici per la realizzazione di un'ampia gamma di applicazioni elettroniche, quali *display*, etichette elettroniche, identificatori a radiofrequenza (RFID), celle solari, *scanner* per impronte, memorie.

I vantaggi principali derivanti dall'utilizzo di substrati plastici in sostituzione di quelli convenzionali in vetro sono¹:

- flessibilità;
- processi di lavorazione più semplici;
- riduzione del peso del 30%;
- riduzione dello spessore del 50% (membrana polimerica:100-300 μm, vetro: 500-600μm);
- maggiore robustezza dei dispositivi sia nella fase di fabbricazione che nell'utilizzo finale.

Con riferimento alla possibilità di una più semplice lavorazione, il vantaggio deriva essenzialmente dal fatto che le sostanze organiche sono solubili in solventi comuni, e

¹ D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang, *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).

ciò ne permette la deposizione in strati sottili con procedimenti economici ed eseguibili in normali condizioni ambientali come lo *spin coating* o attraverso innovative tecniche di stampa *inkjet*.

La disponibilità, oggi, di sistemi polimerici resistenti a temperature elevate ha consentito l'utilizzo di tecnologie di produzione *low cost* derivate da quelle originariamente sviluppate per la realizzazione di dispositivi su substrati inorganici. Inoltre, le tecnologie per la deposizione di *film* inorganici sottili su substrati polimerici sono, da molti anni ormai, la chiave tecnologica per lo sviluppo di nuovi dispositivi optoelettronici multifunzionali basati su tecnologie a basso costo e ridotto impatto ambientale².

In questo scenario generale si colloca il presente lavoro di ricerca, che prende spunto dalla necessità dell'industria microelettronica, di *sviluppare substrati polimerici flessibili idonei ad applicazioni optoelettroniche*, o comunque di supporto alla microelettronica flessibile ed in grado di sostituire il vetro.

Per elettronica flessibile si intendono tutte quelle tecnologie capaci di assemblare ed integrare dispositivi elettronici multifunzionali su un unico substrato pieghevole.

Le attività di ricerca, quindi, si sono focalizzate sulla necessità, nata nell'ultimo decennio, di sostituire il vetro con substrati polimerici leggeri, flessibili e termomeccanicamente stabili per la realizzazione di componenti elettronici su larga scala.

Nonostante le tecnologie produttive per questo tipo di applicazioni (OLED, *Solar Cells*, ecc.) derivino essenzialmente da quelle sviluppate per i substrati inorganici (vetro), l'uso dei polimeri impone nella fase dello sviluppo del substrato, uno studio accurato, sia nella selezione e sviluppo del sistema polimerico che nelle condizioni di processo, in modo da rendere compatibili gli intervalli di stabilità dei materiali nell'ambito delle finestre di produzione.

Infatti, la differenza principale tra i substrati inorganici e quelli polimerici risiede nella maggiore stabilità termomeccanica ed effetto barriera alla permeazione dei gas dei primi. I polimeri, invece, esibiscono una stabilità termomeccanica inferiore alle alte temperature sia per il verificarsi di transizioni di fase, sia per l'innescarsi di reazioni di degradazione termica. In ragione di ciò, dal punto di vista del processo, ancora oggi

² T. Serikawa, S. Shirai, A. Okamoto, S. Suyama, *IEEE Trans. Electron.*, vol.36, p.1939, **1989**.

vengono condotti studi e prodotti lavori nel tentativo di ridurre le temperature in gioco per la realizzazione dei componenti microelettronici.

Parallelamente, la ricerca si muove anche nella direzione dello sviluppo di polimeri resistenti a temperature sempre maggiori. In alcuni casi, le proprietà dei materiali polimerici dipendono anche dalle condizioni di processo in cui sono stati manufatti, rendendo ancora più complessa la caratterizzazione degli stessi e l'ottimizzazione delle condizioni di processo.

Obiettivo del presente progetto di ricerca è stato lo studio e la messa a punto di un substrato polimerico composito, trasparente e flessibile, ad elevate prestazioni termomeccaniche e migliorate proprietà adesive nei confronti di *layer* organici funzionali.

Pertanto, le attività di ricerca che saranno descritte di seguito si inseriscono nell'ambito trasversale delle *problematiche relative all'accoppiamento chimico/fisico di compositi termoplastici*. Non a caso, i polimeri che vengono utilizzati con successo in diversi settori applicativi, e che vanno dai biomateriali ai rivestimenti protettivi, ai compositi funzionali, vengono sottoposti a trattamenti chimico-fisici per *modificarne le proprietà superficiali*, quali ad esempio la composizione chimica, l'idrofilicità, la ruvidità, la cristallinità e la conducibilità. In particolare, si ricorre a tecniche di *surface modification* per:

- produrre specifici gruppi funzionali sulla superficie in grado di interagire con gruppi funzionali presenti su materiali da assemblare;
- aumentare l'energia superficiale del substrato;
- modificare l'idrofobicità del polimero;
- migliorare l'inerzia chimica del *film* polimerico verso sostanze aggressive che possono deteriorare il polimero;
- cambiare la morfologia della superficie polimerica per aumentarne la ruvidità o modificarne la cristallinità;
- aumentare la conducibilità elettrica superficiale.

Per quanto riguarda la *stabilità termica e termomeccanica* dei substrati, si tratta di una tematica di interesse trasversale quando si parla di materiali avanzati e di nanotecnologie. Infatti, i comparti tecnologici avanzati richiedono alla scienza dei materiali un'articolazione della ricerca basata sulle principali capacità abilitanti che si prevede siano i *driver* della richiesta industriale nei prossimi anni. Tra di esse un ruolo

primario è giocato dal tema delle proprietà termomeccaniche dei polimeri: elevate caratteristiche di resistenza alle elevate temperature. Tale tema è di particolare interesse, oltretutto per il settore microelettronico, anche per il settore energia, per applicazioni nei reattori di nuova generazione o nelle turbine a gas industriali, e per il settore aeronautico, nei sistemi propulsivi.

Le attività di ricerca descritte, sono state svolte presso i laboratori della sede di Portici del CNR – IMCB e presso la sede del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

Il presente lavoro è stato sviluppato nell'ambito del progetto Firb POLIFLEX (RBIP06SH3W), finanziato dal MIUR, in cui uno degli obiettivi principali è stato la messa punto di un substrato flessibile con migliorate proprietà adesive nei confronti di inchiostri funzionali e *layer* inorganici. A tal proposito, sono state messe a punto tecniche di funzionalizzazione superficiale con l'obiettivo di incrementare la bagnabilità del substrato polimerico, migliorandone le proprietà adesive.

Altri *input* sono arrivati, invece, dalla collaborazione tra il CNR - IMCB e Ferrania Technologies SpA, azienda produttrice del tecnopolimero AryLite, nell'ambito di un processo di ottimizzazione del *film* termoplastico atto a migliorarne la stabilità termomeccanica.

Il presente lavoro di tesi è stato strutturato in tre sezioni principali: Materiali e Metodi, Risultati e Conclusioni.

Nel capitolo "Materiali e Metodi", oltre allo studio bibliografico preliminare di selezione dei materiali utilizzati per le attività di ricerca, è riportata la descrizione delle apparecchiature e delle tecniche di analisi dei sistemi sviluppati. Contestualmente, nel suddetto capitolo, vengono introdotti i processi e le tecniche adoperate per la realizzazione dei compositi (micro, nano e multistrato), per la funzionalizzazione e relativa analisi superficiale dei substrati, per la deposizione di ossidi inorganici e per lo studio delle proprietà adesive.

Nel capitolo "Risultati" è illustrata l'attività sperimentale di sviluppo ed analisi dei dati, finalizzata al conseguimento degli obiettivi del presente lavoro.

Nell'ultima sezione vengono espone le conclusioni dell'intero percorso evidenziando i dati più importanti emersi dal presente lavoro di tesi.

Di seguito, viene brevemente illustrato lo stato dell'arte del settore microelettronico focalizzato sull'utilizzo di substrati polimerici flessibili.

I.1. Stato dell'arte

La possibilità di realizzare *display* flessibili con peso ridotto e spessore contenuto ha indotto numerosi produttori a svolgere intense ricerche sulla realizzazione di *display* flessibili a base di cristalli liquidi (LCD)^{3,4,5,6,7}, di diodi organici elettro-luminescenti (OLEDs)^{8,9,10} e di dispositivi elettro-foretici¹¹.

L'introduzione di substrati flessibili nella realizzazione di *display* di nuova generazione ha reso la loro realizzazione compatibile con innovativi processi di produzione impieganti la deposizione dei materiali attivi da soluzione attraverso tecniche quali lo *spin coating* e l'*inkjet*, garantendo così processabilità di elevati quantitativi di materiale a costi contenuti^{12,13,14}.

La realizzazione di *display* flessibili prevede l'impiego di due diverse tipologie di materiali: vetri flessibili caratterizzati da un ridotto spessore e substrati polimerici flessibili con caratteristiche definite dalla classe chimica del materiale impiegato. Nel primo caso, l'utilizzo del vetro garantisce elevate proprietà barriera del substrato, ma ne limita in modo determinante la flessibilità. Nel secondo caso, affinché i substrati polimerici siano idonei a sostituire il vetro nella realizzazione di *display*, devono possedere alcune proprietà quali la trasparenza, la stabilità dimensionale, la stabilità termica, la resistenza ai solventi, un basso coefficiente di espansione termica (CLTE) e un'opportuna morfologia (superficie a bassa rugosità). Siccome nessun substrato

³ P. J. Slikkerveer, *Inf. Disp.*, **2003**, 3, 20–24.

⁴ P. J. Slikkerveer, *Conference Proceedings from 22nd International Display Research Conference*, **2002**, 273–276

⁵ N. D. Young, M. J. Trainor, S-Y Yoon, D. J. McCulloch, R. W. Wilks, A. Pearson, S. Godfrey, P. W. Green, S. Roosendaal and E. Hallworth, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2003**, 769, paper H2.1

⁶ S. H. Won, C. B. Lee, H. C. Nam, J. Jang, J. K. Chung, M. Hong, B. S. Kim, Y. U. Lee, S. H. Yang, J. M. Huh and K. Chung, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 992–995

⁷ Y. H. Kim, S. K. Park, J. I. Han, D. G. Moon and W. K. Kim, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 996–999

⁸ K. Heeks and S. Hough, *Inf. Disp.*, **2003**, 4&5, 14–19

⁹ J. G. Innocenzo, R. A. Wessel, M. O'Regan and MSellers, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 1329–1335.

¹⁰ A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski and N Rutherford, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 868–871

¹¹ Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates and M. McCreary, *Nature*, **2003**, 423, 136.

¹² C. MacPherson, M. Anzlowar, J. Innocenzo, D. Kolosov, W. Lehr, M. O'Regan, P. Sant, M. Stainer, S. Sysavat and S. Venkatesh, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 1191–1193

¹³ H. Sirringhaus, S. E. Burns, C. Kuhn, K. Jacobs, J. D. MacKenzie, M. Etchells, K. Chalmers, P. Devine, N. Murton, N. Stone, D. Wilson, P. Cain, T. Brown, A. C. Arais, J. Mills and R. H. Friend, *Society For Information Display, Digest of Technical Papers*, **2003**, 1084–1087

¹⁴ R. van den Berg, *Displays Europe*, **2001**, 15–19

polimerico tal quale riesce a soddisfare l'intero insieme di requisiti, è indispensabile ricorrere a substrati polimerici quali sistemi multistrato costituiti generalmente da materiali compositi^{15,16}. Tali sistemi "ricoprenti" sono in grado di assicurare un incremento delle proprietà barriera di alcuni ordini di grandezza pur salvaguardando la flessibilità del substrato.

Contemporaneamente la realizzazione di *sistemi multistrato ibridi*, costituiti da una combinazione di strati organici ed inorganici, impone l'inserimento di strati *buffer* in grado di ridurre le tensioni all'interfaccia e migliorare la resistenza meccanica del sistema.

I polimeri attualmente impiegati per la realizzazione di dispositivi microelettronici possono essere classificati come termoplastici amorfi e termoplastici semicristallini, entrambi processabili da fuso, e substrati aromatici e policiclici non processabili da fuso. Il gruppo dei polimeri termoplastici semicristallini include il polietilentereftalato (PET) prodotto dalla DuPont Teijin Films SpA con il nome Teijin Films Mylar e il polietilene naftalato (PEN) prodotto sempre dalla DuPont con il nome Teijin Films Teonex. Grazie alla processabilità da fuso e ad una temperatura di transizione vetrosa (T_g) superiore al PET, il PEN è oggi il polimero termoplastico semicristallino maggiormente adattabile alla realizzazione di microdispositivi elettronici. Una seconda classe di substrati può essere ricondotta ai polimeri termoplastici non cristallini tra cui il policarbonato (PC) prodotto dalla General Electric Company con il nome di GE Lexan e caratterizzato da una T_g di 150°C, il polieterosulfone (PES) prodotto dalla Sumitomo Corporation con il nome di Sumilite e caratterizzato da una T_g di 220°C. Per quanto riguarda i polimeri non processabili da fuso, essi includono un poliarilato, Arylite, prodotto dalla Ferrania, un polimero olefinico ciclico, polinorborenene (PCO), e una poliimmide (PI) prodotta dalla DuPont con il nome di Kapton.

La valutazione della temperatura di transizione vetrosa è fondamentale per analizzare la stabilità termica e dimensionale dei substrati in tutti quei processi di deposizione per i quali la posizione dei differenti strati è una proprietà critica per il corretto funzionamento dei dispositivi elettronici. *Film* polimerici subiscono variazioni dimensionali in prossimità della T_g dovuti a rilassamenti molecolari, associati ad una maggiore mobilità delle catene polimeriche. Il controllo della riproducibilità di tali

¹⁵ P. J. Slikkerveer, Inf. Disp., **2003**, 3, 20–24.

¹⁶ P. J. Slikkerveer, Conference Proceedings from 22nd International Display Research Conference, **2002**, 273–276

effetti è fondamentale nei processi ciclici in temperatura a cui i substrati sono sottoposti nella realizzazione dei dispositivi. Il parametro di riferimento è il coefficiente di espansione termica lineare (CLTE) che dovrebbe essere inferiore a 20 ppm/°C. L'impiego di substrati polimerici flessibili nella realizzazione di dispositivi elettronici fornisce infatti la possibilità di processare campioni ad ampia area anche con processi in continuo, ma la loro applicazione è in parte limitata proprio dalla minore stabilità termica e dimensionale rispetto ai convenzionali substrati in vetro. La produzione di dispositivi elettronici prevede attualmente la movimentazione dei campioni attraverso varie fasi di processo e l'introduzione di substrati flessibili in tali linee impone la modifica di alcune lavorazioni. È fondamentale quindi selezionare substrati polimerici caratterizzati da opportune proprietà meccaniche: la scelta di substrati semicristallini o biorientati, se da un lato è in grado di garantire una maggiore rigidità rispetto ai substrati amorfi, dall'altro potrebbe comprometterne le proprietà ottiche. Contemporaneamente, elevati valori del Modulo di Young, caratteristici di alcune classi di polimeri, potrebbero fornire un vantaggioso ausilio nella semplificazione dei processi realizzativi.

La trasmittanza dei *film* è fondamentale per tutte quelle applicazioni in cui si prevede una trasmissione della luce attraverso il substrato (esempio OLED con configurazione *bottom emitting*).

Le *performance* richieste possono essere identificate con una trasmissione totale di luce (TLT) maggiore del 85% nel *range* visibile (400-800 nm) e una opacità inferiore allo 0.7%. Queste caratteristiche possono anche non essere soddisfatte nel caso della realizzazione di dispositivi *top emitting*. Tale configurazione permetterebbe l'impiego di una più ampia gamma di substrati (tipo PI), ma implicherebbe la necessità di impiegare strati incapsulanti ad alta trasparenza. La procedura impiegata in campo internazionale per analizzare la trasparenza di un substrato polimerico è la ASTM D1003 (*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*).

La morfologia superficiale è anch'essa importantissima nella realizzazione di microdispositivi, influenzando in modo drammatico l'esito dei processi di deposizione e le *performance* dei dispositivi stessi. La rugosità superficiale dei substrati flessibili è fondamentale nel determinare l'interazione con strati organici attivi, con *layer* conduttivi o con sistemi barriera. La presenza di *spike* superficiali nel substrato polimerico può perturbare tale interazione. La loro insorgenza può essere dovuta sia a

condizioni del processo realizzativo, quindi ottimizzabili, sia a proprietà intrinseche del materiale stesso e che quindi non possono essere modificate.

Tutti i substrati impiegati in microelettronica dovrebbero garantire proprietà barriera simili al vetro. I substrati flessibili tipicamente garantiscono proprietà barriera al vapor acqueo nell'ordine di $1-10 \text{ gm}^{-2}\text{day}^{-1}$ e al flusso di ossigeno di $1-10 \text{ mL m}^{-2}\text{day}^{-1}$. Gli OLED però richiedono barriere maggiori ($< 10 \text{ gm}^{-6}\text{day}^{-1}$ per il vapor acqueo e $< 10^{-5} \text{ mLm}^{-2}\text{day}^{-1}$ per il flusso d'ossigeno). Ciò ha determinato un crescente interesse per *coating* ad elevate proprietà barriera. Al momento però lo sviluppo di tali *coating* è anche accompagnato dalla difficoltà di apprezzare valori così bassi di trasmissione. Il metodo largamente impiegato è rappresentato dal *Calcium test*, dove la capacità barriera di un *coating* viene stimata analizzando l'ossidazione di un *layer* di Calcio incapsulato dal *coating* stesso: il grado di ossidazione è ottenuto attraverso misure di trasmittanza. I primi *coating* protettivi sono stati realizzati mediante evaporazione di *layer* di ossidi di silicio. L'organizzazione di tali *layer* era tuttavia caratterizzata da imperfezioni di 2 o 3 nanometri, attraverso le quali avveniva comunque una rapida migrazione dell'atmosfera esterna. *Annealing* ad elevate temperature avrebbero potuto migliorare l'organizzazione del *layer*, ma le temperature richieste non erano applicabili a substrati polimerici. Si è passato quindi allo studio di sistemi incapsulanti multistrato basati su deposizioni successive di *layer* organici-inorganici. Le procedure impiegate in campo internazionale per analizzare le proprietà barriera di substrati polimerici alla trasmissione del vapor acqueo sono la ASTM F1249-06 (*Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor*), la ASTM F372-99(2003) (*Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Flexible Barrier Materials Using an Infrared Detection Technique*), la ASTM E398-03 (*Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement*), la ASTM D6701-01 (*Standard Test Method for Determining Water Vapor Transmission Rates Through Nonwoven and Plastic Barriers*).

Le procedure impiegate in campo internazionale per analizzare le proprietà barriera di substrati polimerici alla trasmissione dell'ossigeno sono la ASTM D3985-05 (*Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*), la ASTM D1434-82(2003) (*Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting*), la ASTM

INTRODUZIONE

1927-98(2004) (*Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector*).

Partendo dallo stato dell'arte, tale lavoro di dottorato ha avuto l'obiettivo di sviluppare substrati polimerici idonei alla realizzazione di dispositivi trasparenti e flessibili.

II Materiali e Metodi

Nell'ambito del presente lavoro di dottorato sono stati preparati dei sistemi compositi polimerici aventi proprietà ottiche, meccaniche e chimiche idonee per applicazioni nella realizzazione di dispositivi optoelettronici, come ad esempio LCD o *display* OLED. La preparazione di sistemi compositi funzionali prevede l'interazione tra materiali organici ed inorganici. Per poter ottenere un buon accoppiamento chimico-fisico tra materiali diversi è necessario selezionarli in base ai requisiti richiesti dall'applicazione ed identificare le tecniche di processo più appropriate¹⁷.

I materiali utilizzati nel corso della ricerca sono matrici polimeriche termoplastiche (poliesteri), cariche inorganiche a basso CTE, sistemi epossidici ed ossidi inorganici per la deposizione di *layer* funzionali.

In quanto alle metodologie, sarà presentata la messa a punto delle tecniche adottate per la preparazione di *film* micro- e nanocompositi, per la funzionalizzazione superficiale, per la deposizione di strati inorganici e per la realizzazione di un sistema multistrato trasparente, flessibile ed a basso CTE.

II.1. Materiali

II.1.1. Substrati polimerici

L'impiego di substrati polimerici in processi realizzativi per microdispositivi impone che essi siano caratterizzati da un'elevata resistenza alle alte temperature, da un'elevata compatibilità con i materiali da depositare e da un'adeguata bagnabilità.

La bagnabilità è una proprietà intrinseca del materiale e può contrastare sino ad inficiare la deposizione dei *layer* organici desiderati. Per una buona adesione dei materiali depositati è indispensabile che il substrato sia caratterizzato da una elevata energia superficiale in grado di favorire l'adesione, minimizzando le tensioni all'interfaccia, da una rugosità di circa 1-2 nm in grado di garantire un'elevata superficie di contatto, una minima concentrazione di *spike*, responsabili dei più importanti fenomeni di degrado dei dispositivi, da una flessibilità ed un coefficiente di espansione termica (*Coefficient of Thermal Expansion*, CTE) confrontabile con quelli del materiale depositato.

¹⁷ Y Hong, Z He, NS Lennhoff, DA Banach, J Kanicki, *Transparent Flexible Plastic Substrates for Organic Light-Emitting Devices*, Journal of Electronic Materials, Vol. 33, No. 4, **2004**, 312.

Quest'ultimo punto diviene d'importanza fondamentale in tutte le applicazioni che prevedono la realizzazione di dispositivi elettronici mediante deposizione di strati inorganici a contatto diretto con il substrato polimerico. Le differenti proprietà termomeccaniche dei materiali accoppiati può condurre alla formazione di difetti all'interfaccia, dovuti a sollecitazioni termiche (processi di deposizione ad elevata temperatura) o meccaniche (flessioni del sistema).

Alla luce di tali considerazioni è fondamentale intervenire con l'inserimento di strati interfacciali in grado di garantire una graduale variazione delle proprietà termomeccaniche all'interfaccia. Sistemi interfacciali possono essere costituiti sia da un singolo strato (organico o inorganico) che da sistemi multistrato (organico-inorganico). Inoltre, è possibile abbassare il CTE del substrato polimerico mediante la realizzazione di sistemi compositi, contenenti cariche inorganiche caratterizzate da bassi o nulli valori di CTE (nei *range* delle temperature di deposizione). Inoltre, nel caso di dispositivi optoelettronici, il substrato polimerico deve possedere anche buone proprietà ottiche.

Poiché i processi di deposizione dei *layer* funzionali inorganici possono avvenire anche a temperature piuttosto elevate ($> 200^{\circ}\text{C}$), come ulteriore complicazione, oltre all'insorgenza di *stress* termomeccanici, si può avere anche la degradazione termica del polimero, con conseguente perdita delle proprietà ottiche. Tale meccanismo può innescarsi anche a temperature inferiori rispetto a quella di processo, per cui è necessario selezionare dei polimeri caratterizzati da un'elevata stabilità termica.

In definitiva, la prima selezione di substrati è stata condotta ricercando polimeri trasparenti con una buona resistenza alla processabilità ad elevate temperature (ad esempio nella deposizione e ricristallizzazione di silicio amorfo si raggiungono temperature superiori ai 300°C ¹⁸), buone qualità ottiche, come richiesto dalle principali applicazioni dei dispositivi (tra tutte spicca la produzione di *display* piatti a cristalli liquidi), buone proprietà termomeccaniche e buona resistenza ai solventi.

Tali parametri hanno portato all'individuazione di un ridotto numero di polimeri commerciali in grado di soddisfare tali requisiti, rendendo questa fase di indagine preliminare particolarmente complessa. Sono state prese in esame entrambe le classi di polimeri: termoplastici e termoindurenti.

¹⁸ Imparato A., Minarini C., Rubino A., Tassini P., Villani F., Guerra A., Amendola E., Della Sala D., *Thin silicon films on polymeric substrates*, Macromol. Symp. **2005**, vol. 228, pp.167-176.

Le resine termoindurenti sono disponibili allo stato liquido o solido ed, in seguito ad una reazione di reticolazione, assumono la forma e la consistenza desiderata senza che vi sia la possibilità di lavorarli ulteriormente. Le difficoltà legate ad un attento controllo del grado di conversione durante la reazione di reticolazione rendono sfavorevole l'utilizzo dei polimeri termoindurenti, nonostante essi presentino una stabilità dimensionale maggiore rispetto a quelli termoplastici.

I polimeri termoplastici, invece, sono caratterizzati da una processabilità reversibile in quanto rammolliscono per azione del calore e solidificano per raffreddamento. Inoltre, mostrano maggiore tenacità e migliori proprietà ottiche (trasparenza) rispetto ai termoindurenti. Essi sono già ampiamente utilizzati nella realizzazione di dispositivi optoelettronici e sono disponibili sul mercato già in forma di *film* termoplastici a spessore definito. Per tali motivi, la ricerca si è focalizzata sui termoplastici.

Lo studio preliminare della letteratura scientifica^{19,20} e tecnica^{21,22,23,24} di materiali polimerici ha, quindi, permesso di selezionare una serie di polimeri termoplastici, sia amorfi^{25,26,27,28,29} che semicristallini^{30,31}, ad elevate prestazioni termo-meccaniche.

Tabella 1 - Proprietà dei substrati polimerici

| Sigla | Materiale | Amorfo | Semicristallino | T_g (°C) | T_m (°C) |
|---------|----------------------|--------|-----------------|------------|------------|
| PC | Policarbonato | x | | 150 | |
| PET | Polietilenterefalato | | x | 80-90 | 240-260 |
| PEI | Polietierimmide | x | | 217 | |
| PEN | Polietilenaftalato | | x | 120-140 | 270 |
| PES | Polietersolfone | x | | 222 | |
| PEEK | Polieterochetone | | x | 140 | 340 |
| AryLite | Poliarilato | x | | 320 | |

I polimeri riportati in Tabella 1 sono tutti potenziali candidati per applicazioni optoelettroniche grazie alle elevate temperature di transizione di fase. Uno studio termo-

¹⁹ J. Brandrup, H.E. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed. New York, Wiley, **1989**.

²⁰ Myeon-Cheon Choi, Youngkyoo Kim, Chang-Sik Ha, *Prog. Polym. Sci.* 33, 581–630, **2008**

²¹ http://www.rutlandplastics.co.uk/plastic_materials.shtml

²² <http://www.engineeringtoolbox.com/physical-properties-thermoplastics.html>

²³ DuPont Teijin Films TEONEX Q83 Data sheet

²⁴ <http://www.comfil.biz/matrix-polymers.php>

²⁵ Yan M, Kim TW, Erlat AG, Pellow M, Foust DF, Liu J, et al. *Proc IEEE* **2005**;93:1468–77.

²⁶ Jang J, Han SH. *SID Dig* **2005**;36:10–3.

²⁷ Yeh YH, Cheng C-C, Ho K-Y, Chen P-C, Lee MH, Huang J-J, et al. *SID Dig* **2007**;38:1677–9.

²⁸ Angiolini S, Avidano M. *SID Dig* **2001**;32:651–3.

²⁹ Long K, Kattamis A, Cheng I-C, Gao YX, Gleskova H, Wagner S, et al. *SID Dig* **2005**;36:313–5.

³⁰ Burns SE, Reynolds K, Reeves W, Banach M, Brown T, Chalmers K, et al. *SID Dig* **2005**;36:19–21.

³¹ Gelinck GH, Huitema HEA, Mil MV, Veenendaal EV, Lieshout PJGV, Touwslager FJ. *SID Dig* **2005**;36:6–9.

meccanico, inoltre, ha confermato che tutti i polimeri in tabella presentano buone proprietà di resistenza meccanica e in alcuni casi buona stabilità dimensionale. Nonostante ciò, dopo la prima fase di selezione, il lavoro è stato orientato sui poliesteri, risultati i più promettenti.

Infatti, il PES ed il PEI, seppur trasparenti e resistenti a temperature elevate, in seguito alla deposizione di *layer* inorganici, hanno prodotto dei substrati opachi. Anche il PEEK, caratterizzato da straordinarie proprietà meccaniche e un'elevata resistenza chimica, è stato scartato in quanto opaco.

Il PC è un polimero amorfo, incolore e perfettamente trasparente, che tuttavia si idrolizza facilmente. Dalle analisi effettuate ha mostrato buone caratteristiche meccaniche per temperature inferiori alla T_g . Al di sopra della T_g (circa 150°C) il modulo elastico diminuisce drasticamente ed aumenta il coefficiente di espansione termica, per cui il materiale mostra una deformazione inaccettabile alle temperature del processo di deposizione che ne rende di fatto impossibile l'utilizzo.

I candidati che sono risultati idonei al prosieguo del lavoro sono due poliesteri semicristallini, il PET ed il PEN, e un poliestere amorfo a base di poliarilato. In particolare sono stati selezionati l'AryLite, prodotto e commercializzato dalla Ferrania, il Mylar A50 (Polietilene Tereftalato) ed il Teonex Q51 (Polietilene Naftalato), entrambi prodotti dalla DuPont.

Il PET ed il PEN sono già utilizzati come substrato in diverse applicazioni microelettroniche. Sono caratterizzati da una buona resistenza ai solventi ed, in seguito a trattamenti termici, è possibile impartire loro una buona stabilità dimensionale. L'AryLite presenta eccellenti proprietà ottiche e termiche e buone proprietà meccaniche.

L'AryLite è un poliestere aromatico amorfo, a base di bisfenolo-F e una miscela al 50% di acido iso- e tereftalico, caratterizzato da una rigida struttura molecolare. L'unità ripetitiva è riportata in Figura 1.

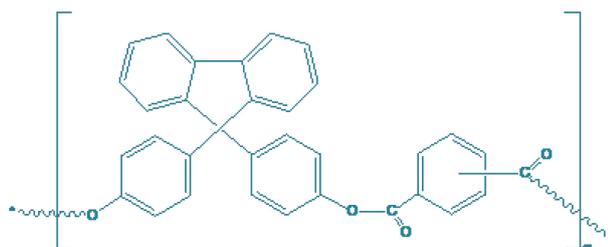


Figura 1 - Unità ripetitiva dell'AryLite

Il Mylar A50 è un Polietilene Tereftalato (PET) semicristallino e biorientato.

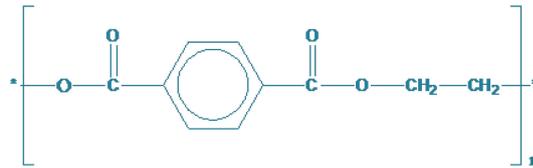


Figura 2 - Unità ripetitiva del Mylar

Il Teonex Q51 è un Polietilene Naftalato (PEN) semicristallino e biorientato.

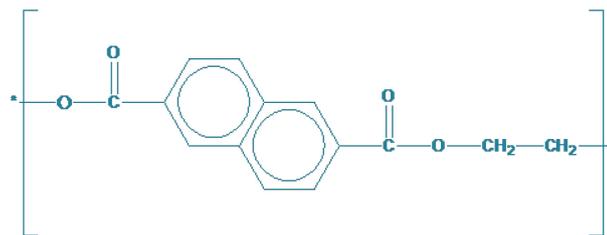


Figura 3 - Unità ripetitiva del Teonex

Tutti e tre i materiali sopracitati sono stati adoperati sotto forma di *film* dello spessore di 100 μm .

Nel caso dei materiali polimerici, il parametro che regola la stabilità termica e dimensionale è la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Per temperature superiori alla T_g , i polimeri presentano una maggiore mobilità delle catene con conseguente alterazione delle proprietà fisiche e meccaniche. Il PET ed il PEN, con T_g rispettivamente di circa 80°C e 130°C, non sembrerebbero in grado di garantire la stabilità termica necessaria alla realizzazione di dispositivi OLED. Tuttavia, si deve tener presente che la massima temperatura alla quale un substrato può essere utilizzato (T_{max}) coincide con la T_g solo nel caso dei polimeri amorfi; per i polimeri semicristallini entrano in gioco altri fattori, legati alla cristallinità del sistema, che portano ad una stabilità termica anche al di sopra della T_g .

Pur restando, quindi, PET e PEN possibili candidati nell'ambito dello studio di tecnopolimeri innovativi per applicazioni microelettroniche, l'attenzione maggiore sarà rivolta all'Arylite, che da una prima analisi e sulla base delle informazioni fornite dal produttore, è sembrato essere il poliesteri con le migliori proprietà ottiche e termiche, tali da renderlo estremamente promettente come substrato per la deposizione di *film* inorganici. Oltre al materiale tal quale sono stati studiati anche dei campioni di Arylite 100HC dotati di un rivestimento (*hardcoat*), avente la funzione di protezione del *film* da agenti chimici. Tuttavia, non essendo state fornite dal produttore schede tecniche sulla

MATERIALI E METODI

tipologia del rivestimento, si è continuato con uno studio approfondito del materiale senza *hardcoat*.

II.1.2. Cariche inorganiche

I polimeri, identificati nella sezione precedente, dovranno poter essere utilizzati come substrati nella realizzazione di dispositivi elettro-ottici e, quindi, saranno accoppiati con *coating* inorganici (*layer* dielettrici). L'elevato coefficiente di espansione termica (CTE) dei termoplastici può indurre problemi all'interfaccia polimero/inorganico, dove gli *stress* termici danno luogo a fenomeni di *cracking* o di *peeling*. Per cui è stato oggetto di studio l'inserimento di *filler* inorganici nel polimero come metodo versatile per superare questi problemi, annullando o riducendo la differenza di CTE all'interfaccia³². Tale studio ha portato alla realizzazione di micro- e nanocompositi.

Sono state selezionate cariche inorganiche a basso coefficiente di dilatazione termica (CTE) nei *range* di temperatura dei processi di deposizione dei *layer* funzionali. Inoltre, tali sistemi compositi sono stati sviluppati cercando di lasciare inalterate le caratteristiche termiche ed ottiche della matrice di partenza.

Nella selezione delle cariche, oltre al CTE, è stato considerato anche un secondo parametro: l'indice di rifrazione (*Refractive Index*, RI). Infatti, un buon *matching* del RI tra la matrice e le cariche favorisce l'ottenimento di un composito trasparente.

Le nanocariche utilizzate sono particelle inorganiche con geometria sferica appartenenti alla famiglia degli ossidi ed in particolare il titanato di piombo (PbTiO₃), l'allumina (Al₂O₃) e la silice (SiO₂), le cui caratteristiche sono riportate nella Tabella 2.

Tabella 2 - Cariche inorganiche selezionate per la realizzazione dei compositi

| | Indice di rifrazione | CTE [$\mu\text{m (m}^\circ\text{C)}^{-1}$] | Diametro (nm) |
|--------------------------------|----------------------|---|------------------|
| SiO ₂ | 1.5404 | 0.5 | 12 |
| Al ₂ O ₃ | 1.6561 | 8.8 | 40-47 |
| PbTiO ₃ | 2.6373 | -3.5 | 2000 |

(fonte: Sleight, *Compounds That Contract on Heating*, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 2854-2860)

Come si evince dalla Tabella 2, tutti i *filler* selezionati esibiscono un CTE molto più basso delle matrici polimeriche riportate nel paragrafo precedente. Pertanto è lecito attendersi una riduzione del CTE del composito in seguito alla dispersione delle cariche nelle matrici. Tuttavia, come descritto di seguito, i risultati che si otterranno dipendono molto dalla morfologia delle cariche e dal loro indice di rifrazione.

³² Yamashina, Isobe and Ando, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 25, 3 (2012) 385-388

Come anticipato nel paragrafo precedente, tra i polimeri studiati, il più promettente è apparso il poliarilato (PAR), per cui i compositi sono stati realizzati utilizzando come matrice il PAR che ha un indice di rifrazione pari a 1.6444.

