

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI**  
**“FEDERICO II”**

*FACOLTÀ DI INGEGNERIA*

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA  
PRODUZIONE*



***SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI  
NANOCOMPOSITI METALLO-POLIMERO PER  
APPLICAZIONI FUNZIONALI AVANZATE***

Relatore:

Ch.mo Ing. Prof. ***LUIGI NICOLAIS***

Coordinatore:

Ch.mo Ing. Prof. ***DOMENICO ACIERNO***

Tutor:

Dott. ***GIANFRANCO CAROTENUTO***

Candidato:

Ing. ***FLORIANA ESPOSITO***

**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CHIMICA,  
DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE.  
XVIII CICLO**

***ANNO ACCADEMICO 2004/2005***

## **INDICE**

<b>Capitolo 1</b>	<b>1</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Cenni Storici</b>	<b>5</b>
<b>Capitolo 2</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Preparazione in “situ” mediante termolisi di precursori organometallici.</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Sintesi dei mercapturi metallici</b>	<b>18</b>
<b>2.2.1 Sintesi mercaptide di piombo</b>	<b>21</b>
<b>2.2.2 Sintesi del mercaptide d’argento</b>	<b>22</b>
<b>2.2.3 Sintesi del mercaptide di palladio</b>	<b>22</b>
<b>2.2.4 Sintesi del mercaptide di oro</b>	<b>23</b>
<b>2.2.5 Sintesi del mercaptide di cobalto</b>	<b>23</b>
<b>2.2.6 Sintesi del mercaptide di nickel</b>	<b>24</b>
<b>2.2.7 Sintesi del mercaptide di rame</b>	<b>24</b>
<b>2.2.8 Sintesi del mercaptide di cadmio e zinco</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Preparazione del film precursore</b>	<b>26</b>
<b>2.4 Termolisi di precursori del nanocomposito</b>	<b>28</b>
<b>Capitolo 3</b>	<b>31</b>
<b>3 Risultati e Discussioni</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Studio diffrattometrico (XRD)</b>	<b>54</b>
<b>3.3 Analisi spettroscopica (UV – Visibile – NIR)</b>	<b>67</b>
<b>Capitolo 4</b>	<b>90</b>
<b>4.1 Discussioni</b>	<b>90</b>
<b>Capitolo 5</b>	<b>92</b>
<b>5.1 Ipotesi di meccanismo di reazione</b>	<b>92</b>
<b>5.2 Applicazioni</b>	<b>97</b>
<b>5.3 Scale-up industriali di un materiale nanocomposito metallo-polimero</b>	<b>100</b>



<i>Capitolo 6</i>	<i>110</i>
<i>6.1 Polimeri imbevuti come soluzione alla tossicità delle nanostrutture</i>	<i>110</i>
<i>6.2 Conclusioni</i>	<i>112</i>
<i>Appendice</i>	<i>113</i>
<i>Bibliografia</i>	<i>127</i>

## *Capitolo 1*

### *Introduzione*

Le nanotecnologie, oggi, rappresentano un argomento di notevole interesse scientifico nel settore dei materiali innovativi.

In effetti si ha a che fare con materia ridotta a dimensioni nanometriche che per essere manipolata, studiata e quindi utilizzata viene inglobata in matrici inerti in modo da realizzare nanocompositi.

Notevoli sono le potenzialità di questi nuovi materiali in svariati settori applicativi (es. elettronico, medicale, biologico, sensoristico, ecc.).

La ragione per cui le proprietà dei materiali si modificano quando sono nanostrutturati è che nei sistemi nanometrici le proprietà di superficie non possono essere trascurate e, nella maggior parte dei casi, sono addirittura predominanti rispetto a quelle di bulk.

Particelle con diametro inferiore ai 10 nm esibiscono effetti di superficie e quindi costituiscono una nuova forma di materia detta mesoscopica.

La materia mesoscopica presenta proprietà chimico- fisiche che non sono ancora quelle molecolari ma differiscono significativamente da quelle massive.

Tali modificazioni dipendono sia dal fatto che le caratteristiche degli atomi di superficie differiscono da quelle degli atomi interni, sia dal fatto che le dimensioni dei grani sono confrontabili con alcuni parametri critici di fenomeni fisici, quali ad esempio il cammino libero medio degli elettroni, la lunghezza d'onda della luce, la lunghezza d'onda dell'elettrone al livello di Fermi, ecc.

## 1 Introduzione

Tra i materiali nanostrutturati un ruolo di rilievo spetta ai metalli in quanto questi subiscono la più profonda alterazione delle proprietà intrinseche quando ridotti a dimensioni nanometriche.

La materia mesoscopica è necessariamente sintetica in quanto non può esistere libera in natura essendo fortemente instabile per l'elevatissimo contenuto di energia libera di superficie.

Per manipolare tale forma di materia occorre quindi stabilizzarla e pertanto la si disperde in matrici inerti (es. matrici dielettriche); i polimeri sono tra i materiali che possono più vantaggiosamente essere impiegati in quanto consistono di liquidi convertibili in solidi. Inoltre, i polimeri presentano un'ampia varietà di caratteristiche difatti possono essere: idrofili o idrofobi, conduttivi o isolanti, piezoelettrici, ferroelettrici ecc.).

La matrice polimerica svolge diverse funzioni:

- prevenire l'agglomerazione delle nanoparticelle;
- proteggere le particelle dalla disattivazione superficiale, per ossidazione, contaminazione, per adsorbimento di molecole piccole ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );
- per rendere le nanoparticelle manipolabili e quindi utilizzabili.