Tra le cariche selezionate, la più interessante è sicuramente il *titanato di piombo* (PbTiO_3) che mostra un CTE negativo³³. Infatti, il PbTiO_3 è un composto ferroelettrico caratterizzato da una transizione del cristallo cubico³⁴ da regolare a irregolare a causa della distorsione della struttura causata dall'aumento della temperatura.

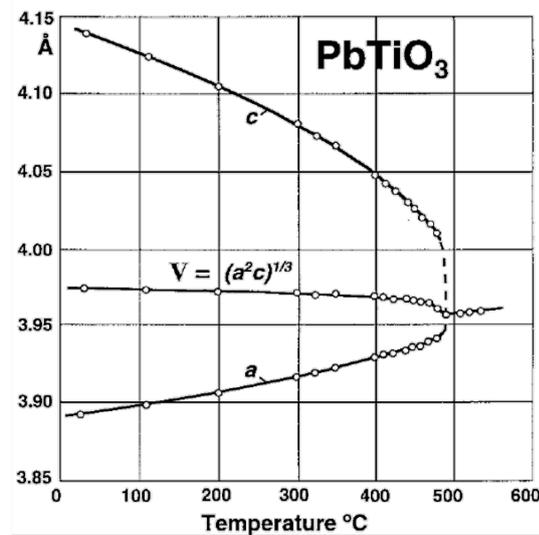


Figura 4 - Assi di cella (a , c) e volume V al variare della temperatura del PbTiO_3 ³⁴

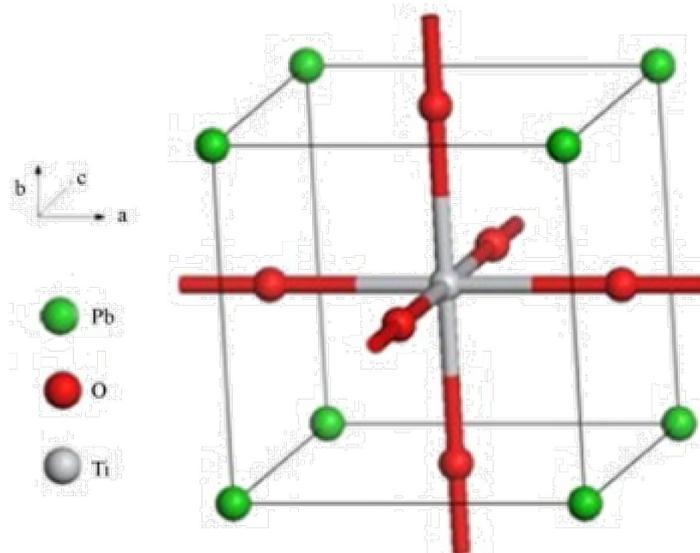


Figura 5 - Schema della struttura del cristallo poliedrico del PbTiO_3

³³ Chandra, Meyer, Best, Hanewald, Wegner, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 295–301

³⁴ A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2854-2860

In particolare, all'aumentare della temperatura, si verifica una dilatazione lungo la direzione a ed una contrazione lungo la direzione c (vedi Figura 4). Questo fenomeno è dovuto ad una riduzione della repulsione che esiste tra gli anioni di titanio quando aumenta la temperatura.

Una delle principali applicazioni delle perovskiti (ABO_3), a cui appartiene il titanato di piombo, è quella di attivatori di catalisi³⁵ per la purificazione dei gas esausti^{36,37}, come ad esempio l'ossidazione del CO, la riduzione del NO e la distruzione della SO_2 . In particolare, il $PbTiO_3$, grazie alle proprietà ferroelettriche, è ampiamente impiegato in elettronica nella realizzazione di memorie non volatili, mentre per via dell'elevato coefficiente elettrottrico e della fotorefrattività viene adoperato nei sensori ottici³⁸.

Il titanato è stato fornito da Sigma Aldrich Co in particelle sferiche micrometriche con diametro inferiore ai 2 μm .

L'*allumina* è presente in diverse forme allotropiche, di cui la più comune, l' α -allumina, detta anche corindone, si ottiene per riscaldamento di $Al(OH)_3$ o $\gamma-Al_2O_3$ al di sopra dei 1000°C. Il corindone è molto duro, ed a causa della sua elevata durezza, nonché alto punto di fusione (2045°C), assenza di volatilità, ottima inerzia chimica (resiste all'attacco degli acidi e non si idrata), buona conducibilità termica e buone proprietà isolanti, trova molte applicazioni negli abrasivi, nei refrattari e nelle ceramiche.

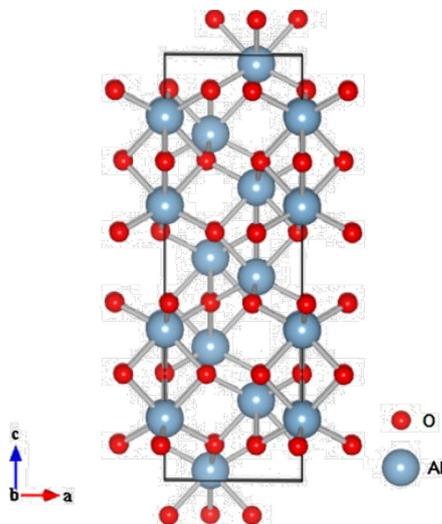


Figura 6 - Struttura cristallina dell' α -allumina³⁹

³⁵ Lv, Gao, Yang, Liu, *Applied Catalysis A: General*, 404, 1–2, **2011**, 54–58

³⁶ L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Táscon, *Adv. Catal.* 36 (2), **1989**, 237–328.

³⁷ J. Evans, H. Lee, in: S.V. Rao (Ed.), *Topics in Environmental Catalysis*, Interscience, New York, **2001**.

³⁸ J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, *Science* 246, **1986**, 1404.

³⁹ Muhammed Açıkgöz, *Optical Materials*, 34, 7, **2012**, 1128–1136

Nella struttura del corindone Al_2O_3 gli ioni di ossigeno sono nelle posizioni reticolari di una cella elementare esagonale compatta, come mostrato in Figura 6. Nella struttura cristallina HCP (*hexagonal closed packing*), come nella struttura CFC (*Cubic Face Centerd*), ci sono tante posizioni interstiziali ottaedriche quanti sono gli atomi nella cella elementare. Tuttavia, poiché l'alluminio ha una valenza di +3 e l'ossigeno una valenza di -2, ci possono essere solo due ioni Al^{3+} ogni tre ioni O^{2-} per mantenere la neutralità elettrica. Quindi gli ioni di alluminio possono occupare solo due terzi delle posizioni ottaedriche del reticolo HCP. Ciò porta a una certa distorsione della struttura, in cui ogni ione Al^{3+} è al centro di un ottaedro. Le nanoparticelle di allumina usate in questo lavoro sono fornite dalla Sigma Aldrich con dimensione media inferiore ai 50 nm.



Figura 7 – Polvere nanometrica di Al_2O_3

Il biossido di silicio SiO_2 puro (*silice*) si trova in natura in due forme cristalline: quarzo e cristobalite. È un solido a reticolo tridimensionale esteso di enorme stabilità. Il silicio è sempre tetraedricamente legato a quattro atomi di ossigeno, ma i legami hanno considerevole carattere ionico. Nella cristobalite gli atomi di silicio sono disposti nella stessa maniera in cui sono disposti gli atomi di carbonio nel diamante (Figura 8). La silice è utilizzata in molte applicazioni grazie alle sue proprietà di inerzia chimica, resistenza termica, biocompatibilità, trasparenza, ecc. Le nanoparticelle di silice amorfa Aerosil 200 sono state fornite dalla Degussa Italia SpA con diametro medio di 12 nm.

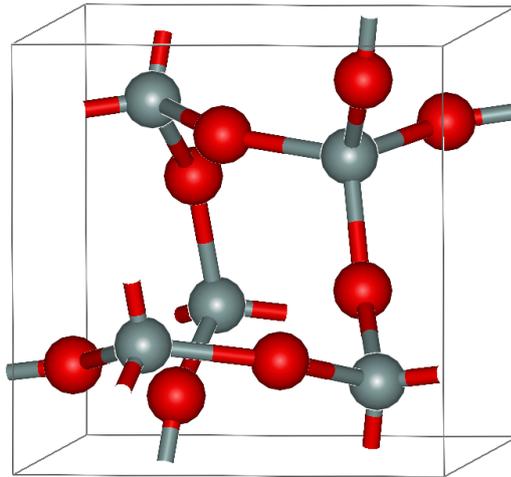


Figura 8 - Struttura cristallina cubica a facce centrate nella cristobalite

II.1.3. Sistema epossidico

Un'altra strategia perseguita per la realizzazione di un sistema multistrato flessibile, trasparente ed a basso CTE è stata quella del multistrato.

In particolare, è stato adoperato per la preparazione del *core* un tessuto di vetro (*glass cloth*, GC) ed un sistema epossidico avente il duplice ruolo di agire da matrice nei confronti del GC e da adesivo nei confronti dei fogli di polimero. Il sistema epossidico è stato sviluppato anche in funzione della trasparenza finale del multistrato. Infatti, il GC si presenta bianco e non trasparente, con un indice di rifrazione pari a 1.5555 (a 632.8 nm). Affinché il composito Resina Epossidica/GC risulti trasparente è necessario che la resina, che va ad impregnare il tessuto di vetro, abbia lo stesso indice di rifrazione dell'inorganico, con una differenza non superiore a 0.001⁴⁰.

Sono stati selezionati diversi prepolimeri e vari agenti di cura, con l'obiettivo di incrociare buone proprietà adesive a ottime proprietà termiche, tenendo come primo riferimento i valori di indice di rifrazione. La fase sperimentale ha, quindi, previsto l'utilizzo dei diversi materiali selezionati, testando varie combinazioni di prepolimeri, ed agenti di cura. Il risultato è che quasi tutti i sistemi con elevate proprietà termiche, ottenuti utilizzando diammine aromatiche, hanno mostrato indici di rifrazione ben diversi da quello del GC. Per cui si è scelto di impiegare un'ammina alifatica (W242).

In definitiva, sono stati adoperati due prepolimeri l'EC253 e l'EC01 entrambi forniti da Camattini SpA. L'EC253 (Diglycidyl ether of bisphenol-A) è una resina epossidica a basso peso molecolare che, curata, si presenta trasparente e flessibile. L'EC01 (tetraglycidyl 4,4'diaminodiphenyl methane) è una resina epossidica rigida caratterizzata da un'alta T_g . L'agente di cura selezionato è l'ammina alifatica W242 fornita anch'essa dalla Camattini.

I prepolimeri presentano due diversi indici di rifrazione, il primo inferiore (1.5280), il secondo (1.5623) superiore a quello dell'inorganico GC.

Il sistema messo a punto è costituito da una miscela dei due prepolimeri con rapporto in peso EC01/EC253 di 1/1, e quantità stechiometrica di W242. Con tale sistema si ottiene un ottimo *matching* dell'indice di rifrazione con il GC, ma la presenza dell'ammina alifatica e del prepolimero flessibile EC253 abbassano la T_g del sistema a circa 80°C.

⁴⁰ Koike, "Optical resin materials with distributed refractive index, process for producing the materials, and optical conductors using the materials" United States Patent ,Patent Number 5541247, 1996

MATERIALI E METODI

Il sistema epossidico è stato preparato mediante l'utilizzo del *Thinky Mixer* (vedi Figura 9). Si tratta di un miscelatore planetario in grado di miscelare, disperdere ed eliminare bolle d'aria (anche con diametro sub-micron) simultaneamente nel sistema in fase liquida.



Figura 9 - Planetary Centrifugal Vacuum Mixer "THINKY MIXER" ARV-310/ARV-310

I prepolimeri sono stati miscelati tra loro e la miscela è stata degasata in un unico *step* impostando i seguenti parametri nel miscelatore planetario:

- *speed*: 800 rpm;
- *vacuum*: 0.2 KPa;
- *time*: 2 min.

In seguito all'aggiunta dell'ammina alla miscela epossidica, il procedimento è stato ripetuto, selezionando opportunamente i parametri:

- *speed*: 2000 rpm;
- *vacuum*: 0,2 KPa;
- *time*: 1 min

Nel primo caso il processo è stato fatto avvenire a velocità minore in maniera tale da riuscire ad estrarre più efficacemente bolle d'aria dal sistema. Nel secondo caso, in seguito all'aggiunta dell'agente di cura, il processo è stato condotto ad una velocità più alta e per un tempo più basso, per evitare che l'innesco della reazione di reticolazione andasse ad incrementare la viscosità del sistema.

II.1.4. Rinforzo di vetro (*Glass cloth*)

Nell'ambito della realizzazione del sistema multistrato flessibile, trasparente ed a basso CTE, sono stati adoperati per la preparazione del *core* un tessuto di vetro e un sistema epossidico. La preparazione del sistema epossidico è stata descritta nel paragrafo precedente.

In particolare, per quanto riguarda l'inorganico, è stato utilizzato un tessuto di vetro dello spessore di 13 μm e indice di rifrazione pari a 1.5555 (632.8 nm); il rinforzo (tipo 1013), *Glass Cloth* (GC), è prodotto dall'azienda Unitika LTD.

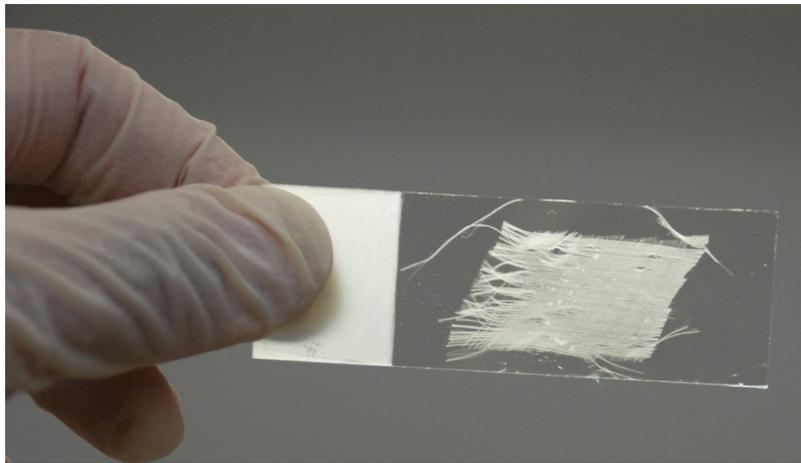


Figura 10 - *Glass Cloth* tipo 1013 della Unitika, imbevuto della resina non curata descritta nel paragrafo precedente

II.1.5. Ossido di Indio e Stagno (ITO)

L'utilizzo di un substrato polimerico nell'ambito della microelettronica, in generale, prevede nella quasi totalità dei casi, la deposizione di *coating* funzionali. In particolare, nel presente lavoro di dottorato si è scelto di depositare per *sputtering* un *coating* di ossido di indio e stagno (ITO), con la funzione di elettrodo, nonché in qualità di barriera all'umidità. Tale scelta deriva dal fatto che, nell'optoelettronica, l'ITO è ampiamente utilizzato come elettrodo trasparente. Infatti, l'ITO risulta trasparente per spessori di qualche centinaio di nanometri.

L'ossido di indio-stagno utilizzato è una soluzione solida di ossido di Indio (III) (In_2O_3) e ossido di stagno (IV) (SnO_2), in percentuale in peso intorno al 90% In_2O_3 e 10% SnO_2 . Come anticipato, la caratteristica principale dell'ossido di indio-stagno è la combinazione di buona conducibilità elettrica e trasparenza ottica. Esso è essenzialmente formato per drogaggio sostitutivo di atomi In^{+3} nella struttura cubica tipo bixbyite dell' In_2O_3 , con atomi di stagno. Lo stagno forma così un legame interstiziale con l'ossigeno ed esiste sia sotto forma di SnO che SnO_2 , presentando quindi rispettivamente una valenza +2 e +4. Questo stato di valenza ha una diretta connessione con la conduttività finale dell'ITO. Lo stato di valenza più basso risulta in una netta riduzione nella concentrazione di portatori di carica, poiché crea un buco nella struttura che si comporta come una trappola di elettroni, riducendone la conducibilità. Dall'altro lato una predominanza dello stato SnO_2 si comporta come un donatore di tipo *n* (*n* sta per negativo) fornendo elettroni alla banda conduttiva. Nel complesso nell'ossido di indio-stagno, sia lo stagno sostitutivo che la lacuna di ossigeno contribuiscono all'alta conduttività.

Nel presente lavoro di dottorato è stato adoperato un *target* cilindrico di ossido di indio e stagno (ITO) di dimensioni 76.2 mm di diametro e 6.35 mm di spessore (Figura 11) per effettuare la deposizione *via sputtering*. La composizione del *target* è 90% in peso di In_2O_3 e 10% di SnO_2 con una purezza del 99.99%.



Figura 11 - *Target* di ITO ($d = 76.2$ mm, $h = 6.35$ mm)

II.2. Micro- e nano-compositi

Nell'ambito del presente lavoro di ricerca, sono stati sviluppati micro e nanocompositi a matrice polimerica termoplastica con l'obiettivo di realizzare dei sistemi flessibili ad elevata stabilità termo-meccanica (basso CTE).

I micro e nano-compositi rappresentano una classe di materiali innovativi ed in qualche modo alternativa ai materiali compositi tradizionali. I nanocompositi sono caratterizzati dall'aver almeno una delle dimensioni del rinforzo disperso dell'ordine massimo del centinaio di nanometri, nonché da un elevato rapporto tra area superficiale e volume, con conseguente prevalenza delle caratteristiche degli atomi di superficie su quelle degli atomi interni.

I materiali compositi di tipo tradizionale sono costituiti da particelle di rinforzo disperse in una matrice che può essere di diversa natura. Anche in questo caso i *filler* vengono aggiunti al polimero liquido e dispersi in maniera omogenea, ma presentano dimensioni che in genere sono comprese tra il micron ed il millimetro.

L'utilizzo di *filler* di dimensioni nanometriche (*nanofiller*) permette di raggiungere un elevato grado di dispersione del *filler* stesso nella matrice e un elevatissimo rapporto volume/superficie del rinforzo; in questo modo è possibile ottenere un consistente miglioramento delle proprietà, mantenendo una lavorabilità del materiale simile a quella di partenza. Inoltre, le nanocariche permettono di ottenere dei sistemi multifunzionali; i *target* che si possono raggiungere includono:

- migliorate proprietà meccaniche, quali resistenza, modulo, rigidità e stabilità dimensionale;
- diminuzione della permeabilità ai gas, all'acqua, al vapor d'acqua e agli idrocarburi;
- maggiore stabilità termica;
- ritardo di fiamma ed emissioni ridotte di fumo;
- resistenza chimica;
- resistenza all'abrasione;
- modifica delle proprietà elettriche.

Da un punto di vista tecnologico, uno degli aspetti sicuramente più interessanti dell'utilizzo di *nanofiller* è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità di carica da aggiungere al polimero, minimizzando in tal modo gli effetti indesiderati, determinati

dall'aggiunta di additivi inorganici (aumento della densità, peggioramento della processabilità e modifica dell'aspetto superficiale del polimero).

Le nanocariche, impiegate nei nanocompositi a matrice polimerica, possono presentarsi come nanoparticelle lamellari se caratterizzate da una sola dimensione dell'ordine dei nanometri, nanoparticelle bidimensionali (nanotubi o *wiskers*) se due delle tre dimensioni sono nell'ordine dei nanometri, formando una struttura elongata, ed infine nanoparticelle isodimensionali se le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro. A quest'ultima categoria appartengono le nanoparticelle sferiche di silice SiO_2 ed allumina Al_2O_3 selezionate nell'ambito del presente lavoro di ricerca. Il PbTiO_3 , invece, è di forma approssimativamente sferica ed ha dimensioni micrometriche, con in particolare il diametro inferiore ai 2 μm .

Una caratteristica morfologica di fondamentale importanza nella comprensione della relazione che intercorre tra struttura e proprietà dei nanocompositi è il rapporto area superficiale/volume dei nanorinforzi. Quando si passa da *microfillers* a *nanofillers* si registrano significativi cambiamenti nelle proprietà fisiche dei materiali, dal momento che cambia il rapporto area superficiale/volume dei *filler* utilizzati. A parità di composizione, un nanocomposito presenta sostanzialmente proprietà differenti da un composito convenzionale⁴¹. Nel caso di rinforzi quali particelle e fibre, l'area superficiale per unità di volume è inversamente proporzionale al diametro del materiale, così, più piccolo è il diametro più grande è l'area superficiale per unità di volume⁴². Come è illustrato nella Figura 12, per i materiali rinforzati con fibre e lamelle, il rapporto S/V è dominato, in particolare per i nanomateriali, dal primo termine dell'equazione, mentre il secondo termine (2/l e 4/l) è trascurabile. Pertanto un cambiamento nel diametro delle particelle, spessore delle lamelle o diametro del materiale fibroso dal *range* micrometrico a quello nanometrico, influenza il rapporto S/V di tre ordini di grandezza⁴³.

⁴¹ RTO Lecture Series, EN-AVT-129, May 2005

⁴² Luo, Daniel, *Compos. Sci. Technol.*, 63(11), 1607–1616, 2003

⁴³ Thostenson, Li, Chou, *Journal of Composites Science & Technology*, 65, 491–516, 2005

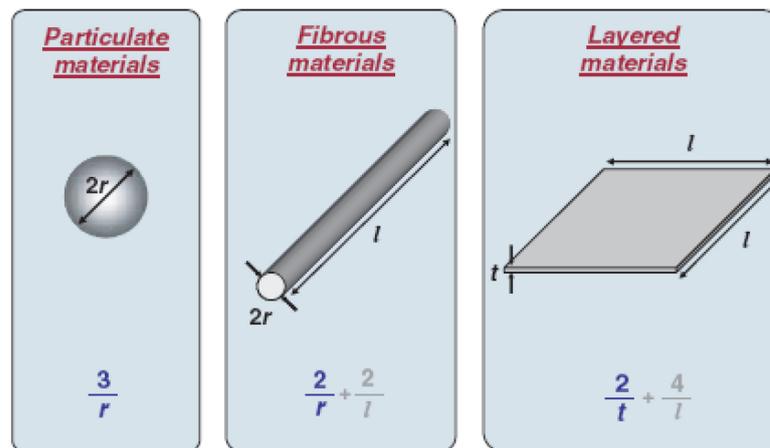


Figura 12 - Rapporto superficie/volume per differenti geometrie dei rinforzi⁴³

Le proprietà dei nanocompositi sono influenzate dalla dimensione della fase dispersa (rinforzo) e dal grado di miscelazione tra rinforzo e matrice polimerica.

Nella sezione “Risultati”, saranno presentati e analizzati i sistemi sviluppati ottenuti utilizzando una matrice di poliarilato e cariche di silice, allumina e titanato di piombo.

II.3. Funzionalizzazione superficiale

I processi realizzativi per microdispositivi elettronici coinvolgono diverse tecniche di deposizione (evaporazione, *spin coating*, ecc.), che impongono l'impiego di substrati caratterizzati da un'elevata compatibilità con i materiali da deporre e da un'adeguata bagnabilità. Per cui, nell'ambito di tale lavoro diventa fondamentale lo studio della bagnabilità dei polimeri ai fini dell'ottimizzazione del processo di deposizione.

Il fattore principale che regola il fenomeno di bagnabilità è rappresentato dalla tensione superficiale (γ) dei vari componenti. Come noto, le molecole di un fluido subiscono l'attrazione da parte delle molecole a loro prossime. All'interno del fluido la somma di tutte le forze di attrazione è nulla, mentre sulla superficie tali forze si compongono fino a diventare una forza di attrazione verso l'interno. Questo si traduce in un'azione di compressione che è una manifestazione della tendenza di ogni sistema a portarsi allo stato di minima energia. L'aumento della superficie di un liquido corrisponde, infatti, ad un aumento del contenuto di energia, di qui la tendenza dei liquidi ad assumere l'estensione minima possibile (quella sferica). Se si vuole, quindi, aumentare l'estensione della superficie libera di un liquido occorre spendere un'energia proporzionale all'aumento di superficie. Si definisce tensione superficiale di un liquido il lavoro che è necessario fornire dall'esterno per allargare la superficie di un'unità.

La tensione superficiale così definita è un'energia per unità di superficie. Per ragioni analoghe a quelle sopra indicate, anche la superficie dei solidi possiede una tensione (o energia) superficiale. La bagnabilità, che è la capacità di un liquido di distribuirsi sulla superficie di un solido, è determinata oltre che dalle rispettive tensioni superficiali del liquido e del solido, anche dalle forze di adesione all'interfaccia (tensione interfacciale). Maggiori saranno le forze di adesione tra i due mezzi, minore sarà la tensione interfacciale. Nell'ambito della realizzazione di dispositivi elettronici su substrati polimerici, conoscere tali grandezze è fondamentale al fine di valutare la compatibilità dei materiali impiegati e di scegliere le opportune condizioni operative.

Per migliorare l'interazione tra i supporti plastici ed i vari tipi di sostanze, che ricoprono la loro superficie, è necessaria un'attivazione attraverso trattamenti superficiali. Tali processi agiscono su profondità ridotte (nanometri) conferendo le proprietà superficiali desiderate, ma lasciando inalterate le proprietà di *bulk* del materiale stesso.

Le tecniche più usate per aumentare l'adesione, la bagnabilità ed in generale le caratteristiche superficiali dei polimeri sono:

- trattamenti chimici^{44,45};
- irraggiamento UV⁴⁶;
- trattamenti alla fiamma⁴⁷;
- trattamenti CVD⁴⁴;
- trattamenti corona⁴⁴;
- trattamenti al plasma⁴⁴.

I trattamenti CVD (*Chemical Vapor Deposition*) prevedono la deposizione per via chimica di uno o più precursori, presenti in fase gassosa, che reagiscono chimicamente su un'opportuna superficie (substrato), dando luogo alla formazione di un *film*. Tale trattamento presenta alcuni svantaggi legati al costo delle materie prime ed alla disponibilità a livello commerciale di opportuni precursori.

I trattamenti corona vengono effettuati esclusivamente su *film* polimerici. Per attivare tale trattamento si utilizza un apparato costituito da un elettrodo collegato ad un generatore ad alta tensione e frequenza, e da un rullo metallico ricoperto di materiale dielettrico e collegato a terra. Si tratta di una sorte di grande condensatore fra le cui facce viene fatto scorrere il *film* da trattare: il *film*, l'aria ed il materiale isolante (che ricopre il rullo) costituiscono il dielettrico del condensatore. Quando si mette in funzione il generatore di tensione, si crea un gradiente di potenziale tra le due facce del condensatore e si ionizza l'aria tra l'elettrodo ed il rullo: si forma un plasma che si manifesta con una luce azzurra chiamata "scarica corona" o semplicemente "corona". Il ricoprimento isolante sul rullo impedisce che si formi un arco di scarica tra i due elettrodi. Fondamentalmente, il trattamento corona causa l'ossidazione della superficie polimerica attraverso la generazione di radicali liberi e la reazione di tali radicali con l'ossigeno atmosferico. Assieme al processo di attivazione superficiale, si verifica anche la formazione di frammenti di catena a basso peso molecolare, che possono essere

⁴⁴ Goddard JM, Hotchkiss JH, *Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds*, Progress in Polymer Science 2007, 32, 698.

⁴⁵ Zuwei M, Zhengwei M, Changyou G, *Surface modification and property analysis of biomedical polymers used for tissue engineering*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2007, 60, 137.

⁴⁶ Xianqiang P, Qihua W, *Ultraviolet irradiation induced changes in the surface of phenolphthalein poly(ether sulfone) film*, Applied Surface Science 2007, 253, 4550.

⁴⁷ Ozdemir M, Yurteri CU, Sodikoglu H, *Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers*, Crit. Rev. Food Sci. 1999, 39, 457.

volatili e abbandonare la superficie durante il processo. Se, invece, questi brevi tratti di catena non sono volatili, rimangono sulla superficie del substrato come contaminati e determinano un brusco decremento dell'adesione. L'umidità è un altro fattore che influenza l'attivazione superficiale, infatti le molecole di acqua interagiscono con i radicali che si trovano sulla superficie del substrato impedendo la formazione di perossidi. La reazione tra radicali ed acqua produce alcoli secondari o terziari stabili, bloccando la propagazione delle reazioni di formazione di altri radicali. In conclusione, maggiore è l'umidità dell'ambiente nel quale si produce il trattamento corona, minore è l'aumento di adesione, bagnabilità ed energia superficiale.

Per quanto riguarda, invece, i trattamenti al plasma, le reazioni fra il plasma e la superficie dei polimeri possono essere classificate in tre gruppi:

- reazioni superficiali: l'interazione fra le specie chimiche contenute nel plasma e quelle della superficie polimerica possono produrre gruppi funzionali e reticolazioni; è possibile ottenere tali reazioni mediante trattamenti al plasma con argon, ammoniaca, monossido di carbonio, anidride carbonica, fluoro, idrogeno, azoto, diossido d'azoto, ossigeno ed acqua;
- plasma-polimerizzazione: con la dispersione di monomeri organici (CH_4 , C_2H_6 , C_2F_4 , ecc.) in un plasma è possibile creare film sottili polimerici sulle superfici da trattare;
- *etching* (incisione-erosione): una parte di polimero può essere rimossa dalla superficie mediante erosione fisica o attraverso la formazione di prodotti volatili.

La procedura più generica tra i trattamenti al plasma su polimeri è l'attivazione. Si tratta di un'ossidazione della superficie del *film*, ottenuta inviando nel reattore ossigeno che, a contatto con i primi strati atomici del polimero, innesca delle reazioni che portano alla creazione di gruppi funzionali più reattivi. Ad esempio, si possono creare dei gruppi ossidrilici, carbossilici o radicali sulla superficie del *film* dopo la reazione con le specie reattive prodotte dal plasma a partire da atomi di ossigeno. È proprio grazie alla creazione di tali funzionalità reattive che si forma un legame stabile tra la superficie polimerica e lo strato di silice depositato.

I trattamenti alla fiamma, come quelli chimici, sono di facile realizzazione. Questo trattamento innesca sulla superficie del manufatto una reazione di combustione di tipo

radicalico, a cui si associa l'ossidazione del materiale polimerico, dovuta all'azione dell'elevata temperatura⁴⁸.

Tuttavia, dopo alcuni tentativi, il trattamento alla fiamma, per l'enorme quantità di variabili a cui è soggetto (tipo di combustibile e di matrice, composizione della miscela aria-combustibile, portata complessiva, distanza tra campione e fiamma) è risultato difficile da controllare e, quindi, carente in quanto a costanza e ripetibilità.

Seppur studiate, le tecniche riportate sopra non sono state oggetto di attività sperimentale, poiché si è preferito adoperare dei processi che risultassero economici, ripetibili e direttamente gestibili con la strumentazione a disposizione nei laboratori del CNR-IMCB. Per questi motivi, nel presente lavoro sono state applicate tecniche di irraggiamento UV e, con maggior enfasi, tecniche di funzionalizzazione chimica.

Tra le tecniche di trattamento chimico, sono state investigate quelle basate sull'utilizzo di soluzioni di:

- polivinilalcol (PVOH)⁴⁹;
- perossido di idrogeno e idrossido di ammonio (Standard Clean SC-1)⁵⁰;
- idrossido di sodio (NaOH)⁸⁵;
- silani.

In particolare, come verrà illustrato nel capitolo successivo "Risultati", il trattamento con NaOH di idrolisi alcalina e quello SC-1 di ossidazione hanno prodotto buoni risultati soltanto sui poliesteri semicristallini. Mentre, l'utilizzo dei silani ha permesso di ottenere una buona funzionalizzazione dell'AryLite.

Ovviamente è stato necessario adattare ogni tipologia di trattamento al tipo di substrato da modificare, sia per ottimizzarne la funzionalizzazione, sia per evitare di danneggiare il polimero. Infatti, tutti i trattamenti possono causare problemi alla matrice polimerica.

Prima di eseguire qualsiasi tipo di trattamento, i campioni sono stati lavati per circa due ore in una soluzione 1:1 v/v di acqua ed etanolo e successivamente essiccati sotto vuoto tutta la notte a temperatura ambiente.

⁴⁸ Ozdemir, Yurteri, Sodikoglu, *Crit. Rev. Food Sci.*, **1999**, vol. 39, pp.457-477.

⁴⁹ Kozlov, Quarmyne, Chen, McCarthy, *Macromolecules*, **2003**, vol.36, pp. 6054-6059

⁵⁰ Wang et al. *Applied Surface Science*, 254, **2008**, pp 4191–4200

II.4. Deposizione di *layer* inorganici

Lo *sputtering*⁵¹ è quel fenomeno fisico (*Physical Vapor Deposition*, PVD) nel quale ioni positivi di un gas, nel nostro caso argon (Ar^+), vengono accelerati per mezzo di un gradiente di potenziale, in modo da bombardare un catodo (ITO), definito appunto bersaglio o *target*. Poiché gli ioni cedono la loro quantità di moto agli atomi posti sulla superficie del bersaglio, questi ultimi vengono estratti dal *target* e spinti verso il substrato, dove si depositano sotto forma di *film* sottile⁵². Le particelle rimosse dal *target* arrivano sul substrato con energie molto maggiori rispetto a quelle evaporate con altri metodi (evaporazione termica, evaporazione a fascio elettronico, ecc.) e questa caratteristica influisce favorevolmente sulla qualità dello strato depositato. Ovviamente, le energie in gioco attivano processi termici⁵³ con temperature elevate (200-300°C), per cui è indispensabile che il substrato polimerico, seppur raffreddato, sia caratterizzato da un'elevata resistenza termica.

Lo schema di base (Figura 13) di un sistema di *sputtering* è composto da una camera di deposizione, in cui è praticato un alto vuoto (10^{-5} - 10^{-7} mbar) mediante una pompa turbomolecolare, da due elettrodi disposti orizzontalmente, generalmente a forma di disco, affacciati a qualche centimetro di distanza tra loro, dei quali uno è costituito dal materiale che si vuole depositare (*target*) e l'altro è il portastrato, l'anodo.

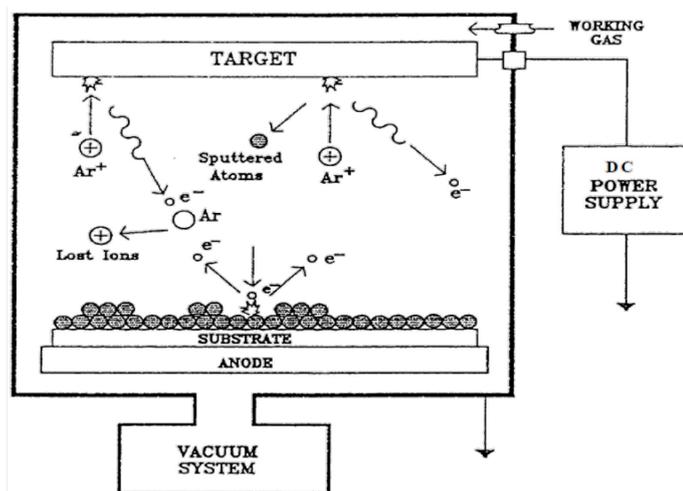


Figura 13 – Schema di funzionamento del processo di *sputtering*

⁵¹ Reichelt K, Jiang X., Thin Solid Films **1990**;191:91.

⁵² Leterrier, Progress in Materials Science **48** (2003) 1–55

⁵³ Andritschky M, Guimaraes F, Teixeira V., Vacuum **1993**;44:809

Le diverse varianti del sistema differiscono per il modo con cui si fornisce energia alle particelle proiettili: accelerando ioni con un campo elettrico in continuo si ha la versione base detta *sputtering* DC; impiegando un campo rapidamente variabile nel tempo si ha lo *sputtering* a radiofrequenza (RF); modificando infine la traiettoria delle particelle cariche con un magnete si ha il magnetron (DC o RF).

Nel presente lavoro di tesi, il plasma è stato generato utilizzando un magnetron DC della Huettinger Electronic, modello MP-1 da 800 V, mentre il sistema da vuoto, schematizzato in Figura 14, è un Edwards serie AUTO306 raffigurato in Figura 15, composto da una campana, in cui il vuoto viene prodotto e mantenuto tramite una pompa rotativa a palette per il prevuoto e da una pompa diffusiva ad olio per il medio-alto vuoto. Infine una pompa turbomolecolare permette di arrivare a 10^{-7} mbar.

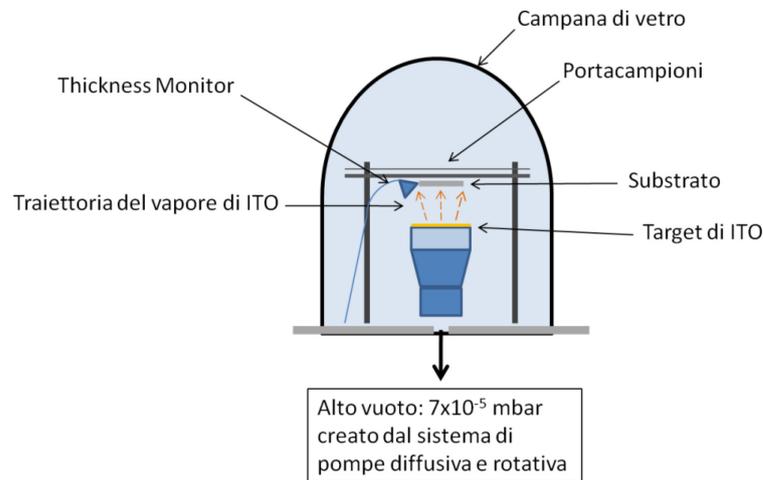


Figura 14 - Schema del sistema da vuoto in cui è stato effettuato lo *sputtering* dell'ITO



Figura 15 – Sistema da vuoto Auto306 della Edwards

La linea d'immissione del gas di processo è stata collegata ad una bombola contenente una miscela di argon e ossigeno al 10% in volume^{54,55}.

Il magnetron utilizzato per le deposizioni monta un *target* cilindrico di ossido di indio e stagno (ITO), avente dimensioni 76.2 mm di diametro e 6.35 mm di spessore. La composizione del *target* è 90% in peso di In₂O₃ e 10% di SnO₂ con una purezza del 99.99%. Il *target* è stato incollato su un *backing plate* di rame mediante l'adesivo Pyro-Duct 597 fornito dall'Aremco products Inc. Si tratta di una pasta epossidica adesiva, elettricamente e termicamente conduttiva, contenente nanoparticelle d'argento in grado di resistere fino a 700°C. In seguito all'applicazione di 0.250 mm di adesivo, il sistema è stato lasciato 2 ore a T_{amb} , e successivamente è stato curato per 2 ore a 100°C.

Le condizioni operative selezionate per la deposizione scaturiscono da numerosi esperimenti e sono il frutto di un *design of experiment* (DOE), in cui entrano in gioco le variabili relative al magnetron (potenza, differenza potenziale e corrente di alimentazione), variabili relative alla camera da vuoto (livello di vuoto, distanza *target*-substrato, posizione del *thickness monitor*), pressione del gas di processo e preparazione del substrato.

In definitiva, le condizioni ottimali sono riportate di seguito. I substrati sono stati collocati ad un'altezza di 55 mm. Prima di ogni deposizione nella camera è stato fatto un alto-vuoto di 7×10^{-6} mbar. Questo si è rivelato uno dei parametri più importanti, infatti l'alto vuoto è un prerequisito fondamentale per ottenere una deposizione priva di contaminazioni. Come già indicato in precedenza, il gas di processo è la miscela Argon/Ossigeno al 10% in volume di Ossigeno. Durante il processo all'interno della camera è stata raggiunta una pressione di 8.5×10^{-3} mbar.

Il magnetron ha lavorato con una potenza di alimentazione di 100 W in grado di generare una differenza di potenziale di 700 V con una corrente di 2000 mA.

Lo spessore del *layer* inorganico è stato misurato in tempo reale con l'ausilio di un *thickness monitor*, il FTM7 della Edwards, in grado di stimare anche la velocità di deposizione dell'ossido. Il *thickness monitor* è stato calibrato per l'uso del *target* di ITO, inserendo nel *software* dello strumento i parametri di densità (d) e impedenza acustica (z) del materiale. Inoltre il cristallo di quarzo è stato posto ad una distanza di circa 40 mm dal *target*, con un angolo di circa 45°.

⁵⁴ Chen, Qiu, Wong, and Sing Kwok, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 24, 5, **2003**, 315

⁵⁵ Amor S, Baud G, Besse JP, Jacquet M., Thin Solid Films **1997**;293:163.

MATERIALI E METODI

I substrati polimerici sono stati fissati sul portacampioni attraverso delle traversine di alluminio poste su quattro lati dei fogli, in maniera tale da ritagliare un'area di deposizione di circa 20 cm².

La deposizione è avvenuta con una velocità media di 0.50 nm/s. Lo spessore di ITO depositato è pari a circa 100 nm.

Lo spessore è stato confermato, misurando la profondità dell'impronta lasciata dalla traversina di alluminio sul campione attraverso una misura topografica al *nanoindenter*, oltreché da misure dell'indice di rifrazione.

Uno strato trasparente di 100 nm di ITO è stato depositato per *sputtering* sui substrati di Mylar, Teonex e AryLite tal quali e funzionalizzati. La deposizione effettuata sui campioni tal quale è avvenuta dopo averli lavati in una soluzione di acqua ed etanolo, asciugati sottovuoto a T_{amb} e trattati termicamente con cicli termici variabili in base alle proprietà termiche del substrato. I trattamenti termici sono stati condotti per permettere ai substrati di rilassare gli sforzi e ridurre, in questo modo, eccessive espansioni termiche.

II.5. Realizzazione sistema multistrato

Con l'obiettivo di ottenere un substrato flessibile, trasparente e a basso coefficiente di dilatazione termica, è stato preparato un sistema multistrato a base di PAR. Il sistema è stato ottenuto inserendo tra due *film* di PAR dello spessore di circa 20 μm degli strati di tessuto di vetro (GC).

Come matrice del *core* e adesivo del sistema complessivo, è stato sviluppato e utilizzato un sistema epossidico avente lo stesso indice di rifrazione del GC. Come già descritto nella sezione materiali, il tessuto di vetro, prodotto dalla Unitika (tipo 1013), è spesso 13 μm ed ha un indice di rifrazione pari a 1.5555.

Per la realizzazione del multistrato sono stati adoperati due fogli di tessuto di vetro motivo per cui lo spessore finale del substrato è pari a circa 80 μm .

La preparazione del multistrato è stata effettuata manualmente, utilizzando dei fogli di PAR di dimensioni 5x5 cm^2 ed è avvenuta fondamentalmente in tre fasi.

Nella prima fase il sistema epossidico appena preparato, preventivamente miscelato e degasato mediante l'utilizzo del Thinky Mixer, è stato distribuito in uno strato sottile sui fogli di PAR.

Nella seconda fase sulla resina, distesa sul substrato, sono stati poggiati i tessuti di vetro facendo attenzione che si impregnassero in maniera soddisfacente. Per questo motivo, mediante una spatolina, si è provveduto a stendere correttamente il GC sul foglio di poliestere.

Eventuali bolle d'aria formati durante la seconda fase sono state rimosse collocando il sistema, substrato/GC impregnato, in stufa sotto vuoto a temperatura ambiente per circa 10 minuti.

Nell'ultimo *step* il secondo foglio di PAR è stato collocato sul sistema e mantenuto su di esso con una pressione costante mediante l'applicazione di un carico statico. La cura del sistema epossidico è stata fatta avvenire in stufa in condizioni isoterme a 100 °C per 2 h. In Figura 16 è riportato lo schema del multistrato trasparente.

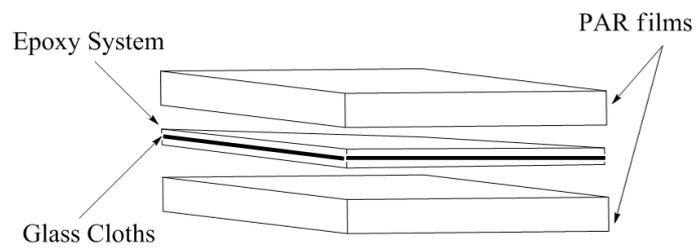


Figura 16 - Schema del sistema multistrato PAR/*epoxy-glass cloths*/PAR

II.6. Tecniche di analisi termomeccanica e chimico-fisica

II.6.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (*ThermoGravimetric Analysis, TGA*) è una tecnica di analisi termica che permette di monitorare in continuo la massa di un campione sottoposto ad un incremento di temperatura programmato, in atmosfera controllata. L'apparato per misure di questo tipo è costituito da una elettrobilancia munita di *controller*, da una camera di riscaldamento dotata di un sensore di temperatura e da un elaboratore con relativo sistema di visualizzazione ed acquisizione dati; l'apparecchiatura è progettata in maniera da effettuare misure molto precise, registrando la continua perdita di peso del campione. Operando in atmosfera controllata, si evitano gli effetti di rumore nella misura dovuti ai moti convettivi che si generano nel forno ed i conseguenti effetti di galleggiamento: questi sono causati dalla variazione di densità delle sostanze gassose che si separano dal campione a seguito della sua degradazione. Inoltre, particolare attenzione deve essere rivolta alla composizione della fase gassosa, al fine di evitare la presenza di sostanze che possono influenzare il processo di degradazione. Infine, bisogna garantire che le sostanze volatili, che inizialmente sono rilasciate dal campione, non condensino sulla bilancia portacampioni. Lo schema di funzionamento della TGA è proposto nella Figura 17.

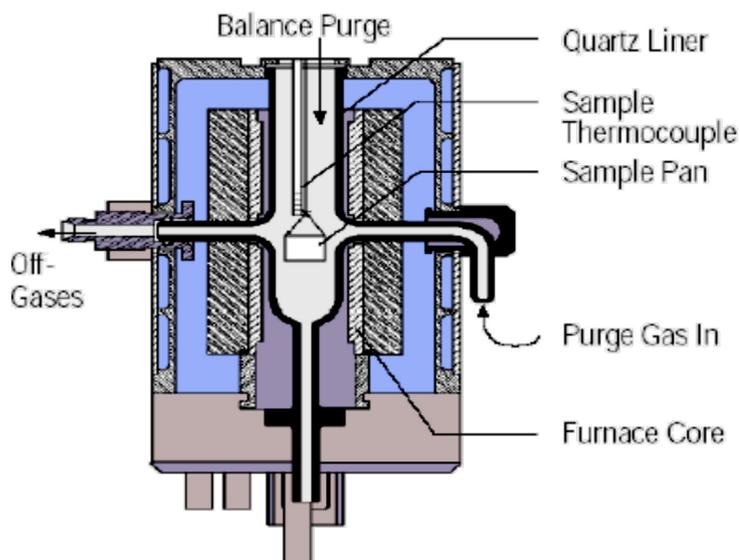


Figura 17 - Rappresentazione schematica della TGA

Questo tipo di analisi sono, di solito, condotte o in atmosfera di azoto, per creare un ambiente inerte, o in aria, per realizzare un ambiente reattivo.

MATERIALI E METODI

L'analisi termogravimetrica effettuata in questo lavoro di ricerca è stata realizzata mediante il modello *TGA Q 5000* della *TA Instruments* (Figura 18).



Figura 18 – TGA Q 5000 TA Instruments

II.6.2. Analisi calorimetrica (DSC)

La tecnica della calorimetria a scansione differenziale, comunemente indicata con l'acronimo DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), è la più utilizzata per la valutazione delle temperature caratteristiche di un polimero (transizione vetrosa, fusione, cristallizzazione), dei rapporti tra le fasi cristallina ed amorfa, e della presenza di fasi indesiderate all'interno di un sistema polimerico; in Figura 19 è illustrato il suo principio di funzionamento.

Tali informazioni sono ottenute misurando la differenza tra il flusso di calore fornito al campione da analizzare e quello fornito ad un campione di riferimento, che si registra nel corso della storia di temperatura programmata.

Lo strumento adoperato nel presente lavoro adotta la tecnologia “a compensazione di calore”, *power compensation DSC*, in cui i crogiolini, portacampione e di riferimento, isolati, ciascuno con il proprio elemento riscaldante e sensore di temperatura, vengono riscaldati in una cella comune.

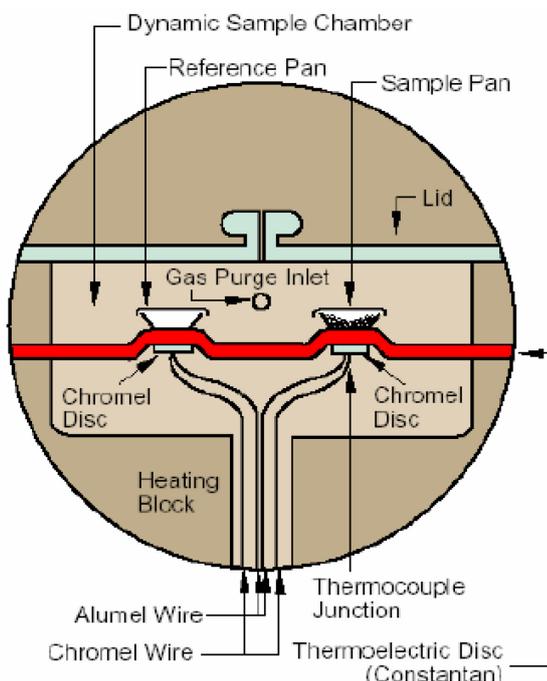


Figura 19 - Schema di funzionamento del DSC

Il campione da studiare (3-10 mg) viene introdotto in un piccolo contenitore in alluminio, mentre un secondo contenitore vuoto funge da riferimento. Entrambi i contenitori vengono inseriti in una cella calorimetrica dotata di controllo di temperatura.

Un controllore di temperatura gestisce la cella, secondo un programma preselezionato dall'operatore.

La temperatura del campione e del riferimento vengono misurate mediante termocoppie e lo strumento provvede a calcolarne la differenza ΔH (salto entalpico). In assenza di transizione (cambiamenti termici) o reazioni da parte del campione il valore del flusso termico rimane costante durante il riscaldamento; quando invece nel campione si hanno transizioni si registra una variazione del ΔH che avrà segno positivo o negativo a seconda che si verifichi un evento esotermico (es. cristallizzazione) o endotermico (es. fusione).

Le principali transizioni termiche osservabili con un'analisi DSC sono:

- ✓ T_g : temperatura di transizione vetrosa;
- ✓ T_c : temperatura di cristallizzazione;
- ✓ T_m : temperatura di fusione;
- ✓ T_o : temperatura di ossidazione;
- ✓ T_d : temperatura di decomposizione alla quale si ha la rottura dei legami covalenti tra gli atomi del polimero.

La differenza di temperatura misurata viene automaticamente convertita in differenza di flusso di calore ΔQ .

Il calcolo viene effettuato in base ai parametri intrinseci dello strumento quali capacità termica, resistenza termica ecc. I grafici ricavati riportano l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura; la successiva elaborazione dei dati ottenuti viene effettuata da un *software* per l'elaborazione di dati direttamente interfacciato con il calorimetro. Il risultato finale è costituito da una curva sperimentale che mostra la dipendenza del flusso di calore dalla temperatura. Quando si verificano transizioni del primo ordine le curve calorimetriche presentano un picco endo-esotermico dalla cui area si può risalire al calore Q [J/g] associato alla transizione, nota la costante di calibrazione dello strumento ed il peso del campione.

Essendo poi il calore di fusione direttamente correlato alla percentuale di sostanza coinvolta nella transizione, il valore del ΔQ crescerà al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

I limiti del DSC sono attribuibili alla difficoltà di interpretare i flussi di calore in esperimenti nei quali diversi tipi di transizioni si sovrappongono nello stesso *range* di temperatura, ad esempio la fusione e ricristallizzazione in un materiale semicristallino.

Questo limite è stato parzialmente superato con l'introduzione della calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC) in cui al profilo lineare della temperatura viene sovrapposta una modulazione sinusoidale.

Il risultato della modulazione della temperatura è che la velocità di riscaldamento non è più costante, ma varia in modo periodico permettendo, in tal modo, di distinguere fenomeni che avvengono in condizioni di equilibrio termodinamico da quelli che invece avvengono in condizioni di non-equilibrio. Per effettuare le prove di calorimetria a scansione differenziale è stato utilizzato lo strumento DSC TA Q1000. È possibile eseguire misure in atmosfera inerte grazie al collegamento alla camera portacampioni di una corrente di azoto gassoso, nonché in aria o ossigeno, valutando così fenomeni di ossidazione dei materiali. Il collegamento all'azoto liquido, inoltre, consente un approfondito studio delle proprietà fisiche del materiale anche a bassissime temperature (fino a -100°C). La modalità modulata del DSC è stata utilizzata nel presente lavoro per la valutazione della T_g dell'AryLite, in quanto intorno alla sua temperatura di transizione vetrosa si verificano dei fenomeni di rilassamento entalpico che si sovrappongono alla transizione del secondo ordine.

II.6.3. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi DMA consente di valutare la risposta di un materiale soggetto ad una sollecitazione meccanica di natura dinamica (flessionale, torsionale, elongazionale), applicata lungo una porzione di esso ed in funzione della temperatura.

Nei solidi elastici lo sforzo è proporzionale alla deformazione (legge di Hooke), mentre nei fluidi viscosi è proporzionale alla velocità di deformazione (legge di Newton). Nei materiali viscoelastici, tra cui figurano i polimeri, la relazione tra sforzo e deformazione è intermedia tra i due casi limiti riportati in precedenza.

Nelle misure dinamico-meccaniche il campione è soggetto ad una sollecitazione sinusoidale e la deformazione risultante è anch'essa sinusoidale, con la stessa frequenza, ma con un ritardo di fase che è espresso da un angolo (δ). Il modulo E , dato dal rapporto tra sforzo e deformazione, per un materiale viscoelastico è rappresentato da una quantità complessa

$$E = E' + iE''$$

dove E' è la componente in fase, mentre E'' è la componente fuori fase. Il rapporto E''/E' è uguale alla tangente dell'angolo di fase $\tan\delta$.

Nel termogramma che deriva dalla prova alla DMA vengono riportati gli andamenti del modulo elastico (*storage modulus* o E'), del modulo viscoso (*loss modulus* o E'') e della tangente dell'angolo ($\tan\delta = E''/E'$).

Analizzando i profili di temperatura, durante un esperimento DMA, si possono osservare i cambiamenti di stato del sistema viscoelastico, quali T_g o fenomeni di rilassamento degli sforzi.

Lo strumento utilizzato per i *test* dinamico-meccanici è la *DMA TAQ800* della TA Instruments, in grado di effettuare un'analisi dinamo-meccanica in un intervallo di temperatura compreso tra -150°C e 600°C , per frequenze di carico comprese tra 0.01 e 200 Hz. È possibile effettuare prove in diverse modalità e utilizzando diverse tipologie di *clamps* (*tensioning* e *non tensioning*), da selezionare a seconda della tipologia di materiale da testare e delle informazioni che si vuole raccogliere dall'esperimento.

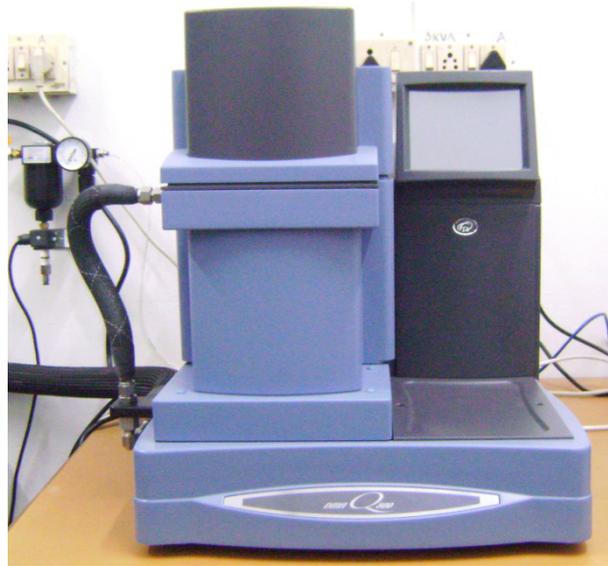


Figura 20 – DMA Q800 della TAInstruments

II.6.4. Analisi termo-meccanica (TMA)

L'analisi termomeccanica misura le variazioni delle dimensioni del campione lungo una direzione (lineare) o lungo le tre dimensioni (volumetrica) in funzione del tempo, della temperatura e della forza applicata. Un'analisi di questo tipo consente di ottenere informazioni sul coefficiente di espansione termica (CTE), sulla viscosità, sul tempo e sulla temperatura di gelificazione di un sistema polimerico. Inoltre, consente di raccogliere ulteriori informazioni derivanti dall'applicazione di sollecitazioni meccaniche variamente applicate (trazione, flessione), quali temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, *creep*, modulo elastico e dissipativo o il rilassamento degli sforzi, consentendo una completa caratterizzazione termomeccanica di materiali viscoelastici.

La TMA risulta, quindi, di particolare interesse nella caratterizzazione dei sistemi polimerici studiati nel presente lavoro di dottorato. L'analisi termomeccanica viene condotta mediante il TA2940 della TA Instruments, in grado di analizzare sistemi polimerici in un ampio *range* di temperatura (da -90°C a -700°C) in condizioni di carico comprese tra 0.1 e 100 N. Inoltre, è possibile alimentare la cella con gas inerti (azoto) o ossigeno.



Figura 21 – Foto della TMA TA 2940 e dei morsetti per misura del CTE in modalità *tension film*

Tra l'ampia gamma di morsetti, sono stati utilizzati quelli che permettono di effettuare misure di tensione per *film*.

Le prove sono state condotte applicando un precarico di 0.01 N in un *range* di temperatura adeguato al materiale che si intendeva analizzare con una rampa termica di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'analisi è stata effettuata monitorando la temperatura della camera in cui era collocato il campione e riportando il valore del Δl in funzione della temperatura.

MATERIALI E METODI

I valori di CTE sono stati ottenuti operando un *fitting* lineare tra due temperature e calcolando la pendenza della retta. Il CTE è stato misurato in $\mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$. Il TA 2940 ha una risoluzione di 0.01 micron.

II.6.5. Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT IR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (*Fourier Transform Infrared*) è una tecnica spettroscopica di assorbimento che si basa sull'analisi di vibrazioni molecolari. In particolare vengono misurate le transizioni tra livelli energetici vibrazionali, che richiedono energia corrispondente a radiazioni nella regione infrarossa dello spettro elettromagnetico (1÷500µm). L'analisi FT -IR permette di riconoscere i gruppi funzionali presenti all'interno delle molecole, sia organiche che inorganiche; le informazioni sono prevalentemente di tipo qualitativo, mentre l'aspetto quantitativo resta scarsamente sfruttato.

Ad ogni transizione vibrazionale, così come per quelle elettroniche e rotazionali, corrisponde una data energia che dà luogo ad un assorbimento in una specifica regione dell'infrarosso. Ogni gruppo funzionale può avere più modi vibrazionali che corrispondono ad energie diverse; al contempo gli assorbimenti dei differenti gruppi funzionali corrispondono ad energie simili anche se presenti in molecole diverse. In ogni caso, tutti i differenti modi di vibrazione di una molecola seguono le regole della meccanica quantistica: l'assorbimento di energia, e quindi la transizione tra due stati energetici vibrazionali, avviene solo se la vibrazione implica un cambiamento nel momento dipolare della molecola (modo di vibrazione attivo o permesso).

La frequenza che corrisponde ad una determinata vibrazione è determinata dalla forza dei legami e dalla massa degli atomi coinvolti:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Dove ν è il numero d'onda, direttamente proporzionale alla frequenza di vibrazione delle masse, c è la velocità della luce, k è la costante di forza del legame chimico e μ è la massa ridotta.

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è resa possibile dalla presenza di uno specchio mobile, che spostandosi determina una differenza di cammino ottico, originando una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In

questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità (trasmittanza) nel dominio della frequenza.

Lo spettro IR rappresenta in ascissa il numero d'onda e in ordinata la percentuale di radiazione trasmessa. Si può suddividere in tre diverse zone:

1. zona dei gruppi funzionali, che si estende da 3800 a 1300 cm^{-1} e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali;
2. zona delle impronte digitali, da 1300 a 650 cm^{-1} e che deve il suo nome alla presenza di bande strettamente caratteristiche di ciascuna singola molecola in quanto originate da vibrazioni corali dell'intero scheletro molecolare;
3. zona del lontano IR, che si estende da 650 a 200 cm^{-1} e presenta bande dovute a stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

L'analisi Spettroscopica effettuata in questo lavoro di ricerca è stata realizzata utilizzando uno spettrofotometro *Nexus Nicolet 870*, accoppiato con un microscopio FT-IR Thermo Nicolet Continuum con *detector* MCT tra 4000-600 cm^{-1} . Il campione viene depositato in *film* sottile su una superficie trasparente alla radiazione infrarossa quali dischi di NaCl o KBr; in particolare per le analisi in trasmissione s'impiega una pastiglia di KBr, registrando 64 scansioni per il campione e 64 per il *background*.



Figura 22 - Spettrofotometro 840 Nexus Nicolet

Inoltre, nel presente lavoro, ha rivestito molta importanza l'analisi a spettroscopia infrarossa nella modalità riflettanza totale attenuata (ATR, *attenuated total reflectance*), nello studio della superficie dei *film* termoplastici in seguito a trattamenti superficiali.

Mediante l'ATR viene misurata la riflessione totale generata all'interfaccia tra il campione e l'IRE (*Internal Reflectance Element*) che è un cristallo inorganico. Nel nostro caso l'IRE è seleniuro di zinco (ZnSe). La riflessione non avviene esattamente all'interfaccia *film*-cristallo ma gli infrarossi penetrano nel campione sotto forma di onde elettromagnetiche evanescenti con una profondità di penetrazione d che è pari a:

$$d = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

Dove λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente, θ l'angolo incidente, n_1 l'indice di rifrazione dell'IRE ed n_2 l'indice rifrazione del campione.

Dalla precedente equazione si ricava che l'ATR ha una profondità di penetrazione che varia da qualche centinaio di nanometri a 1 micron. Per questo motivo l'ATR non è una tecnica di analisi indicata per lo studio delle superfici, in quanto il segnale che ne deriva è una combinazione dell'interfaccia e della parte interna del materiale. Tale tecnica è spesso utilizzata nell'analisi di strati molecolari di substrati inorganici (silicati, ossidi di silicio ecc.) perché l'assorbimento di IR nel campione non interferisce con lo strato superficiale molecolare (n_1 non differisce molto da n_2).

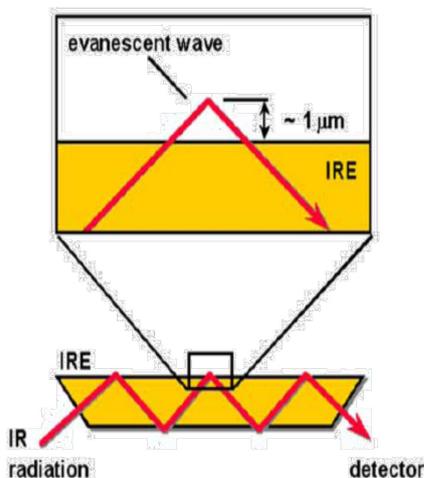


Figura 23 - Schema del percorso della radiazione IR in modalitàATR

II.6.6. Angolo di Contatto (OCA)

Le misure di angolo di contatto statico sono state condotte utilizzando il modello OCA-20 della Dataphysics seguendo la procedura “*sessile drop*” impiegando gocce di liquido del volume di $1\mu\text{l}$ dispensate con una velocità di $0.5\mu\text{l/s}$ sulla superficie dei *film* da analizzare. La tecnica *sessile drop* permette di osservare la forma della goccia depositata sulla superficie ricorrendo ad un microscopio ottico.

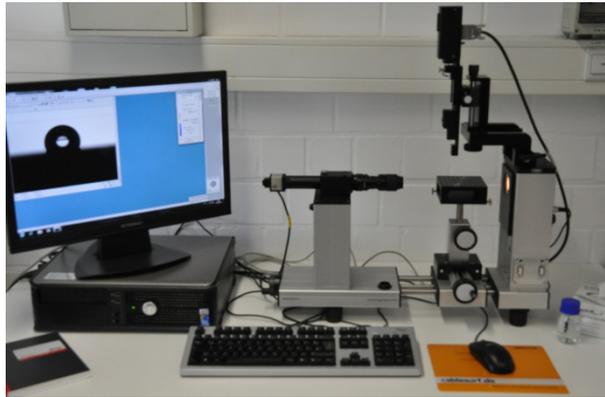


Figura 24 – Apparecchiatura di misura dell'angolo di contatto OCA-20 della Dataphysics

II.6.7. Prism coupling

Il *Prism coupling* rappresenta un'accurata tecnica nella determinazione dell'indice di rifrazione n , e dello spessore W , di *film* per materiali dielettrici.

L'accoppiamento di un fascio *laser* attraverso un prisma in una guida di luce dielettrica planare è determinato dall'angolo d'incidenza θ della luce sulla base del prisma (Figura 25). Tale angolo individua la velocità di fase nella direzione x , $v^i = c/n_p \sin \theta$, dell'onda incidente nel prisma (indice n_p) e nell'interspazio fra *film* e prisma. Un forte accoppiamento di luce nel *film* si ha solo quando si sceglie un angolo θ tale che v^i eguagli la velocità di fase v_m di uno dei modi di propagazione caratteristici nella guida ($m = 0, 1, 2, \dots$). Quindi, individuando questi angoli sincroni θ_m , corrispondenti ai più forti accoppiamenti, si possono determinare sperimentalmente le costanti di propagazione caratteristiche di un dato *film*, relative alla costante di propagazione $k = \omega/c$ dello spazio libero.

$$\hat{N}_m = c/v_m = n_p \sin \theta$$

D'altra parte si può calcolare il valore teorico N_m per le relative costanti di propagazione dalla nota equazione di dispersione di una guida di luce planare dielettrica:

$$N_m = N(m, n, k, n_0, n_2, \rho)$$

Nell'equazione sopra n_0 ed n_2 sono gli indici di rifrazione dei due mezzi adiacenti al *film* (Figura 25), mentre con ρ si indica la polarizzazione del raggio *laser*. Tutti questi parametri sono noti o comunque possono essere misurati separatamente. In teoria a questo punto resterebbe un problema puramente computazionale variare i parametri da determinare, n e W , finché i valori teorici di N_m non risultino il più vicino possibile a quelli sperimentali.

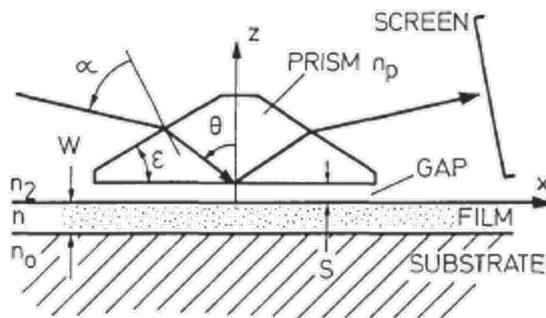


Figura 25 - Rappresentazione schematica delle sezioni di un *prism-film coupler*

MATERIALI E METODI

Nella pratica si è impiegato un *prism coupler* modello 2010 Metricon (Figura 26), al cui *setup* gli unici parametri non noti sono l'indice di rifrazione e lo spessore del *film*. Tali parametri possono essere determinati dall'individuazione di due angoli corrispondenti a modi di propagazione caratteristici, angoli per i quali il fascio *laser* non viene riflesso, ma trasmesso attraverso la base nel *film*. Praticamente una tavola rotante computerizzata fa variare l'angolo d'incidenza del *laser*: il primo angolo trovato determina l'indice di rifrazione del campione, mentre la differenza tra il primo ed il secondo ne individua lo spessore.



Figura 26 - *Prism Coupler* 2010 Metricon

II.6.8. Piattaforma di nanoindentazione

Nel presente lavoro di dottorato è stata utilizzata la piattaforma di nanoindentazione NanoTest™ Platform, prodotta e commercializzata dalla Micro Materials Ltd per effettuare *test* di nanoindentazione, *nanoscratch* e misure profilometriche.



Figura 27 – Foto della piattaforma di Nanoindentazione NanoTest

Il NanoTest è composto da una punta di diamante (*tip*), a geometria variabile e raggio di curvatura dell'ordine del micro- nanometro, montata su di un pendolo e posta a contatto con la superficie del campione da analizzare. Uno *stage*, dotato di portacampione (cilindro di alluminio), muove il materiale da analizzare contro il *tip* (punta) (Figura 28).

Le misure possono essere condotte imponendo un carico (costante o progressivo variabile) al *tip*, oppure una deformazione (penetrazione del *tip*) ben definita nella superficie del campione da analizzare. Nel primo caso, raggiunto il valore massimo preimpostato (*loading*), il carico viene ridotto (*unloading*) e la profondità di penetrazione diminuisce a causa del ritorno elastico del materiale deformato. La profondità di penetrazione ed il profilo di carico, vengono monitorati e registrati in maniera continua, al fine di ottenere i dati necessari per il calcolo dei parametri meccanici di interesse (durezza, modulo di Young, *critical load*, rugosità).

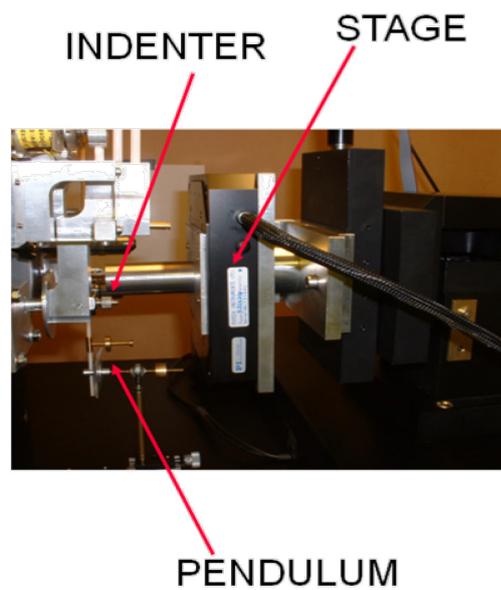


Figura 28 – Foto del sistema di nanoindentazione NanoTest utilizzato. In figura sono indicati il pendolo, l'*indenter* e lo *stage* per la movimentazione dei campioni

In particolare, il pendolo è imperniato su cuscinetti senza attrito. Come mostrato in Figura 29, sulla parte superiore del pendolo è situata una bobina, in cui circola una corrente variabile che, producendo un campo magnetico ed essendo a contatto con un magnete permanente, è responsabile del movimento controllato del campione verso il *tip*. Lo spostamento della punta viene misurato attraverso un meccanismo piezoresistivo, operato da un condensatore a piatti piani e paralleli, con una delle due piastre collocata sul supporto del *tip*. Quando il sistema si muove, cambia la capacità elettrica, misurata per mezzo di un ponte di capacitanza. Tale unità è situata vicino al condensatore per minimizzare effetti di correnti parassite.

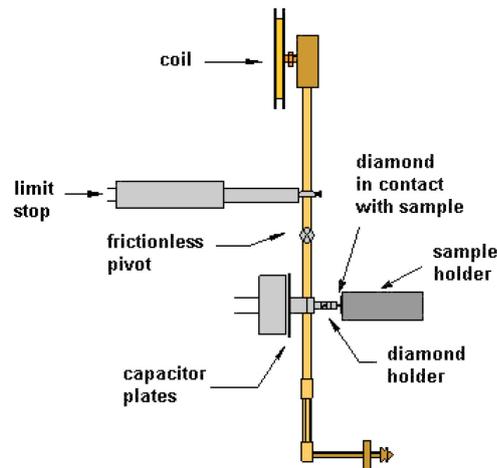


Figura 29 – Schema del pendolo brevettato dalla Micro Materials⁵⁶

Il campione viene movimentato attraverso uno *stage*, dotato di tre motori elettrici DC che lo guidano lungo le tre direzioni XYZ dello spazio.

In questo modo, il NanoTest è in grado di misurare le proprietà meccaniche di interesse del progetto (durezza, modulo elastico e adesione) su scala nanometrica e micrometrica. Inoltre, la piattaforma è dotata di un microscopio ottico ad alta risoluzione (ingrandimenti 5X, 10X, 20X, 50X), accoppiato allo *stage* ed in grado di collocarsi automaticamente sulla zona indentata (o graffiata) per un monitoraggio ottico del fenomeno occorso durante la prova (*Scanning Probe Microscopes*, SPM). Tale strumento è indispensabile quando si eseguono *nanoscratch*, sia per verificare (prima della prova) che l'area sottoposta a *test* sia integra, sia per interpretare fisicamente i dati ottenuti dalla curva di carico, verificando eventuali delaminazioni, fratture o fenomeni di *blistering*.

L'SPM accoppiato al sistema di nanoposizionamento offerto dallo *stage*, permette di ottenere delle immagini 2D e 3D, mediante un *post-processing* dei dati di posizionamento della punta con il *software* TaiCaan. Tale modulo, operativo su porzioni di campione scansionato di 200 μm x 200 μm , fornisce informazioni aggiuntive su *scratch* o impronte di indentazione.

⁵⁶ Wilkins and Pollock, *J Phys E*, **1982**, pp119-122.

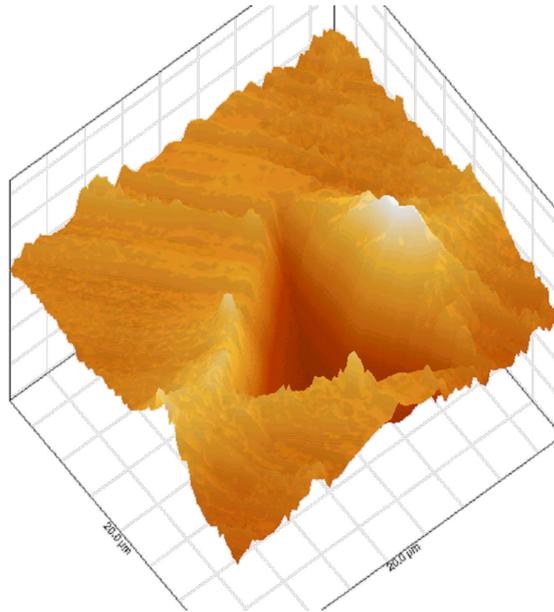


Figura 30 – Profilo 3D di una impronta lasciata dal *tip* Berkovich sul Mylar

Nel corso del lavoro di dottorato, la piattaforma della Micro Materials è stata utilizzata per effettuare misure profilometriche, prove di nanoindentazione e di *nanoscratch*.

II.6.8.1. Misure profilometriche

Le misure profilometriche sono state effettuate per investigare la rugosità dei *film* utilizzati nel corso del lavoro di dottorato, anche successivamente ai trattamenti superficiali.

Tali misure sono state condotte utilizzando come *indenter* una punta piramidale a base triangolare (Berkovich) con un raggio di curvatura di circa 100 nm, al fine di ottenere un'individuazione dei profili dei substrati il più accurata possibile.

La rugosità è stata ricavata effettuando delle misure in modalità *single pass topography*. I dati di rugosità sono espressi come media quadratica (R_{RMS}) e sono ricavati dall'espressione seguente⁵⁷:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_0^L (x_n - \bar{x})^2 dy}{L}}$$

Dove x_n è l'altezza di un punto qualsiasi del profilo scansionato, \bar{x} è l'altezza media di tutti i picchi misurati e L è la lunghezza del profilo scansionato.

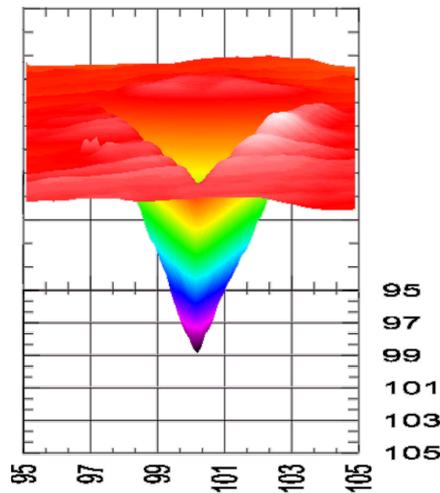


Figura 31 – Misura topografica del profilo di un'impronta del *tip* Berkovich

Le prove sono state effettuate applicando un carico costante di 10 μN con l'obiettivo di ottenere la massima sensibilità, riducendo al minimo deformazioni indotte dal *tip*. Le scansioni, lunghe 200 μm , sono state condotte posizionando la punta in prossimità della superficie, ma assolutamente non in contatto con essa. Il sistema di nanoposizionamento

⁵⁷ Faibish R.S., Yoshida W., Cohen Y., *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, (2002), 341–350.

MATERIALI E METODI

è in grado di monitorare delle variazioni nanometriche nel piano su cui si muove la punta, fornendo dati importanti sulla topografia della superficie analizzata.

Per ogni sistema studiato, sono stati selezionati due campioni per i quali è stata condotta l'analisi topografica, registrando 20 misure (in modalità *single pass topography*) e facendone la media dei minimi quadrati (RMS).

II.6.8.2. Nanoindentazione

Durante il *test* di nanoindentazione, il campione viene spostato perpendicolarmente all'asse del *tip* e contemporaneamente vengono registrate variazioni topografiche, resistenza ai graffi e forze di attrito. In Figura 32 viene riportata una curva di indentazione con i profili di *loading* e *unloading* effettuata su un film di PAR spesso 100 μm .

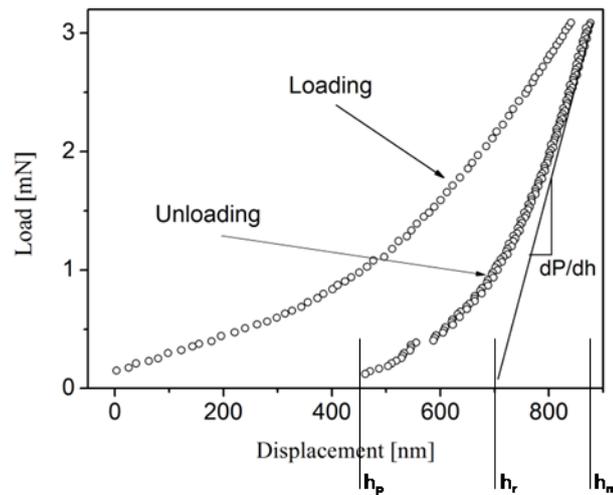


Figura 32 - Tipica curva *loading/unloading* ottenuta con un ciclo di nanoindentazione su di substrato di PAR spesso 100 μm

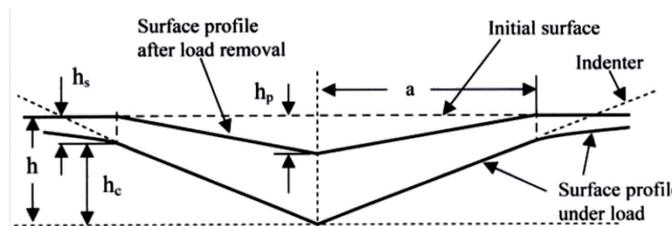


Figura 33 – Schema del contatto *indenter*-campione

Durante la fase di carico, indicata con *loading* nella Figura 32, la profondità di penetrazione h è data dalla somma della componente elastica e di quella plastica⁵⁸. In corrispondenza del carico massimo F_m , la penetrazione totale è indicata con h_m . Durante la fase di scarico si ha il ritorno elastico sia del materiale a contatto con il penetratore che di quello della zona circostante e la profondità residua è pari ad h_p .

⁵⁸ Michel Troyon, Liye Huang, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1613–1619

Il modulo elastico può essere determinato con la procedura originariamente proposta da Loubet⁵⁹ *et al.* e da Doerner e Nix⁶⁰ e successivamente sviluppata da Oliver e Pharr⁶¹. Essa si basa sull'analisi elastica, proposta da Sneddon⁶², del contatto di un punzone su un semispazio infinito. Nell'analisi si è ipotizzato che l'area di contatto fra il penetratore e il provino resti costante quando inizia la fase di scarico. La pendenza della curva carico-profondità di penetrazione allo scarico è data dalla seguente relazione:

$$S = \frac{dP}{dh} = \alpha E_r \sqrt{A}$$

Dove S è la rigidezza del contatto fra il penetratore e il provino, A la proiezione dell'area di contatto, E_r è il modulo elastico ridotto e α è una costante pari a $2/\pi^{1/2}$ per penetratori assialsimmetrici e 1.167 per penetratori Berkovich.

Il modulo elastico ridotto, che tiene conto sia del contributo del penetratore che del provino, è espresso come

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f}$$

Dove E_f e ν_f sono il modulo di Young ed il coefficiente di Poisson del substrato, mentre E_i e ν_i sono il modulo di Young ed il coefficiente di Poisson del penetratore.

Essendo, in generale, note le proprietà elastiche del penetratore, da una prova di durezza è possibile determinare unicamente il rapporto $E_f/(1-\nu_f^2)$.

La relazione esistente fra la profondità di penetrazione e la proiezione dell'area di contatto è espressa mediante la seguente equazione:

$$A = kh_p^2$$

Dove h_p è la profondità di penetrazione effettiva e k è una costante che vale 24.5 per penetratori Berkovich e Vickers.

Oliver e Pharr avendo osservato che il ritorno elastico sul contorno della superficie di contatto risulta inferiore rispetto alla zona centrale (vedi Figura 33), hanno proposto di correggere il valore della profondità di penetrazione effettiva nel modo seguente

$$h_p^l = h_p - 0.25(h_m - h_p)$$

⁵⁹ L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, *J. Tribol.* 106 (1984) 43.

⁶⁰ M.F. Doerner, W.D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601

⁶¹ W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564

⁶² I.N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47

Per determinare il modulo elastico è quindi necessario che il carico massimo applicato sia tale da produrre una deformazione permanente sulla superficie del rivestimento.

Pur non essendo i valori del modulo elastico, determinati dalle prove di indentazione, influenzati dal valore di h , e quindi dal valore del carico massimo, *la profondità di penetrazione non deve eccedere il 10-25% dello spessore del film*, altrimenti i risultati saranno influenzati dalle proprietà del substrato, in questo caso l'adesivo per tenere vincolato il campione sul supporto di alluminio.

La durezza H , essendo espressa dal rapporto fra il carico massimo applicato e la proiezione dell'area di contatto, nel caso di un penetratore Berkovich risulta pari a

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{P_{max}}{24.5(h_p^l)^2}$$

In definitiva, durezza (H) e modulo elastico sono stati calcolati elaborando i dati delle curve carico-spostamento, ottenute con il processo di indentazione, eseguite in vari punti del campione (almeno 20) su griglie costruite *ad hoc* a seconda della porzione di *film* da analizzare. Tali indentazioni sono state condotte in modalità *depth controller* per profondità variabili tra 20 nm e 500 nm. Il primo valore rappresenta il limite operativo inferiore dello strumento. Il secondo è stato selezionato in maniera tale da non superare durante la prova il 10% dello spessore totale del *film* analizzato. Infatti, i *film* più sottili, su cui sono state condotte prove di nanoindentazione erano dell'ordine della decina di micron.

Tutti i *test* sono stati effettuati applicando un carico iniziale di 10 μ N ed una velocità di *loading* e *unloading* di 10 μ N/sec. Per eliminare dal calcolo del modulo elastico gli effetti dinamici e creare delle condizioni di equilibrio quasi-statico, nella fase di *unloading* sono state previste due fasi di carico costante:

- ✓ 30 secondi all'inizio della fase di *unloading*, quando il carico si trova al suo valore massimo;
- ✓ 30 secondi al 90% della fase di *unloading*.

Il secondo *step* permette di effettuare una “*thermal drift correction*”.

Ogni indentazione è stata eseguita ad una distanza di almeno 50 μ m dalle altre, per evitare di incorrere in fenomeni di *overlapping* in zone deformate plasticamente.

MATERIALI E METODI

La piattaforma restituisce dati corretti da eventuali errori derivanti da derive termiche o strumentali, in grado di poter essere elaborati successivamente applicando la teoria di Oliver and Pharr. Nel *processing*, i dati che derivano dalla fase di *unloading* sono stati interpolati con una curva a legge di potenza.

II.6.8.3. *Nano-Scratch test*

Per verificare l'adesione del *layer* inorganico sui substrati polimerici, sono state eseguite delle prove di *nanoscratch* mediante la piattaforma NanoTest. Le prove sono state condotte mediante l'uso di una punta conica, avente un raggio di curvatura di 1 μm . Durante la prova la punta viene frizionata sul campione applicando una rampa di carico crescente fino al raggiungimento del valore di carico massimo. Se il carico massimo è "adeguato", si ha la rottura del *coating*. Il carico corrispondente a questa rottura fornisce la misura della resistenza del *coating* ed è chiamato *carico critico* (L_c)⁶³. La corretta interpretazione del L_c richiede un'ispezione con microscopia ottica dell'area danneggiata dallo *scratch*, e in alcuni casi, se la frattura del *coating* è particolarmente fragile, la certezza della presenza del carico critico può essere confermata mediante l'indagine con emissioni acustiche (AE). Il valore finale di L_c è influenzato da molti fattori, alcuni legati all'apparecchiatura e alle condizioni utilizzate nella prova (velocità di *scratching*, velocità di carico e raggio di curvatura della punta), altri legati al materiale (durezza del substrato, spessore e rugosità del *coating* e del substrato, forza di attrito, ecc.).

Ad esempio, se si utilizza una punta con raggio minore, il L_c si riduce, poiché diminuisce la superficie di contatto con l'*indenter* e di conseguenza aumenta la pressione di contatto col campione.

Quindi, è necessario individuare un *set* di parametri con i quali condurre tutte le prove, in modo tale da riuscire ad effettuare un confronto oggettivo tra le proprietà adesive dei substrati, identificando in modo netto il carico critico e verificando come quest'ultimo vari al variare del trattamento superficiale.

Gli esperimenti sono stati condotti in modalità *multipass wear test*, eseguendo 3 scansioni per ogni traccia. In pratica, le 3 scansioni sono effettuate in modo sequenziale: la prima ed la terza selezionando un carico basso (10 μN) ed operando in modalità *topography*, in modo tale da tracciare un profilo della zona da incidere sia prima che dopo lo *scratch*. La seconda scansione provoca, invece, la scalfittura vera e per essa viene selezionato il carico di 10 mN.

In definitiva, i dati utilizzati per le prove di *scratch* sono riportati in Tabella 3.

⁶³ Park H.S., Kwon D., *Thin Solid Films*, 307, (1997), 156-162.

Tabella 3 – Elenco dei parametri utilizzati nelle prove di scratch (multipass wear test)

| Parametri | Valori |
|---------------------------------------|---------------|
| Scanning Velocity [$\mu\text{m/s}$] | 2 |
| Scanning Length [μm] | 250 |
| Number of Passes | 3 |
| Number of Scratches | 1 |
| Scratch Load [mN] | 10 |
| Applied After [μm] | 20 |
| Loading rate [mN/s] | 0,1 |
| Topography Load [mN] | 0,01 |

Ogni prova è stata condotta almeno 5 volte per campione al fine di accertarne la riproducibilità. Tra le tracce è stato lasciato uno spazio di 100 μm in modo da evitare la sovrapposizioni dei fenomeni.

II.7. Studio dell'energia superficiale

La superficie di un solido⁶⁴, in contatto con un liquido e/o un gas, normalmente, differisce in maniera sostanziale sia da un punto di vista fisico che chimico rispetto alla fase *bulk*. Infatti, è possibile immaginare che la superficie comprenda non solo lo strato di confine, ma un vero e proprio strato di transizione con una composizione non uniforme che varia con continuità dal limite esterno al *bulk*.

A livello microscopico i solidi sono costituiti da molecole che, oltre che essere in grado di interagire chimicamente tra di loro formando legami primari, interagiscono tra loro anche attraverso legami secondari di origine elettromagnetica. In un solido tali forze, definite *forze di coesione*, prevalgono su tutte le altre, quali ad esempio l'energia cinetica o potenziale delle molecole stesse. È per questo che i solidi sono in grado di conservare, a differenza di gas e liquidi, una forma propria. Definita un'energia potenziale molecolare U , funzione della sola distanza tra i centri delle molecole, la forza intermolecolare F è proporzionale alla derivata di U calcolata rispetto ad r :

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$

Per convenzione un valore positivo di F indica forze di repulsione. Nel caso dei solidi, in analogia con quanto avviene per liquidi e gas, è possibile descrivere l'andamento dell'energia potenziale molecolare U in funzione di r attraverso una relazione tipo *Lennard-Jones*⁶⁵:

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{1/2} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

Come si vede in Figura 34, il valore dell'energia potenziale molecolare è negativo e tende a diminuire (aumentare in valore assoluto) man mano che le distanze tra le molecole tendono a diminuire. Per grandi e medie distanze tra i centri delle molecole, infatti, prevale il secondo termine dell'equazione di *Lennard-Jones* e le molecole tendono ad attrarsi. Ad un certo punto si raggiunge un valore critico della distanza r_0 (*well point*) che corrisponde ad un massimo di potenziale attrattivo. Se la distanza tra le molecole scende sotto il valore di *well point*, iniziano a diventare preponderanti le

⁶⁴ B.W. Cherry, "Polymer Surfaces", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1981

⁶⁵ Lennard, Jones, *Proceedings of the Royal Society of London. Mathematical and Physical Sciences*, 1937

componenti di tipo repulsivo e prevale il primo termine dell'equazione di *Lennard-Jones*.

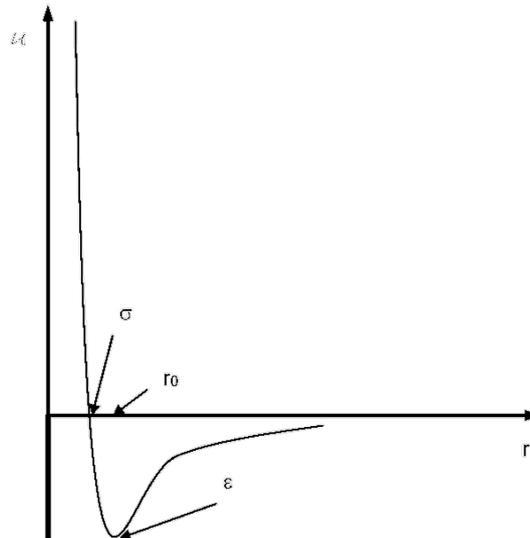


Figura 34 - Andamento dell'energia potenziale molecolare

Normalmente all'interno di un solido la distanza tra due molecole è $r > r_0$ e le interazioni intermolecolari sono, quindi, di tipo attrattivo. Ogni molecola viene attratta da tutte le molecole circostanti con la stessa intensità. Tali condizioni assicurano che ogni molecola di solido, circondata da altre molecole di solido, sia sottoposta ad una forza nulla.

Per una molecola che, invece, si trova sulla superficie, non esiste questa condizione di simmetria e si trova ad essere sottoposta ad una forza netta diretta verso l'interno del solido. Ciò accade perché, ovviamente, le molecole di gas all'interfaccia non sono in grado di attrarre le molecole superficiali di solido con la stessa forza con cui queste vengono attratte da altre molecole di solido. Da questo deriva che, l'aumento della superficie libera di un solido, non può avvenire spontaneamente. Ma per portare una molecola dal *bulk* alla superficie bisogna compiere un lavoro contro le forze suddette e, in definitiva, per poter aumentare la superficie libera di un solido (ma anche di un liquido) è necessario compiere un lavoro che, per un processo reversibile ed isoterma, si può esprimere come:

$$dW_{rev} = \tau dA$$

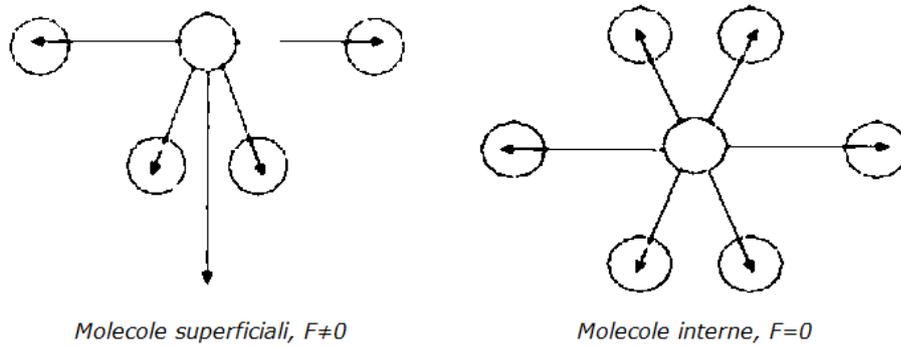


Figura 35 - Condizione di asimmetria di molecole interfacciali

Con τ si indica la *tensione superficiale del solido* (o *energia libera di superficie, SFE*) che è funzione di vari parametri, tra cui la natura del solido, del gas a contatto e dell'eventuale liquido a contatto con il solido. Se, come detto prima, il processo di aumento della superficie libera di un solido non è spontaneo, lo sarà il processo inverso di diminuzione; in particolare un sistema solido tenderà sempre ad evolvere spontaneamente verso una condizione di minima superficie libera.

Da un punto di vista termodinamico, consideriamo una porzione di superficie. Per essa si può scrivere:

$$G^{sup} = U^{sup} - TS^{sup}$$

dove G^{sup} è l'energia libera della superficie, U^{sup} è la sua energia interna, S^{sup} la sua entropia e T la temperatura assoluta. Differenziando i termini dell'equazione sopra si ottiene:

$$dG^{sup} = dU^{sup} - TdS^{sup} - S^{sup} dT$$

Per un processo reversibile si ha:

$$dU^{sup} = dQ^{rev} + dW^{rev}$$

In cui $dQ^{rev} = TdS^{rev}$

utilizzando allora $dW_{rev} = \tau dA$ si può scrivere:

$$dG^{sup} = \tau dA + TdS^{sup} - TdS^{sup} - S^{sup} dT$$

Ipotizzando di lavorare a temperatura costante, per cui $dT = 0$, si ottiene:

$$dG^{sup} = \tau dA$$

Osservando l'equazione sopra, si può comprendere come, ad ogni variazione spontanea di superficie, sia associabile una contrazione. Infatti, un processo si definisce termodinamicamente spontaneo se:

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

In altre parole, ogni processo reversibile (a temperatura e pressione costanti) procede secondo una direzione tale da comportare una diminuzione dell'energia di *Gibbs*. Da cui segue che, per un processo spontaneo, si ha:

$$\tau dA \leq 0$$

Ma essendo i valori delle tensioni superficiali τ sempre maggiori di zero, risulta che, spontaneamente, si può avere solo $dA \leq 0$.

Dal punto di vista dimensionale, quindi, la τ , anche nota come *Surface Free Energy* (SFE) si può esprimere in:

$$[\tau] = \left[\frac{J}{m^2} \right] = \left[\frac{N}{m} \right]$$

Le unità di misura ufficiali, nel sistema SI, sono N/m . Storicamente, invece, l'unità di misura più utilizzata è: $dyne/cm$ ($1 \text{ dyne/cm} = 1 \text{ mN/m}$).

Per comprendere, da un punto di vista fisico, a cosa corrisponde la tensione superficiale, e come è possibile calcolare la tensione superficiale di un liquido, si consideri la Figura 36.

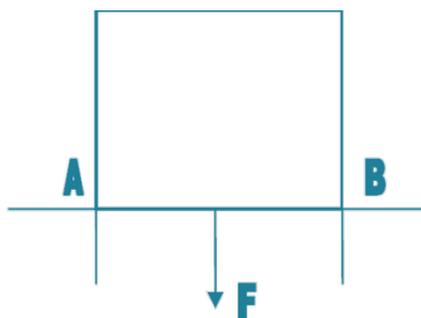


Figura 36 – Schema esemplificativo di una superficie

Si consideri una lamina di liquido, di *spessore molto sottile e avente lato AB, di lunghezza l alla quale è applicata una forza F costante e perpendicolare al lato AB* tale da spostarlo di un tratto infinitesimo dx .

La superficie di liquido aumenta così di:

$$2l \cdot dx = dA$$

il fattore 2 indica che la lamina ha due facce ed entrambe aumentano di un fattore dx .

Il lavoro dW richiesto per produrre l'incremento di superficie dA sarà proporzionale all'aumento stesso, quindi:

$$dW = \tau \cdot dA$$

in questa espressione la tensione superficiale rappresenta il lavoro necessario per l'aumento unitario di superficie della lamina ed è espresso come:

$$\tau = \frac{dW}{dA} [=] \frac{J}{m^2}$$

Ricordando che:

$$dW = F \cdot dx$$

$$dA = 2l \cdot dx$$

si ha:

$$F \cdot dx = \tau 2l \cdot dx$$

e quindi:

$$\tau = \frac{F}{2l}$$

È bene sottolineare che il concetto di tensione superficiale, e quindi tutte le osservazioni sviluppate, è valido tanto per i solidi quanto per i liquidi. L'unica variazione tra i due casi è nel valore della tensione superficiale. Come conseguenza della tensione superficiale, quindi, un liquido tende a contrarre la sua superficie interfacciale. In particolare, in assenza di altre forze, una goccia tende ad assumere la forma sferica, essendo la sfera il solido che, a parità di volume, è dotata della minore superficie. In un certo senso, possiamo immaginare la tensione superficiale come quella forza che tiene assieme le molecole di un liquido o di un solido⁶⁶.

Da quanto detto, se immaginiamo un liquido posto a contatto con la superficie di un solido, è lecito attendersi che, tanto più elevata è la tensione superficiale del liquido, tanto maggiore sarà la sua tendenza a formare una goccia sferica piuttosto che spandersi sul solido a formare un *film* di elevata estensione superficiale. Quindi, tanto più alta è la

⁶⁶ AIMAT (a cura di): "Materiali per l'ingegneria", McGraw-Hill, Milano, 1996

tensione superficiale del liquido, tanto minore sarà la sua tendenza a “bagnare” una superficie.

In generale possiamo dire che *affinché un liquido riesca a spandersi sulla superficie di un solido è necessario che la sua tensione superficiale sia inferiore alla tensione superficiale critica del solido.*

Guardandola dall'altro punto di vista si può dire che, affinché un liquido riesca a bagnare un solido, è necessario che il solido abbia una tensione superficiale superiore a quella del liquido. In caso contrario il liquido non riesce a bagnare il solido e forma sulla sua superficie una goccia sferica. Questo è quello che accade ad esempio quando una goccia di un liquido viene depositata su una superficie fluorurata. Il solido ha una tensione superficiale molto bassa, inferiore a quella del liquido, che, anziché spandersi, tende a formare una goccia tanto più “sferica”, quanto maggiore è la differenza tra la tensione superficiale del liquido e del solido.

Lo studio delle tensioni superficiali dei liquidi avviene attraverso dei metodi diretti, mediante cui si misura il valore della tensione superficiale con un procedimento analogo a quello descritto sopra e relativo all'applicazione di una forza nota ad un lamina di liquido.

La determinazione delle tensioni superficiali dei solidi avviene, invece, attraverso misure derivanti dall'applicazione di liquidi sulle superfici solide. In particolare, la bagnabilità dei solidi viene studiata, utilizzando la misura degli angoli di contatto tra le superfici solide e le gocce di liquido applicate. Tali metodi si possono definire indiretti, perché permettono di calcolare le tensioni superficiali dei solidi passando attraverso la stima delle forze di adesione e di coesione del solido stesso con liquidi aventi proprietà superficiali note.

II.7.1. Misure di angolo di contatto

Le misure di angolo di contatto statico sono state condotte utilizzando il modello *OCA-20 della Dataphysics* con procedura “*sessile drop*” utilizzando gocce di liquido del volume di 1 μl dispensate con una velocità di 0.5 $\mu\text{l/s}$ sulla superficie del polimero. L'apparecchiatura è dotata di un microscopio ottico che serve a determinare la forma della goccia deposta sulla superficie del solido e valutarne, attraverso un *software* di analisi grafica, gli angoli che si formano alla base.

La misura dell'angolo di contatto è stata effettuata, per tutti i sistemi analizzati, depositando una sequenza di goccioline (almeno 5) sull'intera lunghezza del campione e misurando gli angoli θ (Figura 37) che ogni singola goccia forma con la superficie del *film*.

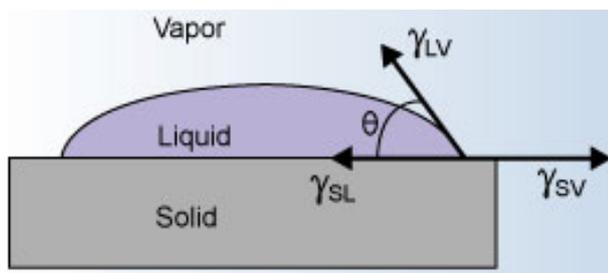


Figura 37 - Angolo di contatto θ

L'energia libera superficiale (*Surface Free Energy*, SFE), come discusso precedentemente, è una proprietà risultante dalla struttura chimica e dalla orientazione delle molecole sulla superficie dei materiali. Per i solidi può essere calcolata dagli angoli di contatto delle goccioline di liquido, di cui si conoscono la tensione superficiale, depositate sulla superficie solida. Il valore della SFE di un materiale può predire se il materiale è bagnabile oppure no da un determinato liquido. Solidi che hanno un simile o più alto valore della SFE di un liquido risultano essere bagnabili dallo stesso.

L'angolo di contatto (*Contact Angle*, CA) di una gocciolina di liquido è l'angolo che si forma tra la superficie della goccia e la tangente al punto in cui la goccia interseca la superficie (vedi Figura 37). L'angolo di contatto può variare tra 0° e 180° . Il caso in cui $CA = 0^\circ$, indica una completa bagnabilità della superficie solida, in quanto si ha una forte interazione tra il liquido e il solido. Il caso in cui $CA = 180^\circ$ indica una scarsa bagnabilità della superficie a un determinato solvente e quindi una scarsa interazione tra le due fasi.

Per cui CA è una misura della bagnabilità della superficie con un determinato liquido, quindi della tensione superficiale solido-liquido γ_{SL} . Riassumendo quanto detto in precedenza, si può affermare che la bagnabilità è massima quando l'angolo di contatto è uguale a 0° ed è nulla quando l'angolo di contatto è uguale a 180° .

Quando una goccia di liquido è posta su una superficie solida, il suo perimetro si sposta, allargandosi o contraendosi, fino a quando l'angolo θ assume il valore di equilibrio dato dalla equazione di Young. Dal punto di vista del valore di tensione superficiale i materiali solidi si possono distinguere in tre grosse categorie:

- *materiali ad alta energia libera superficiale*: metalli, ossidi metallici e vetro. Tali materiali hanno SFE che spazia da 5000 a 500 mN/m;
- *materiali a bassa energia libera superficiale*: la maggior parte dei polimeri e cere che hanno valori di SFE compresi tra 30 e 100 mN/m. Ad esempio il PVC ha una tensione superficiale di 41 mN/m e il polietilene di 35 mN/m⁶⁷;
- *materiali a bassissima energia libera superficiale*: polimeri e materiali fluorurati che hanno valori delle energie libere superficiali comprese tra 30 e 5 mN/m. Ad esempio il PTFE ha una tensione superficiale di 20 mN/m⁶⁷.

⁶⁷ <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm>.

II.7.2. Energia superficiale

L'energia superficiale di un solido è un parametro quantitativo che permette di prevedere le proprietà adesive di una superficie. Utilizzando due o più liquidi a diversa polarità ed effettuando misure di angolo di contatto (CA) è possibile calcolare la tensione superficiale o l'energia critica superficiale di un solido.

I risultati di CA ottenuti con uno, due o tre liquidi, vengono combinati utilizzando diversi approcci, in accordo ai requisiti richiesti, e di seguito descritti, per i diversi metodi. Nel presente lavoro di dottorato, i valori di SFE sono stati ottenuti a temperatura ambiente utilizzando 3 diversi liquidi con tensione superficiale nota⁶⁸.

Tabella 4 – Componenti della tensione superficiale dei liquidi a 20°C (mJ/m²)

| Liquido | γ_d | γ_p | γ_T |
|---------------|------------|------------|------------|
| Acqua | 22.1 | 50.7 | 72.8 |
| Etilenglicole | 30.1 | 17.6 | 47.7 |
| Diiodometano | 44.1 | 6.7 | 50.8 |

I liquidi forniti dalla Aldrich sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

L'energia superficiale è una misura indiretta della reattività di una superficie ed è definita come il lavoro richiesto per aumentare l'area all'interfaccia tra due fasi di 1 cm².

All'equilibrio la somma delle tensioni superficiali tra le fasi liquida, solida e gassosa deve essere nulla. L'equilibrio tra tre fasi S , L , G può presentarsi secondo una linea di contatto oppure come spargimento di una delle tre tra le altre due. In base alla condizione che si verifica tra le tensioni superficiali si avrà l'uno o l'altro caso. In particolare, la linea di contatto si realizza se ciascuna tensione superficiale risulta minore della somma delle altre due (relazione triangolare di Neumann). Se la fase non è deformabile, la condizione perché si abbia una linea di contatto è data dall'equazione di equilibrio termodinamico di Young⁶⁹:

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Come indicato nella Figura 37, θ è l'angolo di contatto (CA) tra il liquido e la superficie, γ_S è l'energia superficiale solido/aria, γ_{SL} è la tensione interfacciale tra il

⁶⁸ Bartell FE, Zuidema HH, J Am Chem Soc **1936**, 58, 1449

⁶⁹ Young T. *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical transactions Royal Society London. 95, 65-87, (1805).

solido ed il liquido e γ_L è la tensione superficiale liquido/aria. L'equazione riportata sopra è già stata semplificata, non avendo inserito il termine γ_ϵ relativo alla pressione di equilibrio del vapore del liquido assorbito sul solido.

Tuttavia, per correlare termodinamicamente i termini che definiscono la tensione superficiale, bisogna ricorrere al concetto di lavoro reversibile di adesione (*Work of Adhesion*, WA), definito come il lavoro necessario a separare aree unitarie di fase liquida e solida a contatto in termini di SFE:

$$WA = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

Esistono diversi approcci per il calcolo di γ_S ⁷⁰: (Zisman, Saito⁷¹, Berthelot⁷² and Owens-Wendt⁷³, ecc).

Uno dei primi approcci proposti, per semplificare il calcolo della SFE dei solidi venne da Zisman & Fox⁷⁴, che introdussero il concetto di tensione superficiale critica (γ_c). Zisman si era accorto che per un solido il diagramma di $\cos\theta$ vs. γ_L , per serie omologhe di liquidi di prova, è una linea retta. Il valore di γ_L , corrispondente all'intercetta tra tale retta e la retta orizzontale passante per $\cos\theta = 1$, rappresenta il valore di tensione superficiale critica, che corrisponde in termini fisici alla condizione di completa bagnatura ($\theta = 0^\circ$).

Si definisce quindi tensione superficiale critica il valore della tensione superficiale di un liquido che riesce a bagnare completamente la superficie solida.

Il metodo Zisman è rapido ed affidabile⁷⁵ ed è stato utilizzato per lo studio delle superfici dei poliesteri (a bassa bagnabilità), ricorrendo a coppie di liquidi apolari (diiodometano/n-esano) per la misura dell'angolo di contatto. Determinato il CA, è possibile costruire i grafici in cui si riportano l'angolo di contatto sulle ordinate in funzione della tensione superficiale del liquido⁷⁶, espressa in mN/m. Attraverso l'interpolazione lineare dei punti, si ricava una retta che viene estrapolata fino ad ottenere l'intercetta con il valore per cui l'angolo di contatto è zero (corrispondente alla retta $\cos\theta = 1$).

⁷⁰ C. Ozcan, N. Hasirci, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, vol. 108, pp. 438-446.

⁷¹ Bartell FE, Zuidema HH, *J Am Chem Soc* **1936**, 58, 1449.

⁷² Mack GL, *J Phys Chem* **1936**, 40, 159.

⁷³ Owens, Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, (**1969**) 13, 1741-1747.

⁷⁴ Fox and Zisman, *J. Colloid. Science*, 5 (**1950**), p. 514;

⁷⁵ M. Zenkiewicz, *Polymer Testing*, **2007**, vol. 26, pp. 14-19.

⁷⁶ R. N. Shimizu, N. R. Demarquette, *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, vol. 76, pp. 1831-1845

In realtà, questa teoria presenta delle limitazioni, in quanto $\gamma_L \cos \theta$ è una funzione lineare solo se i liquidi usati sono apolari. Inoltre γ_c coincide con γ_s solo se il solido è anch'esso completamente apolare.

Saito⁷⁷ ha proposto in alternativa al metodo di Zisman un altro *plot*, in cui il valore del $\log(1 + \cos \theta)$ viene diagrammato in funzione del $\log \gamma_L$. L'energia critica superficiale del solido viene calcolata imponendo $\theta = 0$ come nel *plot* di Zisman.

Shimizu *et al*⁷⁸. hanno dimostrato che la tensione superficiale critica è in qualche modo legata alla SFE, pur non rappresentando la stessa grandezza fisica. In particolare, Shimizu ha verificato che tale metodo funziona bene per polipropilene (PP) e polistirene (PS). Nel presente lavoro, per i polimeri selezionati, ed in accordo con quanto sostenuto da Shimizu, è stato riscontrato che il metodo di Zisman restituisce dei valori di SFE più bassi rispetto a quelli reali.

Storicamente, la prima equazione di stato per il calcolo della tensione superficiale fu messa a punto Berthelot⁷⁹. Tale modello è stato modificato recentemente da Kwok *et al.*⁸⁰, i quali hanno ricavato un'espressione che è in grado di stimare la SFE mediante misure di angolo di contatto con un solo liquido. Alla base di tale teoria c'è il calcolo del lavoro di adesione WA all'interfaccia solido-liquido attraverso un metodo geometrico che deriva direttamente dall'equazione di Young. L'equazione utilizzata per il calcolo della SFE è:

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}}$$

Questa equazione semplificata contiene una sola variabile, θ , vale a dire l'angolo formato dal liquido. Tuttavia, poiché il processo di semplificazione messo a punto è di natura puramente matematica, il modello non funziona bene per tutte le coppie liquido/solido. È stato, infatti, sperimentato che i valori di SFE derivanti dall'utilizzo di tale modello non coincidono con quelli riportati nella letteratura, motivo per cui tale modello non è stato adoperato.

Il contributo più importante alla teoria dell'energia superficiale dei solidi fu apportato da Fowkes⁸¹, il quale ha supposto che le tensioni superficiali dei solidi, dei liquidi e quelle interfacciali sono da attribuirsi ad interazioni di tipo dispersivo (London),

⁷⁷ Canturk Ozcan, Nesrin Hasirci, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 438–446 (2008)

⁷⁸ Shimizu, Demarquette, *Journal of Applied Polymers Science* 2000, 76, 1831.

⁷⁹ D. Berthelot, *Comp. Trend.* 126, (1898) 1857

⁸⁰ Kwok and Neumann, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161 (2000) 31

⁸¹ Fowkes, *Journal of Physical Chemistry.* 66, 2, 1962, 382.

associabili esclusivamente a forze di Van der Waals legate alle fluttuazioni istantanee della distribuzione della carica elettrica.

Partendo da tale teoria, Owens e Wendt⁷³ per primi postularono l'esistenza anche di una componente polare delle tensioni superficiali. Tale componente è riconducibile ad interazioni di tipo dipolo-dipolo (forze di Keesom, ponti a idrogeno), dipolo-dipolo indotto (forze di Debye) e ad interazioni fra gruppi polari forti.

Combinando tale teoria (esistenza di un contributo dispersivo e di uno polare) con le equazioni di Fowkes, si ottiene

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

Dove gli apici p e d indicano rispettivamente il contributo polare e dispersivo. Utilizzando l'equazione di Young si ha:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

Per poter ricavare numericamente γ_S^d e γ_S^p per un solido, basterà risolvere un sistema di due equazioni in due incognite e, quindi, saranno necessari almeno due angoli di contatto ottenuti mediante due liquidi (polare e non-polare).

Inoltre, altro parametro monitorato nello studio delle proprietà superficiali è la polarità della superficie, espressa come rapporto tra la componente polare e l'energia totale della superficie del solido:

$$P_S = \frac{\gamma_S^p}{\gamma_S}$$

III Risultati

III.1. Studio dei substrati polimerici

Nel presente paragrafo viene riportata l'analisi termica (DSC, TGA), termo-meccanica (TMA, DMA) e meccanica (trazione) dei film polimerici selezionati per lo sviluppo di sistemi idonei ad applicazioni optoelettroniche e microelettroniche.

III.1.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termomeccanica dei *film* commerciali è iniziata con lo studio termogravimetrico, finalizzato a definire quale fosse la temperatura di inizio degradazione (T_{id}) dei substrati polimerici selezionati. Le prove sono state condotte con una rampa di temperatura di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da T_{amb} a 800°C in azoto. La T_{id} è stata calcolata, valutando la temperatura alla quale il materiale subisce una perdita di peso del 3%.

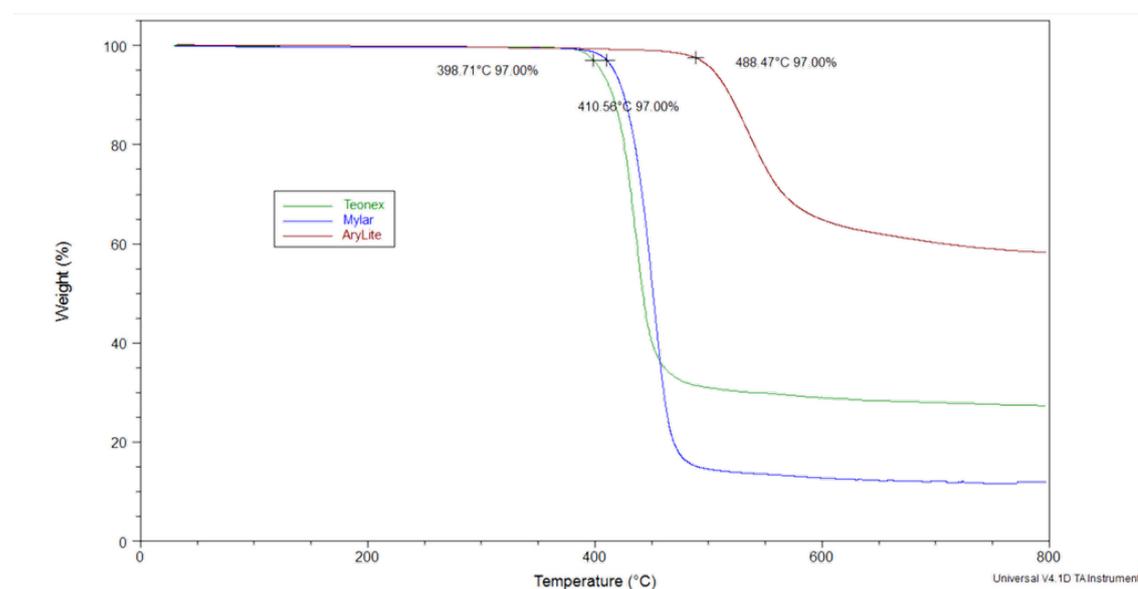


Figura 38 – Confronto TGA: Teonex (verde), Mylar (blu) e AryLite (rosso)

Come si può vedere dal termogramma riportato in Figura 38, l'AryLite esibisce la più alta T_{id} .

Nella Tabella 5 sono riportate le temperature di inizio degradazione di tutti i poliesteri selezionati per lo studio.

RISULTATI

Tabella 5 – Temperature di inizio degradazione di Teonex, Mylar e AryLite

| | Teonex | Mylar | AryLite |
|----------|--------|-------|--------------|
| T_{id} | 398°C | 410°C | 488°C |

Tali dati confermano che l'AryLite è il poliestere con la più elevata resistenza termica, pur risultando ancora compatibili con le temperature dei processi realizzativi dei dispositivi microelettronici anche PET e PEN.

III.1.2. Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

I sistemi commerciali sono stati analizzati mediante calorimetro a scansione differenziale (DSC), al fine di valutare temperatura di transizione vetrosa (T_g), e temperatura di fusione (T_m) nel caso dei due poliesteri semicristallini PET e PEN.

I DSC effettuati con rampe termiche di 2, 5 e 10°C/min non hanno restituito dati chiari in merito alla T_g . Ciò è dovuto principalmente alla presenza della fase cristallina indotta dal processo di stiro biassiale a cui il materiale è stato sottoposto durante la fase di produzione.

Infatti, le T_g dei poliesteri risultano nascoste da fenomeni di rilassamento entalpico, quindi irreversibili. Per tale motivo, al fine di stimare con accuratezza le transizioni, è stato necessario effettuare un DSC modulato (MDSC). Il MDSC permette, infatti, di separare i fenomeni cinetici (pre-cristallizzazione, rilassamento entalpico, evaporazione di acqua), funzione del tempo, da fenomeni che producono variazioni del C_p *Heat Capacity* (nel nostro caso la T_g). La curva *Total Heat Flow* o *Heat Flow* si ottiene misurando il valore medio della curva sinusoidale *Modulated Heat Flow* e analizzandola mediante la trasformata di Fourier. La curva *Reversing Heat Flow* è calcolata come il rapporto tra le ampiezze di *Heat Flow* e *Heating Rate* moltiplicato per la costante di calibrazione del *Reversing* C_p ($KC_{p_{rev}}$). La curva *Nonreversing Heat Flow* è calcolata sottraendo il segnale *Reversing* dal segnale *Heat Flow*.

In particolare, i campioni sono stati riscaldati in *range* termici diversi con una rampa di 2.5°C min⁻¹, modulando la temperatura con un'ampiezza di 0.5°C ed una frequenza di 60 s.

Come si può vedere nelle figure seguenti, il *Reversing Heat Flow* viene purificato dal fenomeno entalpico che si ritrova soltanto nel *Non Reversing Heat Flow*.

Anche in questo caso, le prestazioni termiche migliori vengono misurate per l'AryLite che nel termogramma MDSC mostra una T_g di 324°C.

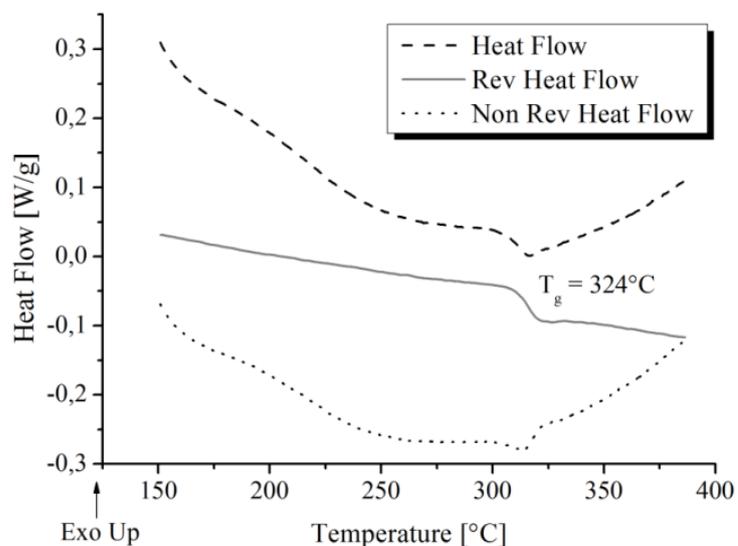


Figura 39 - Analisi calorimetrica a scansione differenziale dell'AryLite

Di seguito un dettaglio dei termogrammi di Teonex e Mylar, con la stima della T_g .

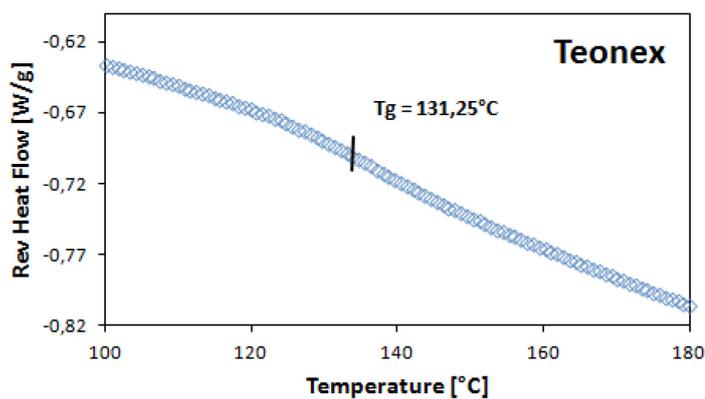


Figura 40 – Dettaglio della T_g del MDSC del Teonex

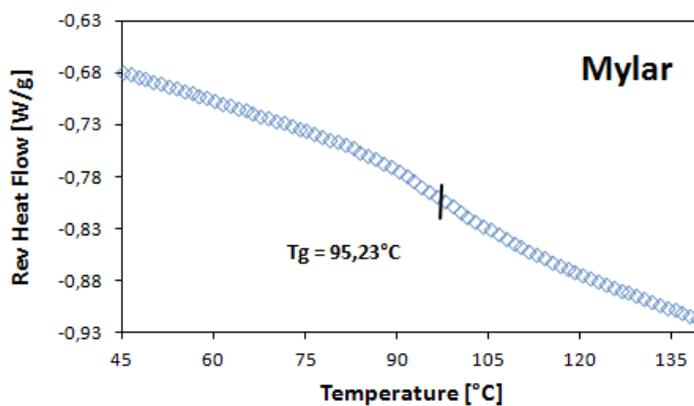


Figura 41 – Dettaglio della T_g del MDSC del Mylar

RISULTATI

I diagrammi MDSC dei poliesteri semicristallini sono stati estrapolati dai due termogrammi riportati di seguito, dai quali è possibile stimare anche le temperature di fusione (T_m).

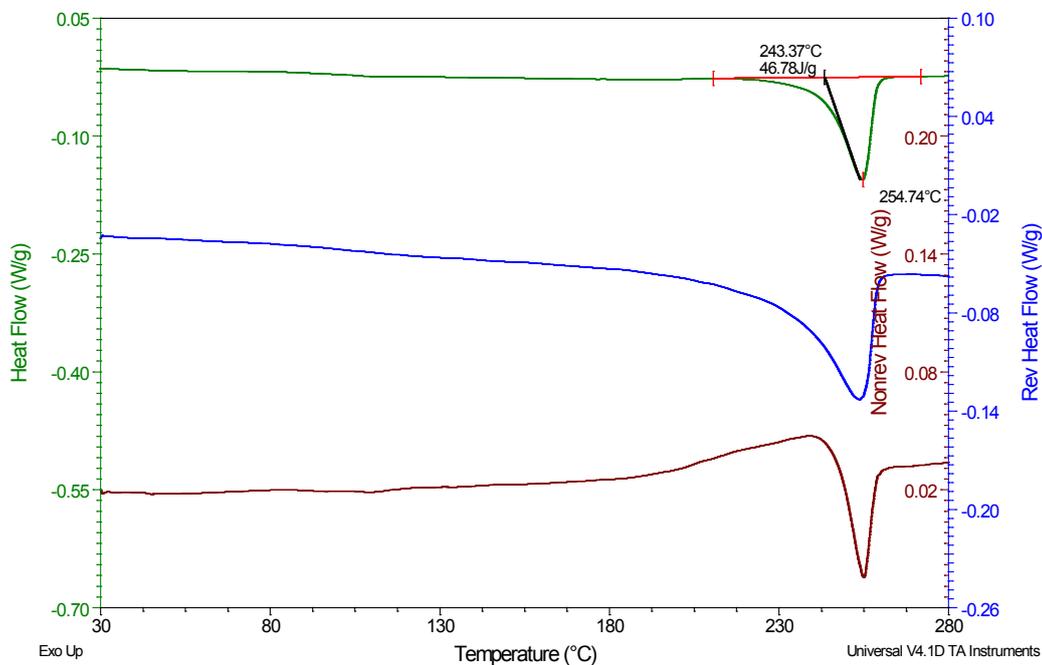


Figura 42 – MDSC Mylar

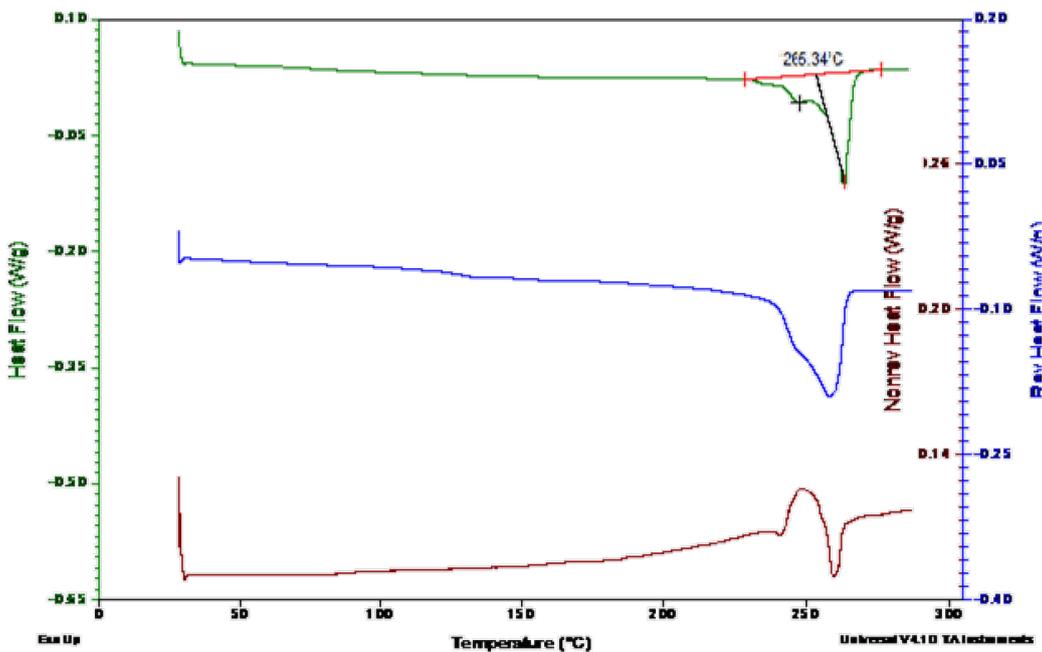


Figura 43 - MDSC Teonex

Il grado di cristallinità del materiale è stato valutato tramite la relazione:

$$\chi = 100 \cdot \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right]$$

Dove χ rappresenta la frazione percentuale in peso della fase cristallina⁸², ΔH_m è l'entalpia di fusione e ΔH_m^0 l'entalpia teorica di fusione del polimero completamente cristallino. Per il Mylar si ricava una percentuale di fase cristallina pari a circa 31%, mentre per il Teonex circa 38%.

Relativamente al termogramma del Mylar, si osserva che il segnale di *Reversing Heat Flow* mostra uno scostamento dalla linea di base a partire da una temperatura di circa 200°C, evidenziando, quindi, un inizio di fusione dei cristalli di dimensioni minori a partire da una temperatura al di sotto di quella di fusione (243°C). Nei polimeri, infatti, i cristalli sono presenti con dimensioni e contenuto in difetti distribuiti in un ampio intervallo di valori. Essi fondono, dunque, a temperature differenti a seconda delle loro dimensioni. Il segnale di *Non Reversing Heat Flow* mostra allo stesso tempo uno scostamento dalla linea di base nel senso opposto: i cristalli più piccoli, che fondono prima, si trovano allo stato di fuso sottoraffreddato e sono, dunque, in grado di ricristallizzare. Poiché i due effetti si bilanciano perfettamente, l'informazione fornita dal segnale di flusso totale, che è la somma dei due contributi, non permette di visualizzare tali fenomeni risultando perciò incompleta.

Dal segnale di *Non Reversing Heat Flow* si evince anche che la ricristallizzazione cessa a ridosso della temperatura di fusione, alla quale si osserva una fusione in condizioni di non equilibrio attribuibile allo stiro biassiale: i cristalli, la cui morfologia era stata indotta dalle condizioni di flusso al momento dello stiro, fondono in condizioni di non equilibrio essendo cessate le condizioni di flusso che ne avevano indotto la formazione. È interessante osservare, come la sostituzione del gruppo fenile del PET (singolo anello), con il gruppo naftalico (doppio anello) del PEN, ha un effetto blando sulla T_m , che aumenta soltanto di una ventina di gradi. C'è, invece, un effetto più marcato sulla T_g , che incrementa di circa 40°C. I *film* di PET e PEN vengono preparati nella forma amorfa per *casting* da solvente, e successivamente sottoposti a stiro biassiale e ricotti per indurre al formazione di una fase cristallina⁸³.

⁸² Y.Kong, J.Hay, *Polymer*, 43 (3873) **2002**.

⁸³ W A MacDonald, D H Mackerron, and D W Brooks, *PET Packaging Technology*, ed. D W Brookes (Sheffield Academic Press, **2002**).

RISULTATI

Ricapitolando, per i materiali selezionati sono state misurate le seguenti proprietà:

Tabella 6 – Proprietà termiche di Teonex, Mylar e AryLite

| | Teonex | Mylar | AryLite |
|--------|--------|-------|--------------|
| T_g | 131°C | 95°C | 324°C |
| T_m | 265°C | 243°C | - |
| χ | 38% | 31% | - |

III.1.3. Analisi meccanica

Sui *film* polimerici selezionati sono state condotte delle prove meccaniche di trazione per determinare il modulo elastico (E_s) e il carico di snervamento (σ_y).

Per ciascun materiale sono stati realizzati 6 provini rettangolari, ricavandone 3 per ogni direzione di orientamento nel piano del foglio. I provini sono stati dimensionati seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 527-3 “*Determinazione delle caratteristiche a trazione – Condizioni di prova per film e lastre*”: 150x25mm e spessore 100 μm . Si è fatto riferimento a questa norma sia perché adatta allo spessore dei *film* commerciali a disposizione ($< 1\text{mm}$), sia perché raccomanda l’utilizzo di provini a geometria rettangolare che possono essere ricavati facilmente dai fogli di polimeri a disposizione.

Le prove di trazione sono state condotte con il dinamometro SANS 4023 che monta una cella di carico di 30 KN. I morsetti per serrare la provetta sono stati vincolati alla macchina in modo che l’asse principale della provetta coincidesse con la direzione della forza passante per il centro di serraggio. In alcuni casi si è ricorso a della carta abrasiva per evitare che i campioni scivolassero all’interno dei morsetti. Seguendo le indicazioni riportate nel testo della norma citata, sono stati selezionati i seguenti parametri di prova per tutti i campioni:

- spazio iniziale tra i morsetti $L = 100\text{ mm}$;
- velocità di prova 20 mm/min;
- precarico 1N.

Le curve “*stress–strain*” (sforzo-deformazione) sono state ottenute elaborando i dati della prova, che il *software* riporta come valori *load* e *position*.

In particolare, dal carico (P) espresso in Newton è stato ricavato lo sforzo σ . Il carico P è stato normalizzato rispetto alla sezione trasversale (A) del provino di dimensioni 25 mm x 0.1 mm e pari, quindi, a 2.5 mm².

$$\sigma = \frac{P}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

I valori della deformazione nominale a trazione ε sono stati calcolati dalla posizione (ΔL) sulla base della distanza iniziale dei morsetti (100 mm).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$$

RISULTATI

Il modulo elastico espresso in MPa è stato calcolato dalla curva σ - ε , con la seguente formula:

$$E_S = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Dove σ_1 è lo sforzo misurato al valore di deformazione $\varepsilon_1 = 0.0005$ e σ_2 è lo sforzo in MPa misurato al valore di deformazione $\varepsilon_2 = 0.0025$

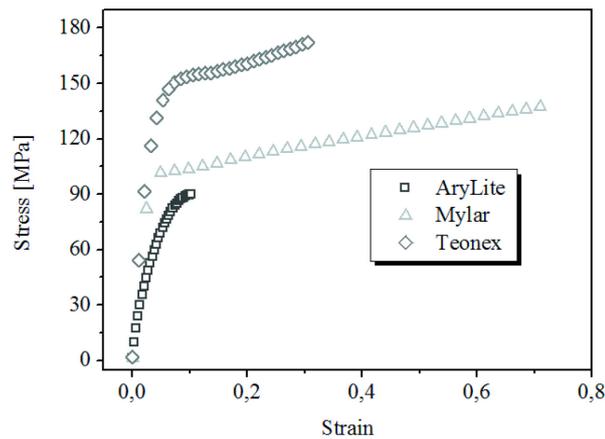


Figura 44 - Curve *stress-strain* dei substrati termoplastici selezionati

Il carico di snervamento è stato individuato sulla base della definizione: “*Il carico di snervamento è il primo carico unitario al punto in cui un aumento di deformazione avviene senza un aumento del carico unitario stesso*”.

Dalle curve “sforzo-deformazione” si deduce che l’AryLite è un materiale fragile, senza snervamento, che si rompe in campo elastico. Il Mylar è il materiale che subisce l’allungamento a rottura maggiore, $\varepsilon_r = 0.72$. Mentre il Teonex è il materiale con il modulo elastico maggiore, circa 6.3 GPa.

Tabella 7 – Proprietà meccaniche dei film selezionati

| | Teonex | Mylar | AryLite |
|-----------------|---------|---------|---------|
| E | 6.3 GPa | 4.5 GPa | 2.9 GPa |
| ε_r | 0.31 | 0.72 | - |

III.1.4. Analisi termo-meccanica (TMA)

L'analisi termo-meccanica (TMA) è stata utilizzata per calcolare il coefficiente di espansione termica (CTE) del materiale in funzione della temperatura. Questo tipo di analisi è di fondamentale importanza nella definizione delle condizioni operative dei processi di deposizione di *layer* inorganici.

Sono state effettuate prove di allungamento a trazione in cui è stato impostato un valore del carico sufficientemente basso (0.01 N), in modo da poter attribuire gli effetti di dilatazione del campione unicamente a cause termiche. Il materiale è stato riscaldato alla velocità di 10°C/min da 25°C a 350°C. Sono stati eseguiti due riscaldamenti successivi sullo stesso campione al fine di valutare le conseguenze dei vari trattamenti termici.

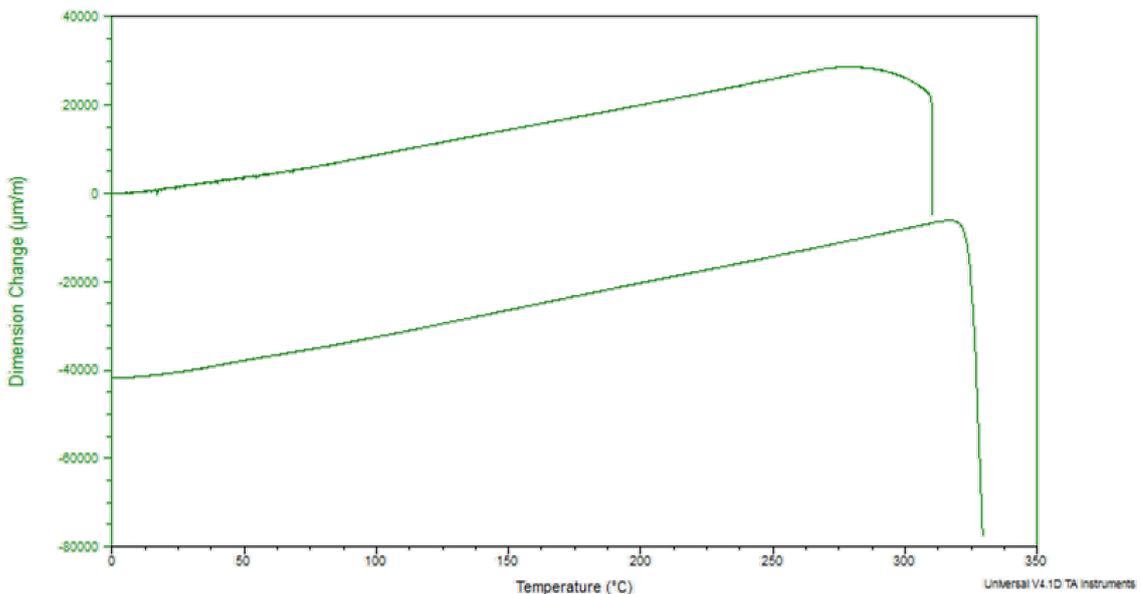


Figura 45 - TMA dell'AryLite

Dall'andamento riportato in Figura 45 si evidenzia che l'Arylite mostra nel secondo *step* di riscaldamento, fino a 300°C, un allungamento reversibile con un CTE nel *range* di temperatura selezionato pari a circa 70 µm/m°C (vedi Figura 46). Successivamente, a partire da circa 300°C, il materiale esibisce una forte contrazione, attribuibile probabilmente ad un rilassamento degli sforzi in prossimità della temperatura di transizione vetrosa.

Il CTE è stato misurato come pendenza della retta ottenuta effettuando un'interpolazione lineare della curva $\Delta l/l_0$ nel *range* di temperatura 100-200°C.

RISULTATI

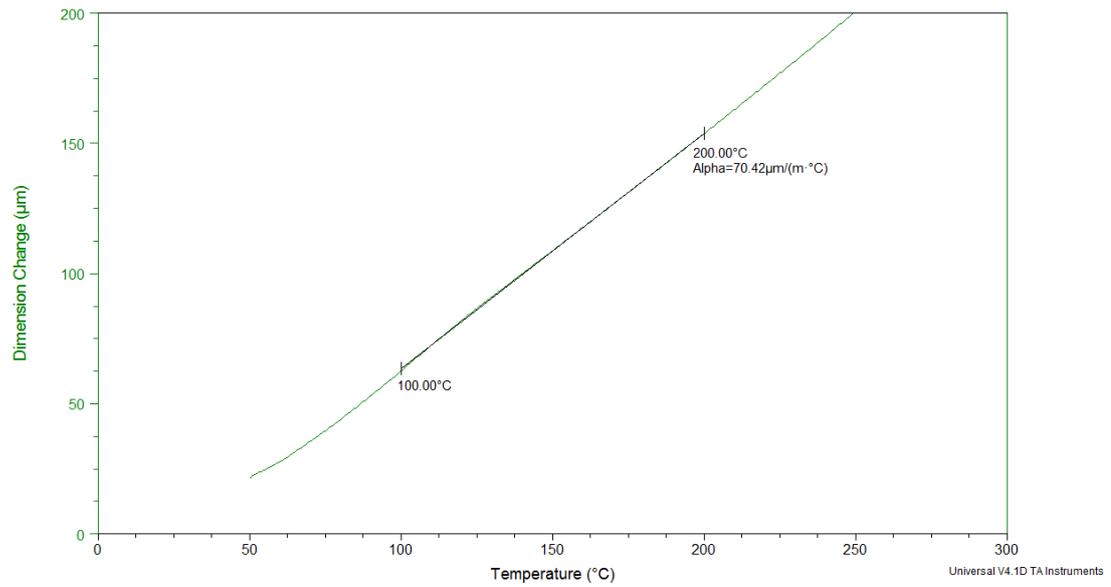


Figura 46 – TMA dell’AryLite. CTE calcolato sul secondo ciclo di riscaldamento

Tabella 8 - Proprietà termo-meccaniche dei film selezionati

| | Teonex | Mylar | AryLite |
|-----|-----------|-----------|-----------|
| CTE | 18 ppm/°C | 25 ppm/°C | 70 ppm/°C |

III.1.5. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

Terminata l'indagine termo-meccanica, si è proceduto ad una analisi dinamico-meccanica il cui obiettivo è stato duplice: studiare i cambiamenti nell'andamento del modulo elastico con la temperatura e confermare la T_g misurata con l'analisi calorimetrica a scansione differenziale.

Le prove sono state effettuate utilizzando *clamps* per *test* a trazione *film*/fibre, riscaldando i campioni ad una velocità di 5°C/min, con una ampiezza di deformazione di 40 µm, un precarico pari a 0.05 N ed una frequenza di 1 Hz.

La T_g valutabile dal picco del segnale di E'' (*loss modulus*) è pari a circa 335°C ed è in linea con la T_g calcolata con il MDSC. La curva del modulo elastico presenta una diminuzione lieve fino a circa 270°C, mentre ulteriori incrementi di temperatura ne determinano un brusco calo fino ad un valore di circa 20 MPa a 370°C.

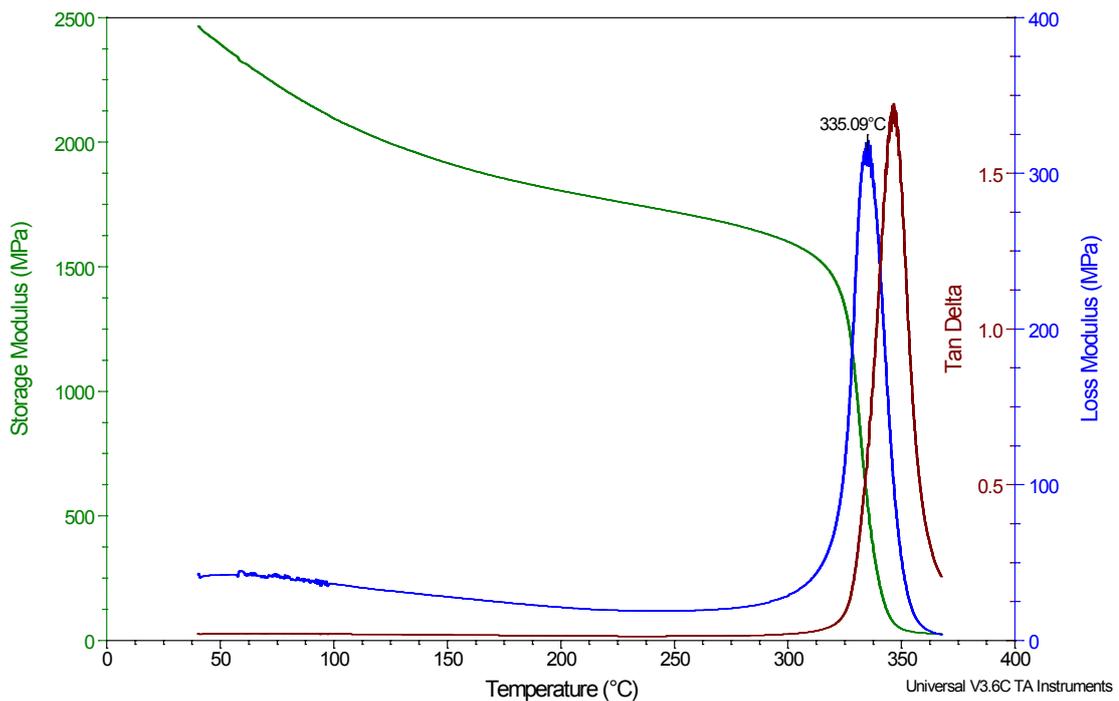


Figura 47 – DMA AryLite

Stesse considerazioni si possono fare a partire dai termogrammi del PET e del PEN. Ovviamente le temperature in gioco sono sensibilmente più basse.

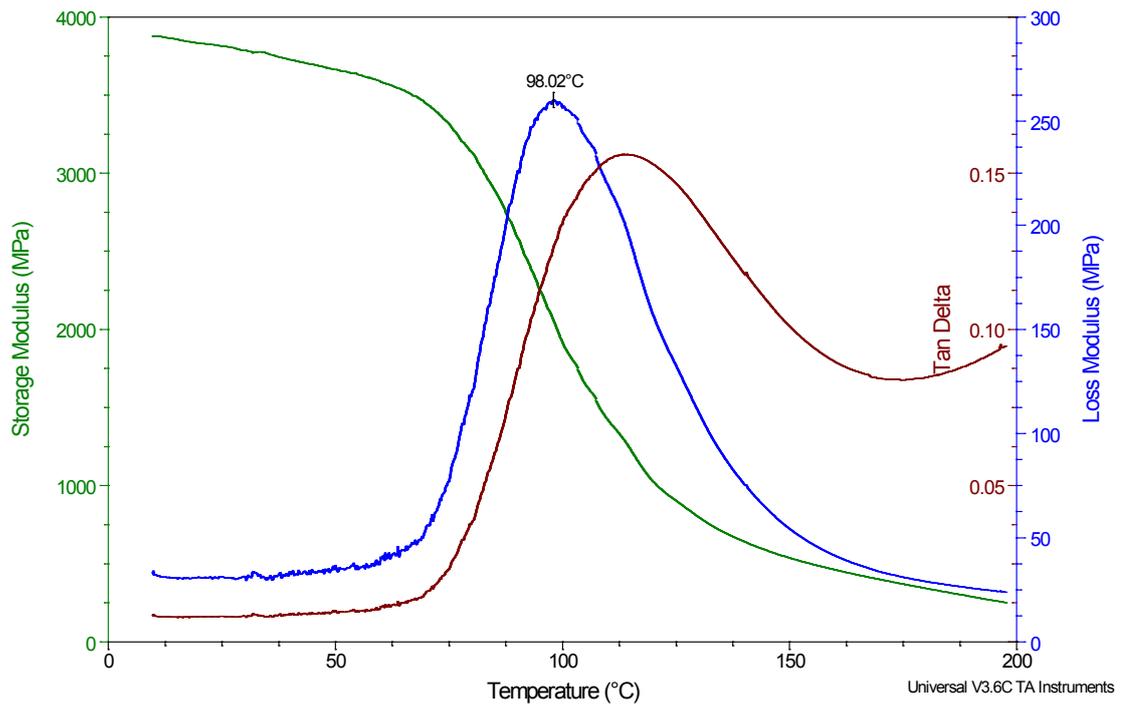


Figura 48 – DMA Mylar

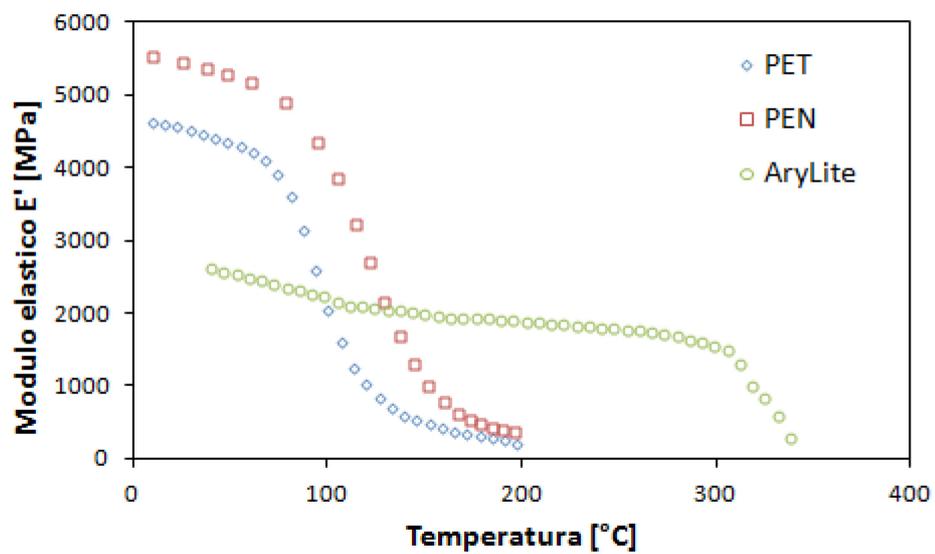


Figura 49 – Confronto degli andamenti del modulo elastico di AryLite (○), Mylar (◇) e Teonex (□), in funzione della temperatura

III.1.6. Conclusioni

I poliesteri commerciali, selezionati nel corso della prima fase del presente lavoro di dottorato, dovranno risultare idonei per applicazioni optoelettroniche. In particolare, dovendo fungere da substrato, dovranno possedere ottime caratteristiche termiche (T_g , T_m) e buone proprietà meccaniche (E_s , ϵ_r). Per questo motivo, è stato necessario effettuare uno studio delle proprietà termo-meccaniche.

Al termine di questo studio preliminare, appaiono evidenti alcune considerazioni in merito alla scelta del materiale da utilizzare nel prosieguo del presente lavoro di dottorato. Il substrato ideale per applicazioni optoelettroniche, *high-performance*, dovrebbe avere le proprietà principali mostrate dai polimeri biorientati semicristallini (bassa CTE, eccellente resistenza ai solventi), accoppiate alla eccezionale stabilità termica e chiarezza ottica del poliestere amorfo.

III.2. Funzionalizzazione superficiale

In questa sezione si riportano le principali metodologie messe a punto per lo studio di funzionalizzazione superficiale dei poliesteri. In particolare, sono stati tentati due diversi approcci: irraggiamento UV e trattamenti chimici in soluzione.

Ovviamente è stato necessario adattare ogni tipologia di trattamento al tipo di substrato da modificare, sia per ottimizzarne la funzionalizzazione, sia per evitare di danneggiare il polimero. Infatti, tutti i trattamenti possono causare problemi alla matrice polimerica. Prima di eseguire qualsiasi tipo di trattamento, i campioni sono stati lavati per circa due ore in una soluzione 1:1 v/v di acqua ed etanolo e successivamente essiccati sotto vuoto tutta la notte a temperatura ambiente.

III.2.1. Irraggiamento UV

Con l'irraggiamento UV, la superficie di un polimero viene esposta ai raggi UV. Tale esposizione genera nel substrato dei siti reattivi che, se esposti a particolari ambienti (gas o soluzioni liquide), possono diventare delle funzionalità. Questa tecnica permette di controllare la profondità del trattamento variando la lunghezza d'onda e, quindi, il coefficiente di assorbimento della radiazione incidente.

I trattamenti UV sono stati condotti utilizzando la strumentazione della Thermo Oriel, riportata in Figura 50 e costituita da:

- *power supply* da 150 W a doppia alimentazione, che permette di regolare la potenza in uscita;
- *illuminatore* Lamp Power, che ospita la lampada allo Xenon;
- *lampada* allo Xenon da 150 W.



Figura 50 – Strumentazione Thermo Oriel costituita da *power supply* (sinistra) e illuminatore (destra)

Sono stati eseguiti due tipologie di esperimenti: *irraggiamento diretto dei campioni* e *irraggiamento dei campioni in soluzione acquosa di perossido di idrogeno al 30%*.

In entrambe le prove sono stati utilizzati UV-A ed è stata selezionata una potenza di 102 W corrispondente a 15 mW/cm^2 . La distribuzione di potenza è stata misurata con il *Goldilux smart meter probe*, che è un rilevatore dotato di un fotodiodo al silicene con filtro fotometrico sensibile alla radiazione ultravioletta. Sono stati utilizzati campioni di dimensione $3 \times 3 \text{ cm}^2$, poiché in questo modo è stato possibile esporre su tutta la superficie del *film* i raggi UV emessi dalla lampada. Nelle prove condotte senza soluzione, sono stati utilizzati *film* commerciali, preventivamente lavati in acqua ed etanolo ed asciugati in stufa da vuoto tutta la notte a T_{amb} , di Mylar, Teonex e AryLite.

I campioni sono stati collocati su di un vetrino ad una distanza di circa 6 mm dalla sorgente e sono stati selezionati 10 diversi tempi di esposizione a partire da 10, fino a 100 secondi, con un incremento progressivo di 10 secondi. Al termine del trattamento i campioni non sono apparsi danneggiati, né degradati, ma non è stata rilevata una variazione significativa dell'energia superficiale attraverso le misure dell'angolo di contatto.

RISULTATI

Una prova analoga è stata condotta con la soluzione di perossido⁸⁴. Tuttavia anche in questo caso i risultati ottenuti in termini di aumento della bagnabilità sono stati poco soddisfacenti.

⁸⁴ Kato, Uchida, Kang, Uyama, Ikada, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 209–259

III.2.2. Trattamenti chimici

L'interesse principale è stato focalizzato sul trattamento mediante soluzioni chimiche, attualmente già in uso, per la funzionalizzazione superficiale di poliesteri^{85,86}. Questa tipologia di trattamento risulta rapida, semplice e poco costosa.

I trattamenti chimici sono tra i più economici e selettivi e generalmente vengono effettuati per semplice immersione del materiale da trattare in soluzioni preparate con agenti che possono agire da *primer* (silani), oppure con sostanze che possono dare un'azione chimica mirata (idrolisi). Alcuni parametri che influiscono sulla bontà del trattamento sono le concentrazioni, la temperatura e la durata dei trattamenti.

Con l'obiettivo d'identificare la metodologia più efficace per il trattamento superficiale dei poliesteri, sono state studiate diverse tecniche di natura chimica che prevedono l'utilizzo di soluzioni a base acquosa. In particolare, nel corso di questo dottorato sono stati presi in considerazione metodi di funzionalizzazione basati su soluzioni di:

- polivinilalcol (PVOH)⁸⁷;
- perossido di idrogeno e idrossido di ammonio (Standard Clean SC-1)⁸⁸;
- idrossido di sodio (NaOH)⁸⁵;
- silani.

⁸⁵ Liu, He, Gao, *Colloids and Surfaces Biointerfaces*, **2005**, vol. 46, pp. 117-126.

⁸⁶ Fukai, Piwai, Wei, *Journal of Polymer Science*, **2004**, vol. 42, pp. 5389-5400.

⁸⁷ Kozlov, Quarmyne, Chen, McCarthy, *Macromolecules*, **2003**, vol.36, pp. 6054-6059

⁸⁸ Wang et al. *Applied Surface Science*, 254, **2008**, pp 4191–4200

III.2.2.1. Soluzione di PVOH

I trattamenti con soluzione di PVOH hanno prodotto dei discreti risultati soltanto per alcuni substrati (PEN e parzialmente PET). Presumibilmente, quando il poliestere viene immerso in queste soluzioni, si attivano dei fenomeni di assorbimento⁸⁷ del sistema disperso e di conseguenza il campione presenta sulla superficie i gruppi ossidrilici (OH) del PVOH assorbito. La scelta del PVOH deriva dalla natura altamente idrofila del polimero che presenta numerosi gruppi OH.

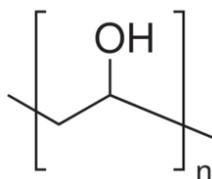


Figura 51 – Unità ripetitiva del PVOH

La metodologia di preparazione è molto semplice. Sono state preparate delle soluzioni acquose utilizzando PVOH, fornito dalla Aldrich, 0.1M e 0.01 M (la molarità nominale della soluzione è stata calcolata sfruttando il peso molecolare della unità ripetitiva del polimero PVOH, come indicato da scheda tecnica). L'esatta quantità teorica di polvere di PVOH è stata aggiunta in un *beaker* (vedi Figura 52) contenente acqua distillata e tenuta in agitazione con un'ancoretta magnetica per 2 ore a circa 50°C. Successivamente, i *film* di poliestere sono stati immersi nella soluzione tenuta in agitazione a T_{amb} per 24 ore.

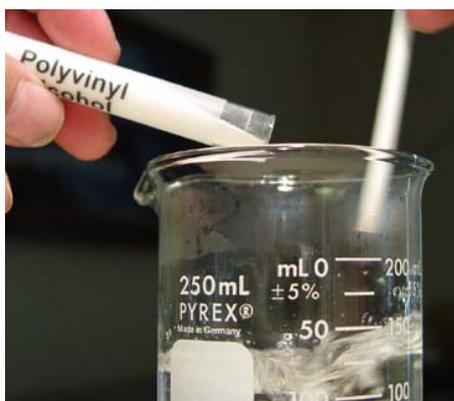


Figura 52 – Preparazione della soluzione acquosa di PVOH. Aggiunta della polvere di polimero all'acqua distillata

Questa procedura è stata messa da parte a causa degli scarsi risultati ottenuti con l'AryLite.

III.2.2.2. Trattamento in soluzione NaOH

Il trattamento di idrolisi è stato condotto utilizzando una soluzione di idrossido di sodio (NaOH). È noto in letteratura che il trattamento di idrolisi produce funzionalità alcoliche attraverso l'aggiunta di ioni ossidrili (OH^-) ai gruppi carbonilici ($\text{C}=\text{O}$)⁸⁹. Nel caso dei poliesteri, in particolare, all'interno della soluzione si attiva un meccanismo chimico di addizione nucleofila del gruppo OH^- all'atomo di carbonio del $\text{C}=\text{O}$. Tale processo genera un'esposizione di ulteriori gruppi OH sulla superficie del poliestere (Figura 53).

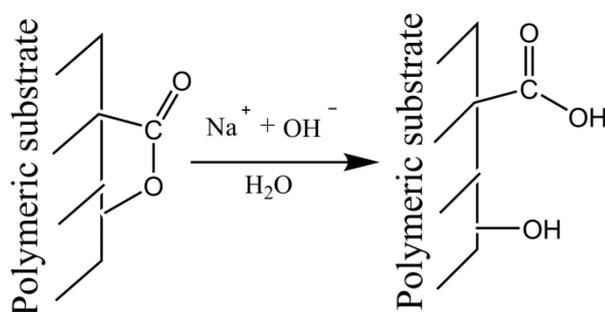


Figura 53 – Schema di addizione nucleofila del gruppo ossidrilo al gruppo carbonilico

In Figura 53 è riportato uno schema del meccanismo chimico, che interviene a modificare la superficie del poliestere quando collocato in una soluzione di NaOH.

È stato condotto un elevato numero di prove, modificando i diversi parametri che influiscono sul trattamento: concentrazione di NaOH, temperatura della soluzione, tempo del trattamento e disposizione dei campioni della soluzione. Tutti i procedimenti sono stati ottimizzati in funzione della riduzione dei tempi.

Quindi, è stata preparata una soluzione acquosa di NaOH all'interno della quale sono state collocate delle striscioline di poliestere delle dimensioni di $1 \times 4 \text{ cm}^2$ a diverse temperature. Sono stati attivati dei trattamenti con durate comprese tra 10 e 180 minuti.

Buoni risultati sono stati ottenuti con una concentrazione 4.5 M di NaOH, una temperatura di 75°C e una durata del trattamento variabile a seconda del substrato. Con l'obiettivo di ottimizzare la durata del trattamento, è stata valutata la bagnabilità superficiale a diversi tempi, attraverso misure dell'angolo di contatto.

⁸⁹ Goddard JM, Hotchkiss JH, Progress in Polymer Science **2007**, 32, 698

III.2.2.2.1. Rugosità

Per una superficie “ideale” esiste un solo angolo di contatto in condizioni di equilibrio. La superficie di un solido si definisce “ideale” se è piana, rigida, chimicamente omogenea e perfettamente liscia^{90,91} (rugosità minore di 0.5 μm). Ne deriva che le misure di angolo di contatto di superfici con rugosità superiore a 0.5 μm non sono affidabili⁹². Per questo motivo sono state effettuate misure di rugosità (Tabella 9) sui materiali tal quali ed in seguito al trattamento. Come ci si aspettava, il trattamento superficiale tende ad incrementare la rugosità della superficie del *film*, che comunque resta ben al di sotto del valore di 20 nm.

Tabella 9 - Valori di rugosità media quadratica per Arylite, Mylar e Teonex, tal quali e dopo un trattamento di 30 minuti in soluzione di NaOH

| | <i>AryLite</i> | <i>AryLite</i> <i>NaOH</i> | <i>Mylar</i> | <i>Mylar</i> <i>NaOH</i> | <i>Teonex</i> | <i>Teonex</i> <i>NaOH</i> |
|------------------------------|----------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|---------------|------------------------------|
| R_q [nm] | 2.64 | 15.47 | 5.78 | 15.75 | 7.15 | 9.86 |

⁹⁰ Olah, G. J. Vancso, European Polymer Journal **2005**, 41, 2803

⁹¹ M. Brugnara, E. Degasperi, C. Della Volpe, D. Maniglio, A. Penati, S. Siboni, L. Toniolo, T. Poli, S. Invernizzi, V. Castelvetro, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **2004**, 241, 299.

⁹² R.S. Faibish, W. Yoshida, Y. Cohen, Journal of Colloid and Interface Science **2002**, 256, 341

III.2.2.2.2. Angolo di contatto

In accordo con la teoria⁹³, i valori di angolo di contatto misurati seguono l'ordine della tensione superficiale dei liquidi. Come conseguenza, sono stati misurati angoli di contatto più elevati per l'acqua, mentre i valori più bassi corrispondono al diiodometano.

In particolare, in Figura 55 sono riportati i valori CA dell'acqua (con un errore $\pm 2\%$) per i poliesteri tal quali (tempo zero) e trattati a diversi tempi. I *film* di Teonex e Mylar reagiscono in maniera simile al trattamento, mostrando dopo 60 min a 75°C in soluzione salina una diminuzione del CA da 84° a 44° e da 84° a 34°C, rispettivamente. Lo stesso trattamento produce un effetto minore sull'AryLite, che mostra una riduzione del CA con acqua da 92° a 82° dopo 60 min.

I campioni trattati sono stati osservati al microscopio ottico e confrontati con i campioni non trattati. Si è osservato che fino ad una durata di trattamento di 60 minuti per l'AryLite e 30 minuti per PET e PEN, i campioni non presentano differenze morfologiche con il materiale tal quale, sia a livello macroscopico che a livello microscopico.

In definitiva, con queste condizioni operative (soluzione 4.5 M, 75°C e 30 min), le superfici mostrano una buona riduzione del CA con acqua e nessuna perdita di peso o riduzione di trasparenza ottica.

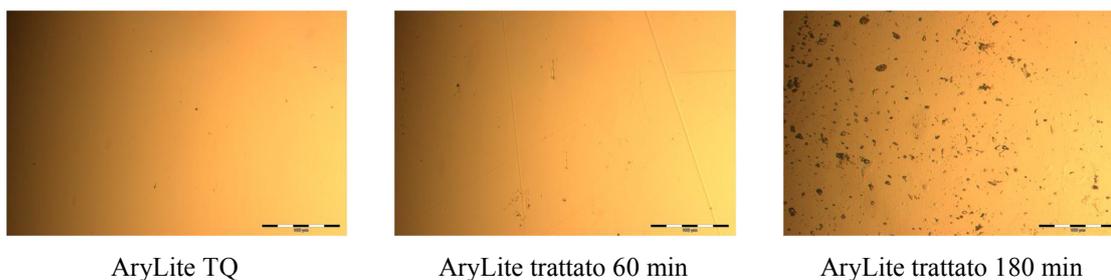


Figura 54 – Microscopio ottico con ingrandimento 20X. Confronto *film* di AryLite tal quale (a), trattato con NaOH per 60 min (b) e 180 min (c)

Tuttavia, nel caso del PET ed il PEN, trattamenti superiori a 30 minuti danneggiano la superficie del substrato con conseguente riduzione della trasparenza ottica. Inoltre, per l'AryLite sembrerebbe che il trattamento con NaOH raggiunga un massimo (in termini di incremento di polarità) a 30 minuti, dopodiché non si registrano variazioni valutabili

⁹³ Ponsonnet L, Reybier K, Jaffrezic N, Comte V, Lagneau C, Lissac M, Martelet C *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23, 551

RISULTATI

con misure di angolo di contatto. Per queste ragioni la durata selezionata per i trattamenti con soluzione salina è pari a 30 minuti.

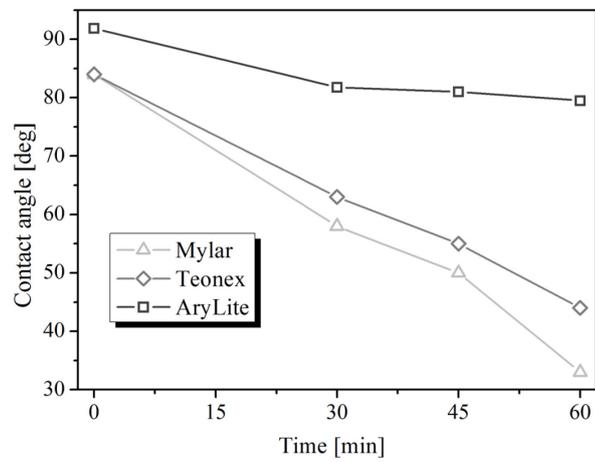


Figura 55 – Andamento del CA con acqua in funzione della durata del trattamento con soluzione di NaOH 4.5 M a 75°C

III.2.2.2.3. Calcolo dell'energia superficiale

La bagnabilità dei poliesteri è stata esaminata utilizzando diversi liquidi con l'obiettivo di studiare le interazioni della superficie del solido con liquidi polari e non-polari. In particolare, dal confronto degli angoli di contatto impiegando acqua (liquido polare) e diiodometano (liquido non-polare), si osserva che il trattamento superficiale con NaOH incrementa la polarità della superficie del poliestere. Infatti, dopo il trattamento di idrolisi, è stato osservato (vedi Tabella 10) che il CA con acqua decresce, mentre quello con diiodometano aumenta (nel caso dell'AryLite) o resta invariato (nel caso di PET e PEN).

Tabella 10 - Valori di rugosità e angolo di contatto dei poliesteri prima e dopo il trattamento di idrolisi

| Film Poliesteri | | RMS [nm] | Angoli di contatto [°] | |
|-----------------|-----------|------------|------------------------|--------------|
| | | | Acqua | Diiodometano |
| AryLite | Trattato | 2.64±0.57 | 92±1.03 | 24±0.88 |
| | Tal quale | 5.63±1.97 | 82±2.21 | 44±1.55 |
| Mylar | Trattato | 5.78±1.52 | 84±0.77 | 35±1.80 |
| | Tal quale | 15.75±5.20 | 58±2.78 | 39±2.30 |
| Teonex | Trattato | 7.15±1.06 | 84±3.21 | 36±1.28 |
| | Tal quale | 9.86±2.44 | 63±2.01 | 39±3.05 |

In generale, si può osservare che il trattamento con soluzione di NaOH produce un incremento della SFE nei polimeri commerciali studiati. In particolare, tale incremento risulta pari a circa il 15% nel caso dei poliesteri semicristallini (PET e PEN), mentre è pari a solo il 6% nel caso dell'AryLite.

Tabella 11 - Energia superficiale dei film polimerici tal quali e dopo un trattamento di 30 minuti nella soluzione di NaOH. Confronto tra diversi approcci

| [mJ m ⁻²] | Owens–Wendt | | | | Zisman | Saito | Berthelot |
|-----------------------|--------------|--------------|------------|-------|------------|------------|------------|
| | γ_s^p | γ_s^d | γ_s | P_s | γ_s | γ_s | γ_s |
| AryLite | 1.67 | 27.39 | 29.06 | 0.05 | 23.89 | 30.04 | 29.99 |
| AryLite NaOH | 5.58 | 26.78 | 32.36 | 0.17 | 27.42 | 32.82 | 33.39 |
| Mylar | 3.41 | 34.41 | 37.82 | 0.09 | 31.53 | 38.92 | 34.39 |
| Mylar NaOH | 17.25 | 27.18 | 44.43 | 0.39 | 38.58 | 41.97 | 40.71 |
| Teonex | 2.30 | 35.23 | 37.53 | 0.06 | 32.29 | 41.41 | 32.54 |
| Teonex NaOH | 15.80 | 27.54 | 43.34 | 0.36 | 39.94 | 43.90 | 39.43 |

Analizzando i dati riportati nella Tabella 11, si può osservare che il metodo di Zisman, in accordo con quanto osservato da Shimizu *et al.* restituisce dei valori di SFE più bassi, sia se confrontati con i γ_s calcolati utilizzando gli altri metodi, sia se paragonati ai valori riportati in letteratura. Ciò dipende fondamentalmente dalle ipotesi utilizzate per semplificare il calcolo della SFE dei solidi, basate sul concetto di tensione superficiale critica. Tale concetto funziona approssimativamente bene solo se le coppie di liquidi sono omologhi (polare-polare o apolare-apolare). Quindi, ne deriva che i valori di SFE diventano reali solo in base ad un adeguato accoppiamento dei liquidi scelti per le misure di CA. In questo caso i due liquidi affini sono acqua ed etilenglicole.

Il metodo di Saito⁹⁴ è anch'esso fortemente dipendente dalla coppia di liquidi che vengono adottati per la risoluzione dell'equazione dell'equilibrio termodinamico di γ_s . Infatti, tale approccio, basato sempre sul concetto di tensione critica superficiale (γ_c) per il solido, funziona bene solo se i liquidi usati per la determinazione del CA sono apolari. Inoltre, γ_c coincide con γ_s solo se il solido è anch'esso fortemente apolare. Nel caso in esame, tale modello restituisce dei valori accettabili e confrontabili con i dati riportati in letteratura proprio perché i poliesteri sono fortemente apolari.

Il modello di Berthelot opera sulla base di approccio risolutivo dell'equilibrio termodinamico di tipo geometrico, che deriva direttamente dall'equazione di Young. L'equazione utilizzata per il calcolo del SFE è:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}}$$

Come appare subito evidente, questa equazione può essere risolta utilizzando un solo liquido *test*, poiché è presente una sola variabile (θ), che è l'angolo formato dal liquido sulla superficie del solido. Tuttavia, poiché il processo di semplificazione messo a punto è di natura puramente matematica, il modello non è applicabile con ogni liquido, o meglio con tutte le coppie liquido/solido. Come riportato in Tabella 11, è stato sperimentato che i valori di SFE derivanti dall'utilizzo di tale approccio non sono confrontabili con quelli ricavati dagli altri modelli e non coincidono con quelli riportati nella letteratura, per cui tale modello è stato accantonato.

Sicuramente il metodo più affidabile, per la categoria di materiali selezionata, è il metodo di Owens-Wendt. Tale metodo fornisce anche un numero maggiore di informazioni utili per lo studio della polarità della superficie. Alla base del suddetto c'è

⁹⁴ Saito, T. Nippon Setchaku Kyokaishi **1988**, 24, 347.

RISULTATI

l'approccio proposto da Fowkes, che divide la SFE in due componenti: dispersivo e polare. Come descritto nel capitolo precedente, per ottenere il contributo dispersivo e quello polare di un solido è necessario utilizzare un minimo di due liquidi, uno polare e l'altro non-polare. Per tale motivo, è stata scelta ai fini dell'applicazione del modello di Owens la coppia acqua-diiodiometano.

Come già osservato nella Tabella 10, dal trattamento con NaOH consegue un incremento della polarità P_s , correlata alla formazione di gruppi OH sulla superficie dei poliesteri. Tale fenomeno produce una riduzione dell'angolo di contatto con acqua (aumento della bagnabilità) ed un incremento dell'angolo di contatto con diiodiometano (riduzione della bagnabilità), con conseguente aumento del contributo polare γ_s^p dell'equazione di Fowkes.

In definitiva, l'incremento della polarità osservato, molto forte nel caso dei poliesteri semicristallini, si traduce in un incremento del numero dei gruppi polari OH.

III.2.2.2.4. Analisi FT-IR

Per studiare da un punto di vista chimico la tipologia di modifica apportata alle superfici durante l'immersione nella soluzione di NaOH, i *film*, sia tal quali che dopo il trattamento, sono stati analizzati con la tecnica ATR.

L'analisi dei picchi, riportati nella Figura 57, restituisce per tutti i *film* le bande di assorbimento caratteristiche dei poliesteri. Il picco centrato a 1730 cm^{-1} è relativo allo *stretching* del C=O del gruppo estereo⁹⁵. Per poter effettuare un confronto oggettivo tra il *film* tal quale e quello trattato, l'intensità dei picchi è stata normalizzata rispetto al valore dell'assorbanza nella banda a 1500 cm^{-1} . Questo picco, infatti, è riconducibile al *bending* nel piano del gruppo C-H dell'anello benzenico e non è coinvolto dal trattamento di idrolisi⁹⁶.

Dopo il trattamento di idrolisi, gli spettri di AryLite e Mylar, mostrano un incremento del segnale intorno a 1540 cm^{-1} , attribuibile alla vibrazione di *stretching* asimmetrico del gruppo -COOH ed una diminuzione del segnale a 1726 cm^{-1} attribuibile al legame estereo C=O. Tutti i poliesteri mostrano, inoltre, un aumento del livello di assorbanza nella regione $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, caratteristica dello *stretching* del gruppo OH.

Tutte queste evidenze spettroscopiche sono indizi che permettono di ricostruire un attacco nucleofilo da parte degli ioni (OH⁻) della soluzione ai gruppi carbonilici del polimero, con conseguente generazione di gruppi carbossilici e ossidrilici sulla superficie del *film* esposto al trattamento.

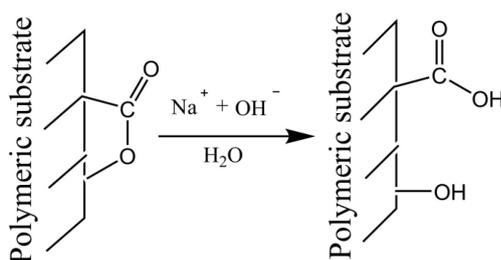


Figura 56 - Schema di addizione nucleofila del gruppo ossidrilico al gruppo carbonilico

⁹⁵ Sandip DD, Anurag LE and Vijay KS, Journal of Polymer Research **2003**, 10, 141

⁹⁶ Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE, Introp P Introduction to infrared and Raman spectroscopy 3rd ed. Academic Press, New York, p 94, **1990**.

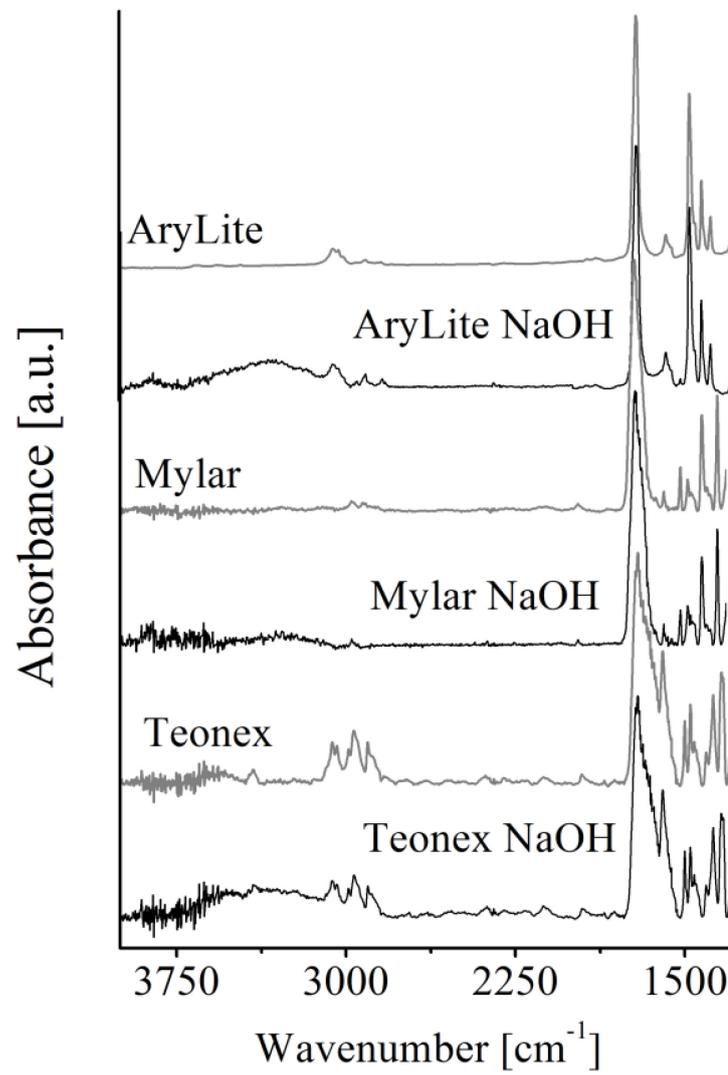


Figura 57 – Spettri FTIR–ATR dei poliesteri tal quali e trattati nel *range* 4000–1300 cm^{-1}

III.2.2.3. Trattamento con soluzione di RCA

Una terza procedura adottata per il trattamento superficiale dei poliesteri è la Standard Clean SC-1^{97,98,99}, brevettata dalla Radio Corporation of America (RCA), già adoperata per la rimozione di residui organici da *wafers* siliconici. Tale procedura fu messa a punto da Werner Kern nel 1965 mentre lavorava per la RCA. In letteratura la soluzione utilizzata nel presente lavoro è nota come *SC-1 etching*, per distinguerla dalla *SC-2 etching*, che costituisce l'ultimo *step* della procedura completa della RCA, e che impiega acido cloridrico (HCl) al posto dell'idrossido di ammonio (NH₄OH).

La soluzione è stata preparata utilizzando:

- 5 parti in volume di acqua deionizzata;
- 1 parte in volume di NH₄OH al 27%;
- 1 parte in volume di perossido di idrogeno (H₂O₂) al 30%.

Il processo messo a punto prevede una prima fase in cui l'NH₄OH viene aggiunto all'acqua deionizzata. La soluzione è tenuta in agitazione per qualche minuto e portata ad una temperatura compresa tra i 75°C e gli 80°C. Raggiunta tale temperatura, alla soluzione viene aggiunta H₂O₂ ed il sistema viene tenuto in lenta agitazione. Dopo 1-2 minuti (a seconda della temperatura cui si trova il sistema), si assiste ad un vigoroso gorgogliamento della soluzione che sta ad indicare che il sistema è pronto per ricevere i *film* da trattare.

I campioni, di dimensioni 5x5 cm², sono stati immersi nella soluzione, che è stata mantenuta ad una temperatura di circa 75°C per vari tempi (1, 3, 5, 8, 10 e 15 minuti). La scelta della durata del trattamento è vincolata al fatto che la reazione (macroscopicamente osservabile con il gorgogliamento) ha una durata di 15 minuti.

Wang *et al*⁸⁸ ipotizzano che alcuni anelli aromatici presenti sulla superficie del poliestere possono venire danneggiati durante il trattamento con queste soluzioni a base di perossido di idrogeno. Di conseguenza l'apertura degli anelli aromatici fa emergere i gruppi carbonilici C=O.

⁹⁷ RCA Clean, Colorado School of Mines (http://inside.mines.edu/fs_home/cwolden/chen435/clean.htm)

⁹⁸ Bogdan, Donose, Taran, Vakarelski, Shinto, Higashitani, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, vol. 299, pp. 233-237.

⁹⁹ Onyiriuka, Moore, Fehlner, Binkowski, Salamida, King, Couillard, *Surface and Interface Analysis*, **1998**, vol. 26, pp. 270-277

RISULTATI

È stato osservato che questa tipologia di trattamento, che agisce soltanto a livello superficiale, non danneggia i campioni. Tuttavia, l'SC-1 è efficace, in termini di incremento della bagnabilità con liquidi polari, soltanto per i sistemi semicristallini (PET e PEN), mentre, non produce effetti apprezzabili sull'AryLite.

Infatti, dal confronto degli angoli di contatto con acqua si osserva che il trattamento induce un incremento della bagnabilità maggiore nel Mylar e minore nel caso dell'AryLite.

I tempi di trattamento, così come descritto precedentemente, non superano i 15 minuti, che corrispondono alla durata della reazione. Si osserva in realtà che dopo 5 minuti di trattamento si raggiunge un valore di *plateau* di CA per tutti i materiali.

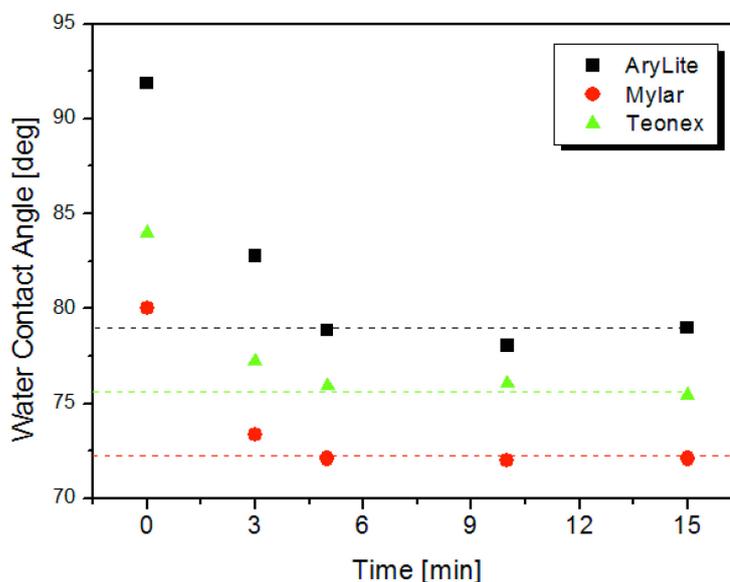


Figura 58 - Trattamento con RCA SC-1 *solution*: angolo di contatto con acqua di AryLite (■), Mylar (●) e Teonex (▲)

L'analisi FT IR dei film trattati non evidenzia significative variazioni nei confronti dei film tal quali, anche per i limiti della tecnica ATR.

In conclusione, il trattamento con RCA non funziona molto bene con i poliesteri oggetto di questo studio. Per questo motivo, ed anche alla luce dei risultati ottenuti con gli altri metodi chimici di modifica superficiale, il trattamento di ossidazione non sarà ulteriormente perseguito.

III.2.2.4. Trattamento con silano

Poiché, ne il trattamento di idrolisi alcalina che quello di ossidazione non hanno prodotto sull'AryLite l'incremento di bagnabilità sperato, è stata messa a punto una seconda tipologia di funzionalizzazione superficiale che prevede l'utilizzo di silani. Si tratta di molecole a doppia affinità, in grado, da un lato, di reagire con il substrato polimerico e dall'altro di funzionalizzare la superficie, apportando dei gruppi funzionali specifici (nel caso in esame gruppi OH), che possono "predisporre" la superficie alla deposizione dell'inorganico, migliorandone l'adesione.

Gli organosilani rappresentano una classe di composti particolarmente adatta a modificare superfici mediante funzionalizzazione e compatibilizzazione di materiali diversi in un unico stabile composito. La formula generale degli organosilani mostra due funzionalità: $R_nSiX_{(4-n)}$ dove X è un gruppo idrolizzabile (tipicamente un alogeno, un alcossi o un acilossi). In seguito all'idrolisi, si forma un silanolo che può condensare con altri silanoli per gruppi silossanici. Il gruppo R è un radicale organico non idrolizzabile che può possedere una funzionalità con le caratteristiche desiderate. Il risultato finale della reazione di un organosilano con un substrato ne può alterare le caratteristiche di bagnabilità e adesione, modificarne la superficie o funzionalizzare chimicamente la struttura chimica in modo da renderlo reattivo nei confronti di una specie da depositare o legare al substrato stesso.

I composti organosilani possono essere depositi da soluzione, sia per semplice immersione che per *spin coating*, che mediante *chemical vapour deposition* (CVD). Nel presente lavoro di dottorato, si è scelta la tecnica più economica e facilmente implementabile nei laboratori del CNR, vale a dire per immersione.

Per cui, oggetto di studio è stato la messa a punto di una tipologia di funzionalizzazione superficiale dei substrati mediante l'utilizzo dei cosiddetti "*coupling agent*" e cioè delle molecole descritte in precedenza, in grado di reagire con il polimero, in modo da prepararne la superficie per la deposizione dell'inorganico. Il trattamento è stato condotto sui poliesteri selezionati nei paragrafi precedenti, buoni candidati alle applicazioni nel settore optoelettronico: AryLite (PAR), Mylar e Teonex. Ovviamente, essendo materiali commerciali, è stato necessario pulire i campioni lavandoli in acqua ed etanolo, così come già descritto anche per gli altri trattamenti. In questo modo è stato possibile eliminare eventuali residui di lavorazione.

RISULTATI

Per l'affinità con il gruppo carbonilico (del poliestere in generale) è stato selezionato un silano con funzionalità amminica (NH_2). Lo schema di reazione è riportato in Figura 59.

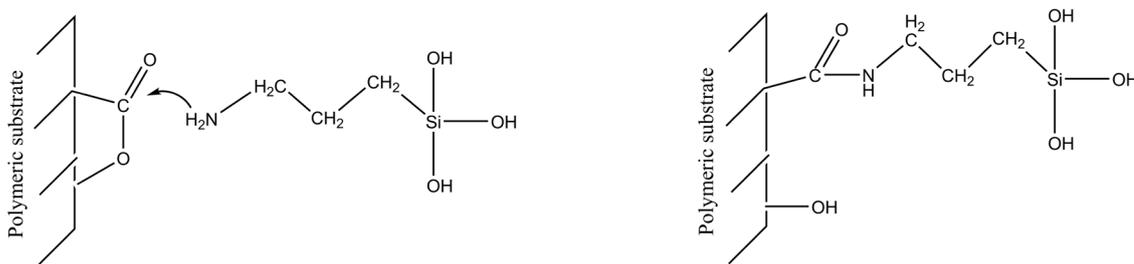


Figura 59 - Schema dell'attacco nucleofilo del gruppo NH_2 (dell'amminosilano idrolizzato) al gruppo carbonilico del poliestere

In particolare, è stato utilizzato il (3-Aminopropil)trietossi-silano (APTEOS). L'azoto del gruppo amminico NH_2 è in grado di portare un attacco nucleofilo al carbonio del gruppo carbonilico $\text{C}=\text{O}$, creando un legame chimico che prevede la formazione di un gruppo ammidico $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$. In questo modo, se il silano è stato precedentemente idrolizzato, sulla superficie del poliestere saranno presenti i silanoli SiOH , che contribuiscono a rendere il polimero meno idrofobo. L'incremento di parametri quali bagnabilità ed idrofilicità è in genere associato ad un aumento delle proprietà adesive del substrato.

In particolare, i gruppi SiOR del silano sono stati trasformati in gruppi SiOH per la successiva reazione di condensazione. La trasformazione è stata ottenuta attraverso l'idrolisi del silano in soluzione acquosa di silano al 7.5% in peso, preparata aggiungendolo ad una miscela 70:30 etanolo e acqua distillata. Il pH della soluzione è stato reso leggermente acido, abbassandolo fino a 5.5 con l'aggiunta di qualche goccia di acido acetico. La soluzione è stata mescolata per 10 minuti ed il sistema è stato tenuto per 1 h a T_{amb} per far avvenire la reazione di idrolisi e consentire la formazione di silanoli.

La procedura di funzionalizzazione è stata condotta immergendo i *film* in una soluzione al 7.5% in peso di APTEOS in una miscela (70:30 w/w) di acqua distillata ed etanolo per 30 minuti a T_{amb} . I campioni dopo il trattamento sono stati lavati con acqua distillata, in modo da eliminare il silano non reagito, e successivamente sono stati essiccati sottovuoto a 25°C per tutta la notte.

III.2.2.4.1. Angolo di contatto e rugosità

Sui materiali funzionalizzati è stata condotta un'analisi morfologica per valutarne la rugosità e, quindi, l'angolo di contatto, prima di procedere con il calcolo dell'energia superficiale.

La misura della rugosità conferma che la superficie dei *film* può essere considerata "ideale" per effettuare le misure dell'angolo di contatto, poiché, anche in seguito al trattamento, la rugosità è inferiore a 15 nm.

Tabella 12 - Valori di rugosità per Arylite, Mylar e Teonex tal quali e dopo il trattamento di 30 minuti in soluzione di APTEOS

| | AryLite | AryLite APTEOS | Mylar | Mylar APTEOS | Teonex | Teonex APTEOS |
|------------|---------|-------------------|-------|-----------------|--------|------------------|
| R_q [nm] | 2.64 | 11.42 | 5.78 | 9.05 | 7.15 | 11.84 |

Analizzando i dati provenienti dalle misure di angolo di contatto, si riscontra che, diversamente a quanto osservato con il trattamento di idrolisi alcalina, in questo caso è l'AryLite a mostrare il più basso valore di CA con acqua (circa 20°).

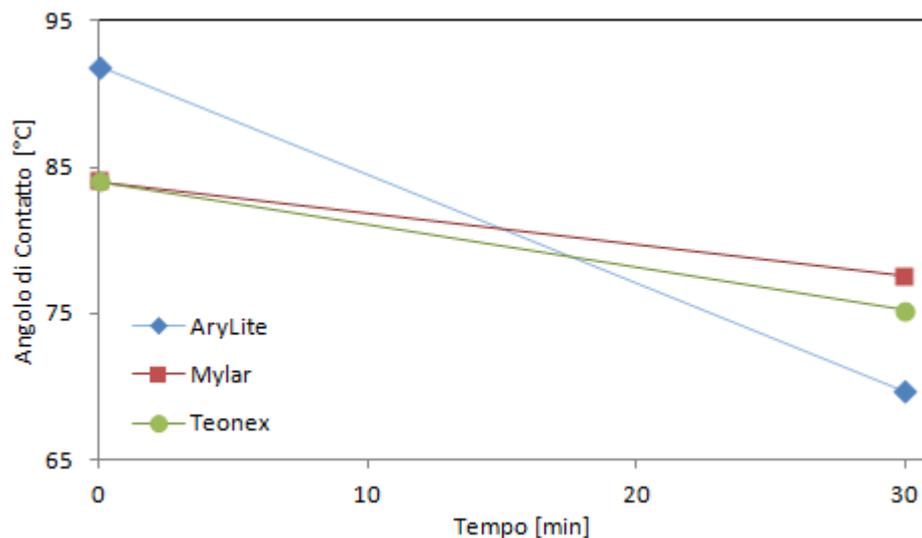


Figura 60 – Valori di CA con acqua dei poliesteri prima e dopo il trattamento con APTEOS

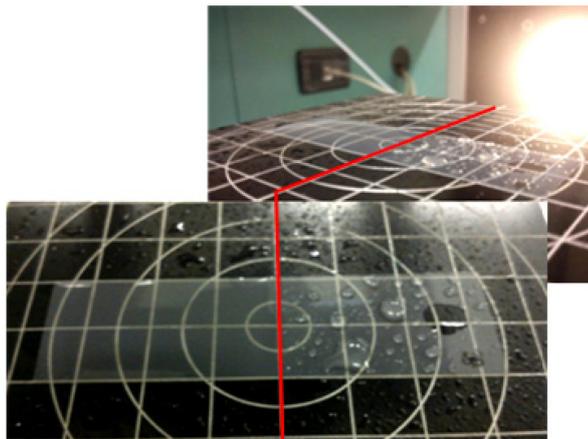


Figura 61 – Foto del campione di AryLite funzionalizzato con silano.

In Figura 61 è riportata la foto di un *film* di AryLite tal quale (lato destro) e funzionalizzato con la soluzione di APTEOS (lato sinistro), posto sulla piastra per la determinazione dell'angolo di contatto. Si osserva che mentre sul lato destro, poliestere tal quale, la bagnabilità è bassa e sono presenti gocce quasi-sferiche di acqua corrispondenti a CA superiori a 90° , a sinistra, dov'è avvenuto il trattamento con la soluzione di APTEOS, la bagnabilità è aumentata e le gocce di acqua si spandono.

III.2.2.4.2. Calcolo dell'energia superficiale

Alla luce delle osservazioni riportate precedentemente, con riferimento allo studio della SFE nel trattamento di idrolisi alcalina, è stato applicato il metodo di Owens-Wendt per calcolare le due componenti, dispersiva (γ_s^d) e polare (γ_s^p), dei substrati polimerici.

Il trattamento con silano è efficace in quanto porta gruppi OH sulla superficie del substrato, variandone la polarità. Infatti, questo fenomeno incrementa la componente polare della SFE del poliestere¹⁰⁰, e l'incremento della componente polare produce un incremento delle proprietà adesive del substrato^{101,102,103}.

Tabella 13 – Valori di SFE e polarità dei substrati di AryLite, prima e dopo il trattamento con APTEOS

| | Surface Free Energy [mJ/m ²] | | | |
|-------------------------|--|--------------|--------------|-------|
| | γ | γ_s^d | γ_s^p | P_s |
| AryLite | 29.06 | 27.39 | 1.67 | 0.05 |
| AryLite trattato | 30.19 | 17.10 | 13.09 | 0.43 |

Osservando i valori delle SFE riportati in Tabella 13, appare un dato interessante relativo alla SFE totale. Infatti, il trattamento di funzionalizzazione non incrementa l'energia superficiale γ del poliestere, che da circa 29 mJ/m² passa a 30 mJ/m², ma induce una variazione delle componenti polare e dispersiva che sommate restituiscono il valore di γ . Il *grafting* del silano e la presenza sulla superficie di gruppi idrofilici provocano, da un lato l'aumento della componente γ_s^p , che da circa 1.6 mJ/m² passa a 13 mJ/m², dall'altro la diminuzione del termine γ_s^d mJ/m²: le due variazioni opposte si bilanciano, restituendo un valore totale γ , relativo alla superficie del poliestere successivo al trattamento, pressoché identico a quello del materiale tal quale. Tale osservazione spiega il cospicuo incremento della componente polare P_s .

Confrontando i valori di polarità P_s , ottenuta con le due tipologie di trattamento chimico (vedi Figura 62), si nota che mentre l'idrolisi alcalina è molto efficace per i poliesteri semicristallini, il trattamento con silano è maggiormente efficace per il poliestere amorfo.

¹⁰⁰ Clint J. H., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, **2001**, 28-33.

¹⁰¹ Burnett D., Thielmann F., Ryntz R. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4, 2, **2007**, 211-215.

¹⁰² Comyn J. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12, 3, **1992**, 145-9

¹⁰³ Lee I., Wool R.P. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 20, **2002**, 2343-53.

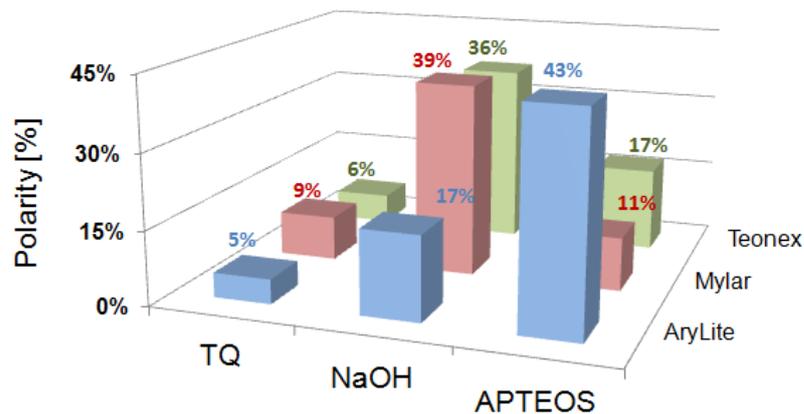


Figura 62 - Polarità di AryLite, Mylar e Teonex in funzione del trattamento eseguito

L'evidenza sperimentale, fornita dallo studio della bagnabilità e dalla stima della SFE delle superfici, è stata supportata, in particolare per il poliestere amorfo, dall'analisi ATR FTIR, finalizzata alla verifica dell'avvenuta reazione tra il silano ed il substrato.

III.2.2.4.3. Analisi FT-IR

Per verificare l'avvenuta reazione di silanizzazione tra il silano ed il poliestere, è stato condotto uno studio spettroscopico mediante tecnica ATR. In particolare, è stata investigata la reazione tra il gruppo amminico presente sull'organo-silano ed il gruppo carbonilico presente sul substrato polimerico.

Poiché dalle misure di angolo di contatto e dallo studio della polarità, è emerso che i risultati migliori con il silano selezionato si ottengono con l'AryLite, lo studio spettroscopico è stato focalizzato soltanto sul poliestere amorfo. Nella Figura 63 sono riportati gli spettri ATR dei *film* di AryLite, tal quale e trattato con la soluzione di APTEOS.

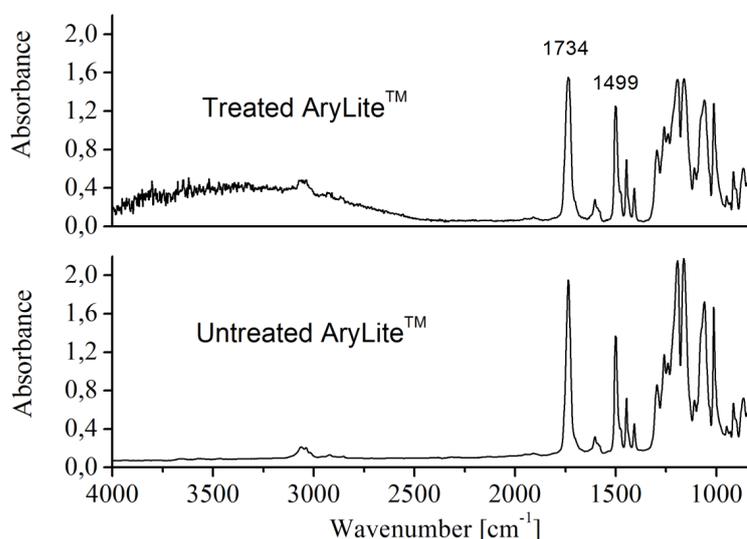


Figura 63 – Spettri ATR dell'AryLite prima e dopo il trattamento superficiale con APTEOS nel range 4000-700 cm^{-1}

Per poter effettuare un confronto oggettivo tra il *film* tal quale e quello trattato, l'intensità dei picchi è stata normalizzata rispetto al valore dell'assorbanza corrispondente alla banda a 1500 cm^{-1} . Questo picco, infatti, è riconducibile al *bending* nel piano del gruppo C-H dell'anello benzenico e non interviene nella reazione chimica di silanizzazione¹⁰⁴.

Dall'analisi ATR degli spettri riportati in Figura 63, appare evidente la formazione di un'ampia banda di assorbimento tra 2500–4000 cm^{-1} . In questa zona dello spettro è

¹⁰⁴ Gu X., Raghavan D., Nguyen T., VanLandingham M.R., Yebassa D., *Polymer Degradation and Stability*, 74, **2001**, 139–149

possibile associare i picchi di assorbimento dovuti alla presenza sulla superficie del poliestere dei silanoli SiOH, come documentato da Anderson & Smith¹⁰⁵.

Sempre nell'analisi ATR, si osserva una diminuzione dell'assorbimento del picco a 1734 cm⁻¹. Tale picco identifica il legame C=O del gruppo estereo, e la diminuzione della sua intensità può essere interpretata in funzione dell'attacco nucleofilo portato dall'azoto del gruppo amminico al carbonio del gruppo carbonilico. Inoltre, l'analisi ATR permette un'altra osservazione: la riduzione dell'intensità dei picchi situati tra 1300 e 1000 cm⁻¹, che identificano la vibrazione di *stretching* del legame C–O del gruppo estereo¹⁰⁶. Anche questo fenomeno è attribuibile all'addizione nucleofila del gruppo NH₂ al gruppo carbonilico. Questi schemi di reazione inducono il *grafting* del silano sul substrato polimerico.

A supporto di tale interpretazione, e per avere una visione più dettagliata della reazione che si attiva tra il silano ed il polimero, è stata effettuata anche un'analisi FTIR utilizzando pasticche di KBr, realizzate disperdendo nel suddetto sale una piccola percentuale in polvere (circa il 2%) del sistema AryLite/APTEOS, ottenuto facendo avvenire la reazione di silanizzazione in una soluzione di diclorometano con il polimero sciolto. La polvere del poliestere funzionalizzato è stata ottenuta macinando e polverizzando il *film* di AryLite realizzato per *solvent casting*.

Come illustrato nella Figura 59, lo schema di reazione tra il gruppo NH₂ del silano ed il gruppo C=O del poliestere amorfo procede con la generazione di un gruppo ammidico (O=C-NH). In Figura 64 è riportato un confronto degli spettri FTIR di AryLite tal quale e AryLite silanizzato nella soluzione di diclorometano. Gli spettri sono stati normalizzati rispetto al picco di assorbimento a 1500 cm⁻¹ relativo al gruppo C-H dell'anello benzenico che non interviene nella reazione chimica di silanizzazione.

Dal confronto tra gli spettri, riportato in Figura 64, per il substrato funzionalizzato si può osservare la presenza di un doppio picco intorno ai valori di 1640 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, riconducibile alla presenza del gruppo ammidico.

¹⁰⁵ Anderson D.R., Lee Smith A. *Analysis of Silicones*. Wiley-Interscience, Chapter 10, **1974**, NY.

¹⁰⁶ Bellamy L.J., *The infrared spectra of complex molecules*. John Wiley & Sons, 3rd ed, p.49, **1975**, NY.

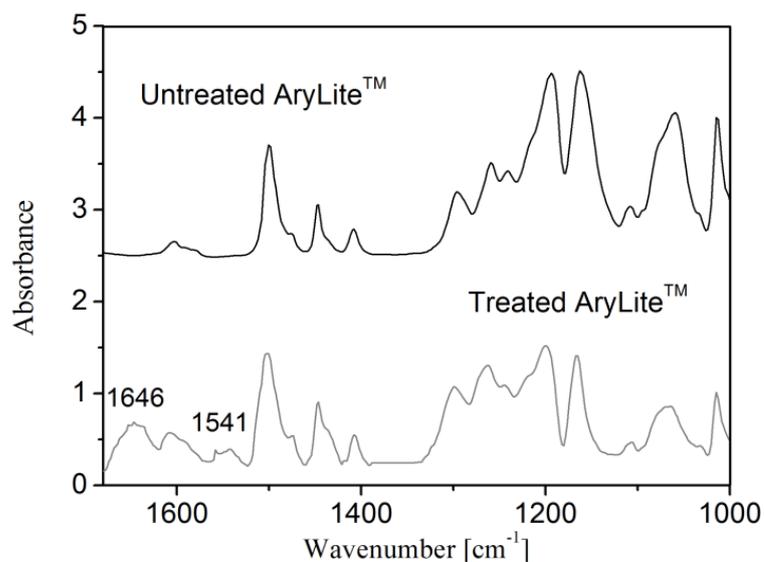


Figura 64 – Spettri FTIR dell’AryLite prima e dopo il trattamento con silano in una soluzione di diclorometano nel range 1700-1000cm⁻¹

In Tabella 14 sono elencati i gruppi funzionali caratteristici, con relative lunghezze d’onda, individuati nello studio comparativo tra gli spettri dell’AryLite silanizzato in soluzione e l’AryLite tal quale.

Tabella 14 - Gruppi funzionali risultanti dall'analisi spettroscopica FTIR del film di AryLite funzionalizzato con APTEOS

| Lunghezza d’onda [cm ⁻¹] | Gruppo funzionale |
|--------------------------------------|---|
| 3200-3400 | OH liberi, Si-OH, sec. ammidie N-H |
| 1640, 1660 | O=C-NH ammidie |
| 1560 | h-bond of ammidie |
| 1350-1390 | -N-CH ₂ (verso il basso) |
| 1130 | SiOCH ₃ , Si-O-Si |
| 1222 | Si-CH ₂ -CH ₂ , Si-OH |
| 844 | SiOCH ₃ |

III.3. Deposizione ITO

Uno strato trasparente di circa 100 nm di ossido di Indio e Stagno (ITO) è stato depositato mediante *sputtering* sui substrati polimerici studiati. In particolare, la deposizione è avvenuta sui substrati tal quali e su quelli trattati scegliendo il trattamento più efficace: trattamento con soluzione alcalina per il Mylar ed il Teonex, funzionalizzazione con l'organosilano per l'AryLite. In questo modo è stato possibile effettuare anche un confronto tra i trattamenti eseguiti e le proprietà adesive ottenute.

La deposizione sui campioni tal quali è avvenuta dopo averli lavati in una soluzione di acqua ed etanolo, asciugati sottovuoto a T_{amb} e trattati termicamente. Per i campioni funzionalizzati, il trattamento termico è stato effettuato prima dei processi chimici di modifica superficiale. In definitiva, tutti i substrati sono stati trattati termicamente a temperature prossime alla T_g del materiale, con l'obiettivo di rilassare gli *stress* residui dei *film*.

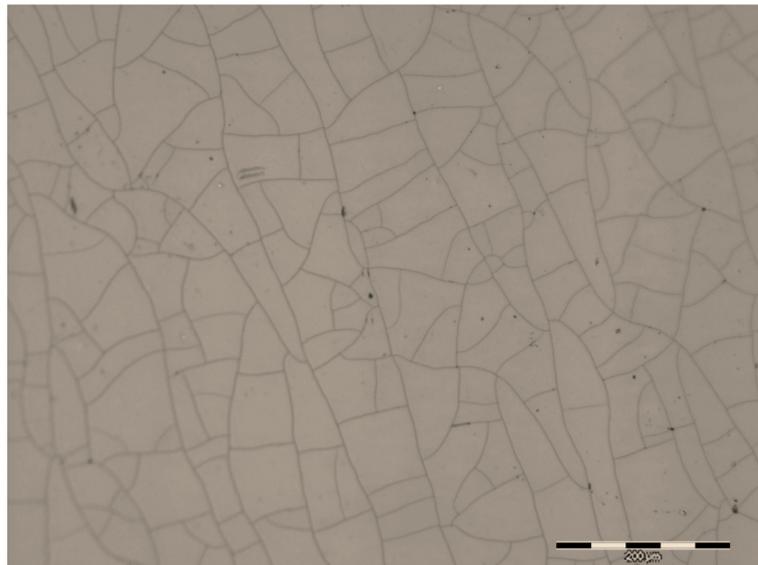


Figura 65 – Immagine al microscopio ottico (10X) del *layer* di ITO depositato sul substrato di AryLite senza trattamento termico

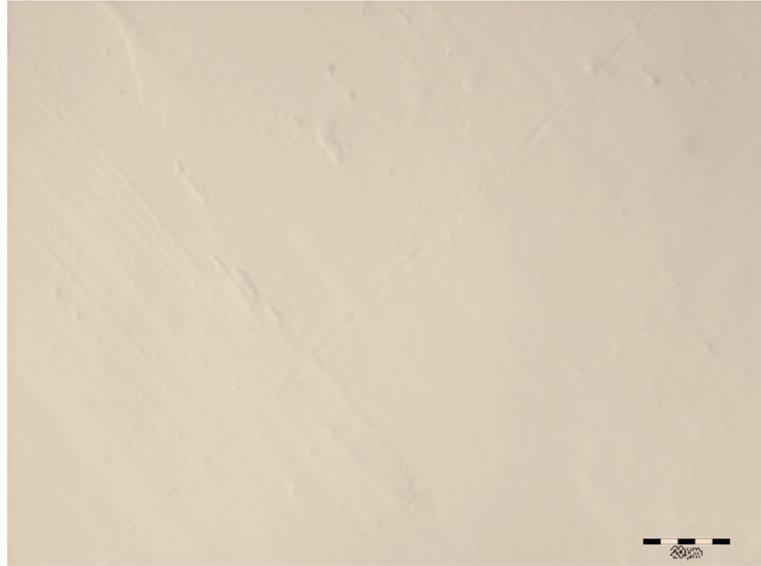


Figura 66 - Immagine al microscopio ottico (10X) del *layer* di ITO depositato sul substrato di AryLite con trattamento termico

Da prove preliminari, è stato osservato che a causa delle alte temperature (circa 200-300°C) generate durante il processo di *sputtering*, i substrati di PET e PEN tendono a danneggiarsi in alcune aree, per cui si è scelto di depositare l'ITO soltanto sull'AryLite, che, invece, in virtù delle elevate proprietà termiche, non subisce danni durante il processo di deposizione.

III.3.1. Nanoindentazione

I campioni sono stati caratterizzati meccanicamente mediante misure di modulo elastico, durezza e *critical load*, attraverso la piattaforma di nanoindentazione.

Sono state effettuate delle indentazioni con una punta piramidale a base triangolare Berkovich dal lato su cui è stato depositato l'ITO in modalità "*depth controlled*". In particolare, dopo una serie di *test* preliminari condotti sui sistemi polimerici, è stato definito un *set* di parametri che fosse idoneo allo studio delle proprietà meccaniche del *layer* depositato. Tale *set* è riportato nella Tabella 15.

Tabella 15 - Parametri di prova selezionati per l'indentazione del *layer* di ITO depositato sul substrato polimerico

| Parametri di prova | Valore |
|------------------------------|---------------------|
| Maximum Load | 100 mN |
| Maximum Depth | 1500 nm |
| Minimum Depth | 20 nm |
| Initial Load | 0.020 mN |
| Limit Stop Load | 0.10 mN |
| Loading Rate | 0.1 mN/s |
| Unloading Rate | 0.1 mN/s |
| Dwell Period at Maximum Load | 60 s |
| Indenter Contact Velocity | 0.5 $\mu\text{m/s}$ |

Sono state condotte delle indagini a profondità variabile, tra 20 nm e 1500 nm. Il primo valore rappresenta il limite operativo inferiore dello strumento. Il secondo è stato selezionato in maniera tale da non superare durante la prova il 10% dello spessore totale del *film* analizzato, evitando, in tal modo di influenzare i rilevamenti con la presenza del portacampione di alluminio. Ovviamente, tali prove hanno fornito dati relativi sia al *layer* di 100 nm di ITO che al substrato polimerico.

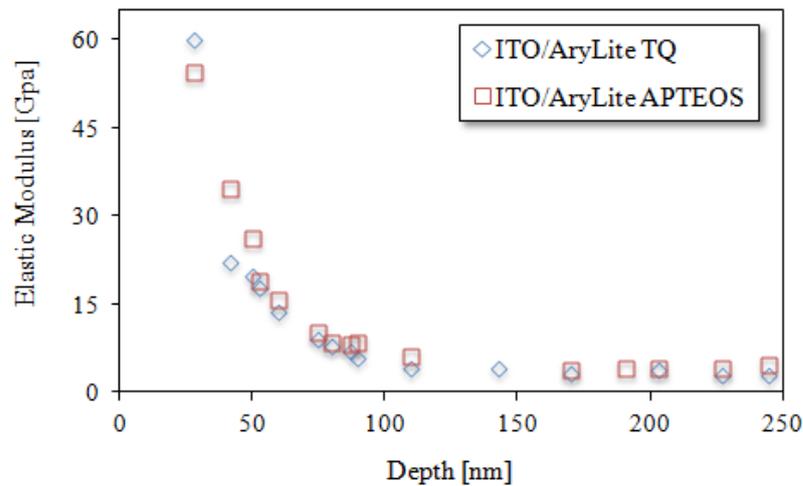


Figura 67 - Modulo elastico dell'AryLite, tal quale (\diamond) e trattato con APTEOS (\square), rivestito da 100 nm di ITO

Come riportato in Figura 67, il modulo di Young decresce all'aumentare della profondità di penetrazione dell'*indenter*. In particolare, il valore di E , pari a circa 58 GPa, è massimo a circa 30 nm, quando la punta dell'*indenter* è ancora nello strato di ossido inorganico e raggiunge un valore di *plateau* inferiore quando oltrepassa i 100 nm. Infatti, per *depth* superiori a 100 nm si osserva un modulo elastico pari a circa 3.5 GPa; oltre i 150 nm il modulo elastico non è influenzato dalla presenza del *coating* di ITO. Tale modulo è leggermente superiore rispetto al valore di 2.9 GPa calcolato mediante *tensile test* nel capitolo precedente. Ciò è in accordo con quanto osservato da Zheng *et al*¹⁰⁷, cioè il modulo elastico locale misurato con il *nanoindenter* è sempre più alto del valore derivante da misure di trazione macroscopiche, di un 5-20%. La differenza tra i risultati della prova uniassiale e quella di indentazione sono attribuibili alla procedura di *data reduction* adottata nell'analisi dei dati della prova di penetrazione. Infatti, il polimero va incontro a fenomeni di *creep*, nella fase di *unloading* che fanno aumentare la pendenza della retta e quindi il valore del modulo elastico calcolato (E_r).

Lo stesso andamento si osserva sia per il substrato trattato con silano che per il substrato tal quale: la funzionalizzazione non induce variazioni meccaniche nel substrato.

¹⁰⁷ Zheng S., Ashcroft I.A *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **25**, 67–76. (2005).

III.3.2. *Nanoscratch*

Nell'analisi *nanoscratch*, un *indenter* a punta conica è stato premuto sulla superficie del campione, con una rampa di carico crescente fino alla rottura del *layer* inorganico. Il carico corrispondente a questa rottura, definito carico critico L_c , fornisce una misura della resistenza allo *scratch* e, quindi, della resistenza adesiva del *coating*. Operativamente, il L_c viene identificato con l'*onset* del fenomeno di *cracking* provocato dall'incursione della punta nel *layer*. La penetrazione del *tip* può indurre nel *layer* due principali tipologie di fenomeni: la scheggiatura (*spalling*) oppure la semplice formazione di un canale nel quale l'ossido inorganico viene rimosso dal substrato. Il L_c è associato alla prima tipologia di *cracking*.

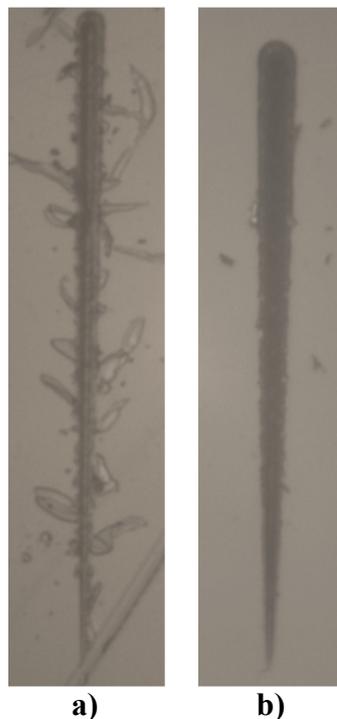


Figura 68 - Immagine ottica di *scratch* su ITO depositato su a) AryLite TQ e b) AryLite trattato con amminosilano

Come è possibile osservare in Figura 68, lo *scratch* condotto sul *layer* di ITO, depositato su AryLite tal quale, genera dei fenomeni di frattura e delaminazione dell'ossido, mentre nel caso di AryLite, preventivamente funzionalizzato con silano, lo *scratch* lascia una traccia ben definita e non appaiono fenomeni di *cracking* dello strato di ossido.

Gli esperimenti sono stati condotti in modalità *Multipass Wear Test*, eseguendo 3 scansioni ad ogni prova. Tutti e tre gli *scan* sono effettuati in modo sequenziale sulla

RISULTATI

stessa traccia. Il primo e il terzo sono effettuati con un carico basso ($10 \mu\text{N}$) in modalità *topography*, in modo tale da avere un profilo del materiale nella zona da incidere sia prima che dopo lo *scratch*. Il secondo *scan*, applicando la rampa di carico reimpostata, provoca invece la scalfittura vera e propria.

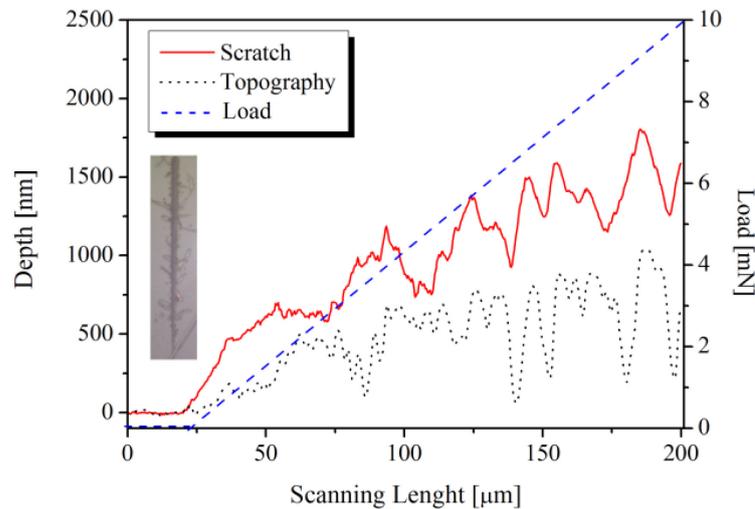


Figura 69 – Curve di *scratch* del *layer* di ITO depositato sull'AryLite tal quale. Nel riquadro l'immagine (*magnification* 20X) della frattura occorsa durante lo *scratch*

Analizzando i dati delle prove di *nanoscratch*, condotte sull'ITO depositato sull'AryLite tal quale, si ottiene un valore di L_c pari a $3.4 \pm 0.6 \text{ mN}$ (Figura 69). La scelta di utilizzare una punta conica con raggio di curvatura pari a $1 \mu\text{m}$ ha restituito dei dati riproducibili. Dall'immagine ottica associata allo *scratch* si osserva che la frattura si verifica in modo fragile ed appare come scheggiatura del *coating*. Tale *spallation* è provocata dal campo tensionale (compressione) che precede il movimento della punta ed è associata alla scarsa adesione *layer*/substrato.

Nel caso di AryLite trattata con silano, le curve di *scratch* sull'ITO (Figura 70) non mostrano inflessioni o brusche variazioni del segnale della profondità di penetrazione (*depth*) nel corso della scansione. Inoltre, non essendo visibili fenomeni di L_c , si può affermare che il silano ha aumentato le proprietà adesive del substrato, nei confronti dell'inorganico.

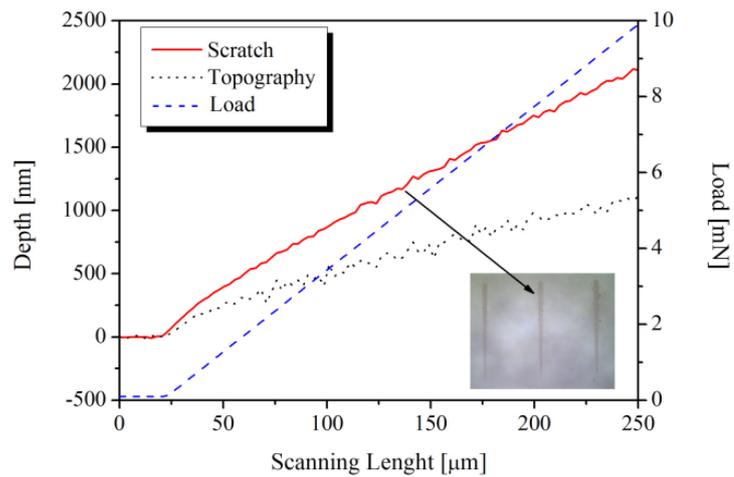


Figura 70 - Curve di *scratch* del *layer* di ITO deposto sull'AryLite trattata. Nel riquadro l'immagine (*magnification 20X*) della frattura occorsa durante lo *scratch*

Le osservazioni condotte sulle scansioni dell'ITO su AryLite trattata mostrano delle scansioni estremamente omogenee e smussate.

III.4. Realizzazione di micro- e nanocompositi

I micro- e nanocompositi, di interesse per il presente lavoro di dottorato, sono stati realizzati disperdendo le cariche di SiO_2 , Al_2O_3 e PbTiO_3 nelle percentuali in peso del 5%, 10% e 30% all'interno della soluzione polimerica. Il polimero della soluzione è il poliarilato (PAR) fornito dalla Ferrania sottoforma di polvere ed utilizzata dalla stessa per la produzione dell'AryLite.

Come solvente della soluzione è stato scelto il diclorometano (CH_2Cl_2) perché, oltre a sciogliere bene il PAR, tende a reagire poco con l'acqua presente nell'aria (vedi paragrafo III.4.2 - Realizzazione di *film* mediante *solvent casting*). Come descritto nel paragrafo relativo alla preparazione dei *film*, infatti, si deve tener presente che se il *film* viene a contatto con l'umidità in fase di *solvent casting*, esso tende a diventare opaco o comunque a incresparsi con conseguente perdita di trasparenza e planarità.

Si è scelto di operare con soluzioni al 3% in peso di PAR in diclorometano per non ottenere un sistema eccessivamente viscoso.

La metodologia di preparazione del sistema prevede *in primis* l'aggiunta della carica al solvente, seguita da una miscelazione meccanica, poi da un'agitazione con ancorotta magnetica su piastra, quindi da una lenta aggiunta del PAR in polvere per consentirne la dissoluzione a T_{amb} . Successivamente, per agevolare la dispersione delle cariche nel polimero in soluzione, sono state integrate tecniche di ultrasonificazione.

III.4.1. Tecniche di dispersione

In particolare, come anticipato nel paragrafo precedente, sono state adottate due tecniche di dispersione: l'agitazione meccanica ad alta velocità mediante agitatore Ultraturrax T25 della IKA (Figura 71), e la sonicazione mediante sonicatore ad ultrasuoni UP200S della Hielscher Ultrasound Technologies (Figura 72).



Figura 71 - Omogenizzatore Turrax T25



Figura 72 – UP200S Hielscher- Ultrasound Technology

La miscelazione meccanica produce un moto turbolento del fluido, in cui elevate forze di *shear* tendono a disperdere le particelle evitandone l'aggregazione. L'azione degli ultrasuoni che si propagano nel mezzo fluido, invece, genera gradienti di pressione puntuali, alternando cicli di alta pressione (compressione) e bassa pressione (espansione) con velocità che dipendono dalla frequenza. Durante il ciclo di bassa pressione, onde ultrasoniche di alta intensità creano piccole bolle o vuoti nel liquido, che quando raggiungono un volume tale da non assorbire più energia, collassano violentemente durante il ciclo ad alta pressione. Questo fenomeno è noto come cavitazione. L'implosione delle bolle risulta in micro-turbolenze e micro-vortici che producono riscaldamenti locali molto elevati ed alte pressioni (~ 1000 atm).

La preparazione dei micro- e nanocompositi prevede due fasi: nella prima fase le cariche sono disperse meccanicamente nel solvente mediante l'omogenizzatore Turrax a 9500 rpm per 5 minuti. Il sistema è immerso in un bagno di acqua e ghiaccio per evitare un eccessivo incremento di temperatura.

In seguito all'aggiunta del polimero nella soluzione contenente solvente e cariche, la miscela è sonicata per 20 min mediante sonicatore, utilizzando un *amplitude* pari al 70% di quella massima (175 μm). I parametri riportati sono quelli che hanno dato i migliori risultati in termini di qualità della dispersione¹⁰⁸.

¹⁰⁸ Bittmann, Hauptert, Schlarb, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2009**, pp. 1 – 7

RISULTATI

In questa fase è stato importante lavorare con sistemi a viscosità non troppo elevata proprio per evitare che la sonicazione provocasse un aumento eccessivo della temperatura. Del resto il diclorometano è un solvente bassobollente ($T_{eb} < 60^{\circ}\text{C}$) ed il suo impiego rende sconsigliabile operare a temperature alte. Ancora una volta, per raffreddare la soluzione il *beaker* contenente la miscela è collocato in un bagno di acqua e ghiaccio.

Il controllo dell'efficienza della dispersione è stato effettuato attraverso osservazioni al microscopio ottico Olympus BX, con un fattore di ingrandimento 50X, di gocce della miscela collocata tra due vetrini. Nel caso di nanocariche, le condizioni ottimali si hanno in corrispondenza della mancanza di visualizzazione. Essendo, infatti, il potere risolutivo del microscopio ottico inadeguato ad individuare corpi nanometrici, tale condizione è indice della loro non aggregazione e buona dispersione. Per tale motivo nel caso delle cariche micrometriche (titanato di piombo) non è stato possibile effettuare questo controllo indiretto, ma si è comunque verificata l'assenza di agglomerati di cariche superiori a 5 μm .

III.4.2. Realizzazione di *film* mediante *solvent casting*

Una delle tecniche comunemente adoperate per la preparazione di *film* termoplastici sottili è il *solvent casting*¹⁰⁹. Si tratta di un processo che inizia con la preparazione di una soluzione omogenea polimero-solvente, dalla quale si procede all'allontanamento del solvente per evaporazione. I principali parametri che entrano in gioco in questo processo sono temperatura, concentrazione del solvente, velocità di evaporazione ed eventuale ventilazione della soluzione.

L'AryLite viene prodotto per *solvent casting* del PAR in un impianto industriale della Ferrania. Condizione fondamentale per l'ottenimento di un *film* omogeneo, trasparente e piatto, è far avvenire lentamente l'allontanamento del solvente dal sistema. Tale condizione è stata riprodotta, nel presente lavoro di tesi, collocando la soluzione polimerica in un sistema di capsule di Petri in vetro (Figura 73): la vaschetta interna contiene la soluzione polimerica, quella esterna, di dimensioni maggiori, ricopre la prima in modo da creare un'atmosfera semisatura di solvente all'interno del volume compreso tra le due vaschette.

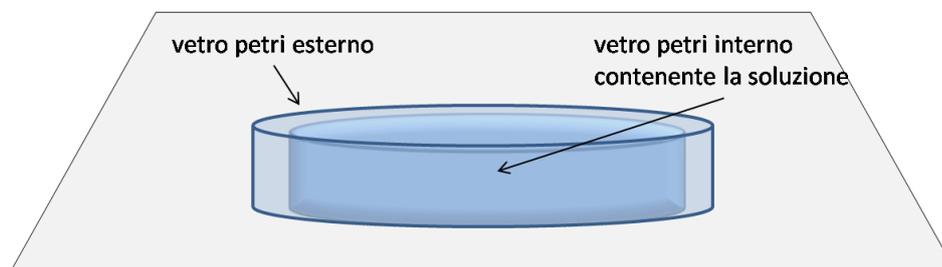


Figura 73 – Schema del sistema di capsule di Petri per il *solvent casting*

La scelta del solvente è stata effettuata attraverso uno studio di solubilità del PAR in solventi comuni. Come mostrato in Tabella 16, sia il tetraidrofurano (THF) che il diclorometano sono eccellenti solventi del PAR. Tuttavia, alcuni *test* effettuati con il THF hanno portato a prodotti insoddisfacenti a causa della formazione di provini disomogenei con evidenti increspature superficiali e tendenza all'ingiallimento. Le increspature sono probabilmente causate da un'evaporazione troppo rapida del solvente in alcuni punti, mentre l'ingiallimento potrebbe essere causato da impurità (acqua) contenute nel THF.

¹⁰⁹ Sousa, Sengonul, Latour, Kohn and Libera, *Langmuir*, **2006**, 22, 6286 – 6292

Tabella 16 – test di solubilità del PAR

| Solvente | Solubilità |
|-------------------|------------|
| Acetone | No |
| Ottano | No |
| Eptano | No |
| Cicloesano | No |
| Esano | No |
| Acetato di etile | Bassa |
| Etossietilacetato | Bassa |
| n-Propile Acetato | Media |
| Metossi Etanolo | Media |
| Etossi Etanolo | Media |
| Diossano | Buona |
| Diossolano | Buona |
| Tetraidrofurano | Alta |
| Diclorometano | Alta |

Il diclorometano, invece, seppur caratterizzato da una bassa temperatura di ebollizione, è più pesante (maggiore densità) del THF ed è quindi soggetto ad una più lenta evaporazione. Tale fenomeno è stato amplificato, quel tanto che basta, dal sistema di capsule di vetro sopra descritto, in maniera tale da ottenere dei *film* trasparenti e con ottima finitura superficiale. Il diclorometano, ampiamente utilizzato in diversi settori^{110,111,112,113}, è stato, quindi, selezionato, proprio perché i *test* preliminari hanno restituito dei *film* con delle ottime proprietà ottiche.

Il PAR è stato disciolto in diclorometano al fine di ottenere delle soluzioni al 3% in peso di polimero, da cui poi sono stati ricavati, tramite *solvent casting*, i diversi *film* utilizzati nello studio. La scelta di realizzare soluzioni al 3% in peso di PAR è stata dettata dal fatto che concentrazioni superiori generavano sistemi eccessivamente viscosi.

Il protocollo di produzione ha previsto, dunque, dopo aver preparato la soluzione di polimero al 3% in peso, il *casting* all'interno di una capsula Petri in vetro opportunamente ricoperta e posta sotto cappa fino alla completa evaporazione del solvente, avvenuta nell'arco di una notte. Tale precauzione è obbligatoria poiché, in fase di *casting*, se il *film* assorbisse umidità, tenderebbe a diventare opaco, o comunque a incresparsi con conseguente perdita di trasparenza e planarità.

¹¹⁰ Bos, Punt, Wessling, Strathmann, *Separation and Purification Technology*, 14 (1998), 27–39.

¹¹¹ Shishatskiy, Nistor, Popa, Pereira, Nunes, Peinemann, *Advanced Engineering Materials* 8 (2006), 390-397

¹¹² Zhang, Musselman, Ferraris, Balkus, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 2794-2802

¹¹³ Vu, Koros, Miller, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 311–334

Terminata la prima fase, il *film* formato è stato posto in stufa da vuoto, dove è stato trattato per circa 24 ore sottovuoto ed in temperatura (60°C), per assicurare la totale rimozione del solvente residuo e garantire un pretrattamento il più possibile omogeneo delle diverse serie di provini, dato che, come ogni polimero vetroso, i *film* di PAR tendono ad avere proprietà dipendenti dalla storia pregressa del polimero e dunque anche dal tipo di trattamento a cui è stato sottoposto il provino.

Ovviamente, è importante che le capsule di Petri in vetro siano perfettamente pulite per ottenere un *film* planare e trasparente. Non è necessario, invece, l'utilizzo di distaccanti perché il *film* che si forma con l'allontanamento del solvente si stacca facilmente dal vetro.

Lo spessore del *film* che si ottiene è chiaramente una funzione dell'aliquota e della concentrazione della soluzione versata all'interno del sistema di capsule. Una volta associato all'aliquota di soluzione versata il corrispondente spessore del *film* che si ottiene all'allontanamento del solvente, sono stati realizzati campioni con due diversi spessori: 20 μm e 100 μm .

Il completo allontanamento del solvente è stato monitorato con delle analisi termogravimetriche TGA condotte da temperatura ambiente fino a 600°C, che non hanno evidenziato perdite di peso fino a circa 400°C.

I micro- e nanocompositi sono stati realizzati disperdendo le cariche di SiO_2 , Al_2O_3 e PbTiO_3 , nelle percentuali in peso del 5%, 10% e 30%, all'interno della soluzione polimerica a base di poliarilato (PAR). L'obiettivo è quello di tentare di ottenere dei sistemi trasparenti, flessibili ed a basso CTE. Poiché, però, i processi che entrano in gioco nella realizzazione dei dispositivi optoelettronici richiedono substrati resistenti alle alte temperature, è stato scelto di realizzare micro- e nanocompositi basati sul poliestere amorfo, che nella fase di studio iniziale ha mostrato le migliori *performance* termiche.

III.4.3. Analisi termomeccanica e UV-Vis

I *film* realizzati per *solvent casting* sono stati caratterizzati da un punto di vista termico attraverso analisi calorimetriche (DSC) e termogravimetriche (TGA). Anche in questo caso sono state condotte delle analisi modulate per separare i fenomeni di rilassamento entalpico dalle transizioni del II ordine relative alla T_g .

Per quanto riguarda le temperature di inizio degradazione, T_{id} , sono state stimate attraverso un'analisi delle TGA ed associate alle perdita del 3% in peso mostrate dai *plot* termogravimetrici.

Sui sistemi è stata condotta anche un'analisi micromeccanica attraverso la valutazione di durezza (H) e modulo di Young's (E) con tecniche di nanoindentazione. I parametri dei *test* sono stati così assegnati: carico iniziale di 10 μN ; rampe di carico e scarico di 10 $\mu\text{N}/\text{sec}$.

I valori di CTE sono stati determinati, dopo un trattamento termico di 300°C per 30 minuti, mediante l'analisi TMA.

L'utilizzo di alte percentuali di carica (30%) rende opachi tutti i sistemi compositi, provocando inoltre l'abbassamento del livello di dispersione delle cariche con conseguente perdita dell'omogeneità dei *film*. D'altro canto, percentuali di *filler* troppo basse (5%) non producono gli effetti desiderati in termini di riduzione di CTE.

Di seguito si riportano i parametri dei *film* compositi ottenuti utilizzando il 10% in peso di cariche inorganiche.

Tabella 17 – Proprietà termo-meccaniche dei *film* micro e nanocompositi a base di PAR

| Sistema | T_g [°C] | T_{id} [°C] | CTE [$\mu\text{m} (\text{m } ^\circ\text{C})^{-1}$] | H [GPa] | E [GPa] |
|--|------------|---------------|--|-----------|-------------|
| PAR | 317 | 478 | 69.79 | 0.24 | 3.05 |
| PAR+10% SiO ₂ | 332 | 475 | 48.01 | 0.24 | 4.23 |
| PAR+10% Al ₂ O ₃ | 329 | 489 | 63.59 | 0.20 | 3.82 |
| PAR+10% PbTiO ₃ | 311 | 426 | 40.60 | 0.25 | 5.01 |

I risultati riportati in Tabella 17 mostrano per il PAR dei valori leggermente diversi rispetto all'AryLite commerciale, proprio in virtù del fatto che i *film* di PAR sono stati ottenuti per *solvent casting*.

Come mostrato in Tabella 17, l'aggiunta di *filler* inorganici aumenta, in ogni caso, il modulo elastico dei compositi, che raggiunge il valore massimo di circa 5 GPa per il

RISULTATI

sistema preparato con PbTiO_3 . Parallelamente, la presenza delle cariche abbassa il CTE, ed anche in questo caso i risultati migliori sono quelli ottenuti con il PbTiO_3 : risultato atteso, poiché il titanato presenta un CTE negativo. Addirittura, nel caso del 30% di carica di PbTiO_3 , il CTE scende a circa $34 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, a scapito però della trasparenza ottica.

Tuttavia, la natura micrometrica del titanato produce dei *film* solo semitrasparenti, con una colorazione giallina (vedi Figura 74), e con le proprietà termiche peggiori.



Figura 74 – Foto dei campioni compositi PAR-based contenenti *filler* inorganici. In alto a sinistra il sistema PAR/10% SiO_2 , in alto a destra il sistema PAR/10% Al_2O_3 , in basso al centro il sistema PAR/10% PbTiO_3 .

I campioni contenente SiO_2 , come osservabile in Figura 75, hanno le migliori proprietà ottiche confrontati con gli altri micro- e nanocompositi. Infatti, come riportato in Figura 80, i sistemi con il 10% in peso di silice presentano una trasmittanza pari a circa il 72% a 500 nm. Tuttavia, il valore di CTE resta alto (circa $48 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$).

I sistemi contenente allumina hanno una ottima T_{id} , ma basse proprietà ottiche e termomeccaniche (CTE circa $63 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$).



Figura 75 – Foto di compositi PAR-based contenenti SiO_2 . A sinistra è riportato un *film* di PAR senza cariche, al centro PAR con il 10% di SiO_2 e a destra PAR con 30% di SiO_2

III.5. Multistrato

Con l'obiettivo di realizzare un substrato polimerico composito, trasparente, flessibile ed a basso CTE, è stato messo a punto un sistema multistrato utilizzando due fogli di poliarilato (PAR) spessi circa 25 μm ed un tessuto di vetro della Unitika (tipo 1013) spesso 13 μm e con indice di rifrazione di 1.5555.

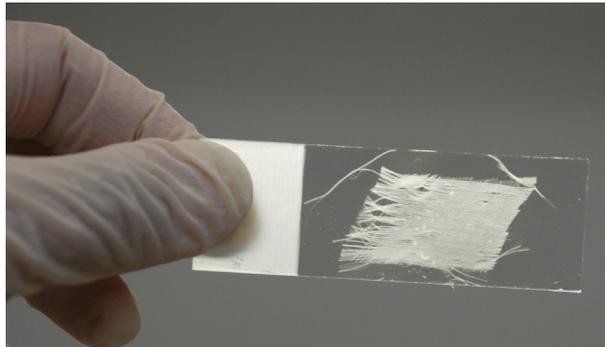


Figura 76 – Tessuto di vetro annegato nel sistema epossidico non curato e collocato tra due vetrini

Nella figura seguente è riportato lo schema del multistrato, in cui due *glass cloths* sono stati annegati nella resina epossidica e posti fra i *film* di PAR. Lo spessore totale del sistema è pari a circa 80 μm .

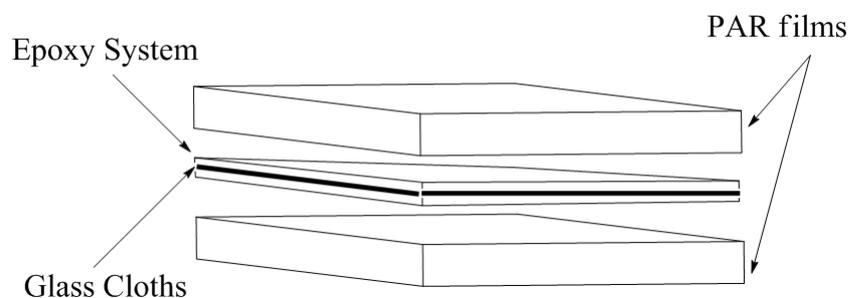


Figura 77 - Schema del sistema multistrato PAR/*epoxy-glass cloths*/PAR

Come descritto in precedenza, il sistema epossidico sviluppato, composto da due prepolimeri ed una ammina alifatica, è stato impiegato per impregnare il tessuto di vetro e tenere uniti i fogli di PAR. Tale “adesivo”, dopo la cura ha un indice di rifrazione pari a quello del vetro, per cui in seguito all'incollaggio il sistema appare trasparente.



Figura 78 – Multistrato PAR/GCs-Epoxy/PAR curato in stufa. Il sistema appare trasparente

Come mostrato in Figura 78 il composito multistrato appare trasparente successivamente alla cura del sistema epossidico. In particolare, nella foto è possibile identificare la superficie di incollaggio dei due fogli di PAR (area completamente trasparente) contenente il tessuto di vetro impregnato.

III.5.1. Analisi termo-meccanica

Il coefficiente di espansione termica lineare (CTE) del materiale è stato determinato con delle misure termo-meccaniche (TMA), sottoponendo i provini ad un precarico di 0.1 N e riscaldandoli con una rampa di 10°C/min da 50°C a 200°C in atmosfera di azoto. L'analisi è stata condotta graficando le variazioni dimensionali (in μm) nei confronti della temperatura in °C. Il CTE è stato ottenuto interpolando linearmente questi punti e calcolando la pendenza della retta. Il CTE del *multilayer* misura circa $23.6 \pm 0.8 \mu\text{m} (\text{m}^\circ\text{C})^{-1}$, notevolmente più basso di quello dell'AryLite.

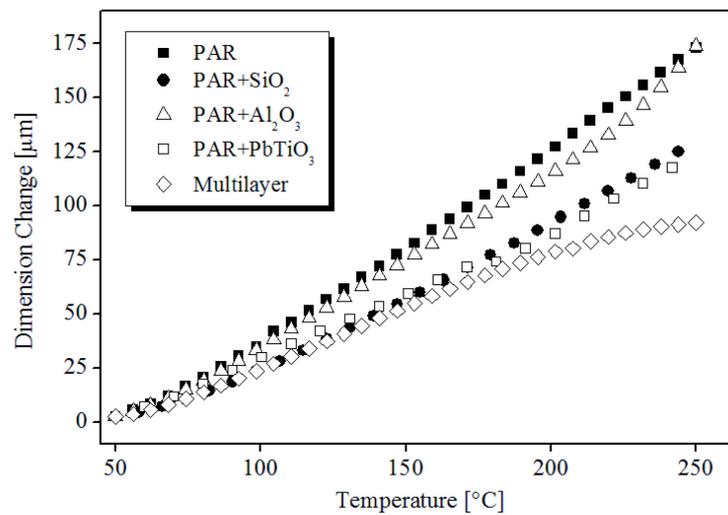


Figura 79 – Confronto TMA dei sistemi compositi a base di PAR

Come si osserva nella figura sopra, in cui si riporta un confronto delle TMA dei sistemi compositi messi a punto nel corso della ricerca, soltanto il *multilayer* mostra un CTE inferiore a 25 ppm/°C.

III.5.2. Analisi UV-Vis

Per verificare la trasparenza ottica del multistrato, sono stati acquisiti gli spettri UV-Vis determinando l'assorbimento o la trasmittanza della radiazione UV-Vis (tra 200 e 900 nm) del sistema. L'analisi degli spettri ha fornito delle informazioni sulla trasparenza ottica nel *range* del visibile sul *film* prodotto. In particolare, in Figura 80 è riportato un confronto degli spettri UV-Vis dell'AryLite tal quale e del *multilayer*. Si vede chiaramente come la trasmittanza del *film* resti alta e pari a circa 85% a 500 nm e, quindi, soddisfi le specifiche prestazionali per applicazioni in optoelettronica. Il PAR esibisce, invece, una trasmittanza del 88% a 500 nm.

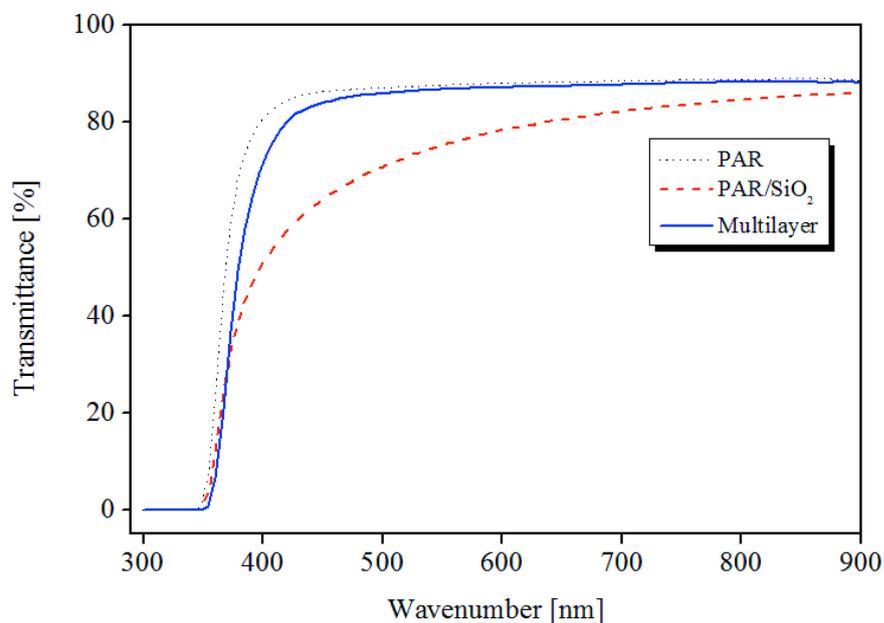


Figura 80 - Spettri UV-Vis di PAR tal quale, PAR/10%SiO₂ e *multilayer*

Sotto i 400 nm la presenza degli anelli aromatici nei film di PAR causa il completo assorbimento della radiazione UV.

In definitiva, il sistema multistrato realizzato è trasparente e flessibile ed ha un CTE basso al punto da risultare idoneo per le applicazioni optoelettroniche. Inoltre, gli strati esterni sono dei *film* di poliarilato trattati con silano, con incrementate proprietà adesive nei confronti di *layer* inorganici.

IV Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro di dottorato è stata la preparazione e lo studio di sistemi compositi polimerici, trasparenti e flessibili, dalle elevate proprietà termomeccaniche e buone proprietà ottiche. Inoltre, poiché tali sistemi devono risultare idonei per la realizzazione di dispositivi optoelettronici, quali ad esempio LCD o *display* OLED, sono state adottate delle tecniche di modifica superficiale tali da incrementare le proprietà adesive del substrato nei confronti di *layer* inorganici funzionali.

Lo studio ha avuto inizio con la selezione di substrati polimerici commerciali idonei alle applicazioni optoelettroniche attraverso analisi chimico-fisiche e morfologiche preliminari. I poliesteri termoplastici, già utilizzati nel settore della microelettronica, sono risultati essere la classe di polimeri più interessante, per via delle loro buone proprietà ottiche e termomeccaniche.

È stato condotto uno studio preliminare dei substrati polimerici selezionati, per definirne proprietà termiche, termo-meccaniche, morfologiche e ottiche. Da tale studio è emerso che il poliestere aromatico amorfo prodotto dalla Ferrania Technologies, e commercializzato con il nome AryLite, presenta le migliori proprietà termiche e ottiche. Infatti, il poliarilato è un termoplastico lineare, a base di bisfenolo-F e una miscela di acido iso- e tereftalico. La rigida struttura molecolare induce un'alta temperatura di transizione vetrosa (320°C), un'elevata stabilità termica (480°C per una perdita di peso del 3%), l'assenza di una struttura cristallina ed un'eccellente trasparenza ottica (trasmittanza del 88% a 500 nm).

Tuttavia, l'assenza di una fase cristallina e, quindi, di un rinforzo meccanico, riduce la stabilità termo-meccanica del polimero suddetto. Infatti, i *film* commerciali a base di poliarilato (PAR) mostrano un Coefficiente di Espansione Termica lineare (CTE) pari a circa 70 ppm/°C, anche dopo un trattamento di *annealing* di 30 minuti a 250°C.

Inoltre, l'ingombrante struttura aromatica e la bassa concentrazione di gruppi funzionali, conferiscono all'AryLite un'elevata inerzia superficiale. La bassa energia superficiale genera una scarsa adesione superficiale che rende il poliestere amorfo poco idoneo alla deposizione di *layer* funzionali.

Poiché le proprietà termiche e ottiche del poliestere amorfo risultano nettamente superiori rispetto a quelle di altri poliesteri già utilizzati nell'industria microelettronica

(PET, PEN) si è scelto di proseguire il lavoro focalizzando l'attenzione sull'AryLite, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà termo-meccaniche e quelle di adesione nei confronti di *layer* inorganici. Pertanto, nell'ambito del presente lavoro di dottorato è stato sviluppato un sistema composito a base di poliarilato (PAR) caratterizzato da bassa CTE e migliorate proprietà di adesione superficiale nei confronti di *layer* inorganici.

Le proprietà adesive dei *film* a base di PAR sono state migliorate incrementando la componente polare dell'energia libera superficiale γ^p del poliestere, attraverso trattamenti chimici in soluzione. Lo studio della morfologia dei *film* modificati, l'analisi dell'energia superficiale ed il calcolo della polarità, hanno permesso di identificare il trattamento più idoneo al poliestere amorfo. In particolare l'utilizzo di un silano, con gruppo amminico (NH_2), come promotore di adesione, ha prodotto un incremento della polarità dell'AryLite del 43%.

La verifica delle migliorate proprietà adesive è stata effettuata attraverso delle misure di *nanoscratch* condotte su *layer* di ossido di indio e stagno (ITO) depositati per *sputtering* sui substrati funzionalizzati. Quello che si osserva è che in assenza di trattamenti superficiali, l'ITO ha una scarsa adesione sul substrato polimerico. In particolare, durante lo *scratch test*, l'incisione della punta nel *layer* di ITO con rampa di carico crescente, induce degli *stress* che provocano fenomeni di scheggiatura e distacco del *layer* e si individua un carico critico (L_c) pari a circa 3.4 ± 0.6 mN. Situazione completamente diversa si osserva nel caso in cui l'AryLite viene preventivamente funzionalizzato con silano APTEOS. Infatti, nell'analisi delle curve di *scratch* non è presente alcun fenomeno di L_c , e l'osservazione al microscopio ottico dei profili lasciati dall'incisione della punta nel *layer* inorganico non mostrano *blistering* o scheggiature.

Il problema della stabilità termica è stato approcciato in due differenti modalità: realizzazione di micro- e nanocompositi a base di PAR e realizzazione di un sistema multistrato contenente un rinforzo di vetro.

I sistemi compositi *PAR-based* hanno prodotto un lieve miglioramento della stabilità termomeccanica, ma non al punto tale da soddisfare i requisiti richiesti dalla microelettronica. Inoltre, l'utilizzo di quantità elevate di cariche provoca la perdita della trasparenza ottica del *film*. L'unico caso in cui è stato raggiunto un risultato accettabile in termini di CTE ($48 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) e trasparenza ottica (72% a 500nm) è quello in cui il PAR è stato caricato con il 10% in peso di SiO_2 . Risultati migliori, ma soltanto in

CONCLUSIONI

termini di incremento della stabilità termo-meccanica, sono stati raggiunti utilizzando il 30% di cariche micrometriche di titanato di piombo (34 ppm/°C).

Il sistema multistrato, invece, ha prodotto buoni risultati sia in termini di trasparenza che di stabilità termo-meccanica. Tale sistema è stato realizzato collocando due tessuti micrometrici (spessore 13 μm) di fibre di vetro, tra *film* di PAR spessi 25 μm e funzionalizzati con silano. Il tessuto è stato impregnato con un sistema epossidico, sviluppato con l'obiettivo di ottenere lo stesso indice di rifrazione (1.555) del tessuto di vetro. Il sistema multistrato ottenuto è flessibile, presenta un basso CTE (circa 23 ppm/°C tra 100°C e 200°C), una buona trasparenza ottica (85% a 500 nm) e delle superfici esterne con incrementate proprietà adesive nei confronti dell'ITO.

Ringraziamenti

Al termine di questi tre anni di lavoro voglio ringraziare tutte le persone che mi sono state accanto e che mi hanno supportato nel raggiungimento di questo traguardo.

Desidero ringraziare il Prof. Domenico Acierno per i suoi preziosi insegnamenti e per avermi dato la possibilità di svolgere il presente lavoro di dottorato.

Ringrazio il Dr. Eugenio Amendola per la sua disponibilità ed il vivo interesse mostrato durante l'attività di ricerca. È stato sempre molto piacevole lavorare insieme nonostante tutte le difficoltà che hanno accompagnato l'ultimo periodo.

Ringrazio IMAST S.c.a.rl., ed in particolare la Dott.ssa Milella, per avermi permesso di svolgere attività di ricerca nell'ambito del Firb Poliflex (RBIP06SH3W), finanziato dal MIUR.

Ringrazio Ferrania Technologies SpA, azienda produttrice dell'AryLite, per la fornitura del materiale.

Un sincero ringraziamento lo rivolgo a tutti gli amici che con la loro presenza hanno reso piacevole questo percorso. In particolare, ringrazio Mario, Rosaria ed Anna per essermi stati vicino durante l'attività sperimentale.

Ai miei familiari dedico tutto il lavoro di questi tre anni, che non avrei mai potuto portare avanti senza il loro supporto.

Ringrazio la mia ragazza Stefania, per il suo prezioso supporto morale.

Aniello