Nella realizzazione di nanocompositi, le nanoparticelle devono soddisfare due principi basilari: il primo è detto principio della massima eterogeneità e consiste nel fatto che le nanoparticelle devono essere disperse singolarmente nella matrice polimerica; se così non fosse le nanoparticelle risulterebbero aggregate in strutture micrometriche con scomparsa delle proprietà mesoscopiche.

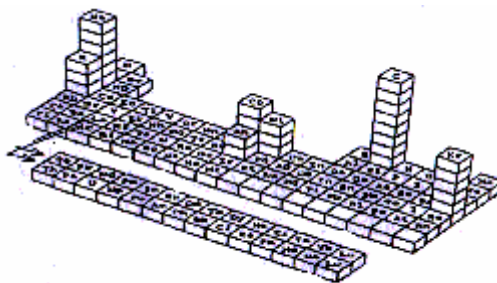
Il secondo principio consiste nel fatto che ciascuna particella nanometrica deve contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito.

## 1 Introduzione

Le nanoparticelle pertanto dovranno essere monodisperse, monocristalline e dovranno avere la stessa composizione chimica.

Particelle metalliche di dimensioni nanometriche sono caratterizzate da nuove proprietà termodinamiche, chimiche, ottiche, catalitiche, magnetiche e di trasporto che sono differenti da quelle dei metalli massivi corrispondenti.

Per questo motivo una tavola periodica a tre dimensioni è stata proposta da studiosi chimici che lavorano nel campo dei nanocompositi.



*figura 1.1 Tavola periodica degli elementi 3D*

Nel presente lavoro è stata realizzata la sintesi “in situ” di nanocompositi metallo-polimero mediante termolisi di precursori solfororganici.

Nella tecnica “in situ”, la preparazione di nanoparticelle si ottiene tipicamente mediante reazioni in situ di un adatto precursore metallico, cioè la decomposizione è condotta in presenza del polimero. In pratica la tecnica “in situ” consiste nell’introduzione in polimero di un precursore, per esempio un sale organico o un complesso organo-metallico, successivamente ridotto all’interno del polimero stesso.

I metodi più diffusi si basano su riduzioni chimiche, foto-riduzioni e decomposizioni termiche o a mezzo di radiazioni ionizzanti (raggi  $\gamma$ , UV).

## 1 Introduzione

La tecnica “in situ” ed in particolare quella basata sulla termolisi di precursori inseriti nel polimero risulta conveniente essenzialmente per la sua semplicità e rapidità, dove non occorre un’elevata purezza chimica del prodotto finale.

Le caratteristiche morfologiche dei nanocompositi metallo-polimero sono influenzate dalla scelta di alcuni parametri quali il tipo di precursore metallico, il tipo di polimero, la temperatura e il tempo di annealing, ecc.

Con la tecnica qui descritta venivano preparati nanocompositi costituiti da una matrice polimerica di polistirene contenenti particelle metalliche o di solfuri metallici (Ag, Au, Co, Pd, Pt, Ni, Pb, PbS, CuS, CdS, ZnS). Questi sistemi sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM), spettroscopia ottica (UV–Vis–Nir), diffrattometria a raggi x (XRD) ed in alcuni casi mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) ed analisi termogravimetrica (TGA).

Tali analisi sono state effettuate per poter valutare la natura delle inclusioni prodotte all’interno della matrice polimerica, la loro morfologia e la topologia del sistema.

## ***1.1 Cenni Storici***

Il primo nanocomposito metallo/polimero fu preparato da J. Erdmann nel 1833. La tecnica utilizzata era quella della co-precipitazione, cioè la simultanea precipitazione di nanoparticelle e polimero per aggiunta di un liquido non-solvente per il polimero; il metodo venne descritto in dettaglio in un abstract apparso in letteratura qualche anno più tardi. In particolare, un sale d'oro veniva disciolto in acqua in presenza di gomma arabica e quindi ridotto; il nanocomposito oro/gomma arabica era infine recuperato sotto forma di un solido intensamente colorato di viola per aggiunta di etanolo.

Verso gli inizi del '900 comparvero un certo numero di articoli relativi alla preparazione di nanocompositi costituiti da polimeri naturali, di origine sia vegetale che animale, contenenti nanoparticelle metalliche disposte in maniera uniassiale, caratterizzati da interessanti proprietà ottiche. In particolare, vennero sviluppate e descritte tecniche che consentivano di rendere dicroiche differenti tipi di fibre (es. lignina, cotone, chitina, ecc.). Spesso queste tecniche consistevano nell'impregnare con soluzioni di nitrato d'argento, acetato d'argento o cloruro d'oro le fibre naturali e quindi ridurre gli ioni metallici in esse contenuti mediante radiazione luminosa.

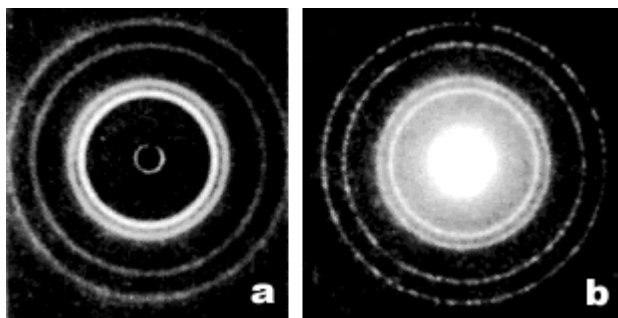
Un articolo del 1896 descrive la sintesi di film dicroici realizzati con gelatina animale, questa veniva prima trattata con cloruro d'oro, quindi stirata ed essiccata e infine esposta alla radiazione luminosa. Analoghi erano i risultati ottenuti quando la gelatina era direttamente mescolata con l'oro colloidale e quindi sottoposta al processo di stiro ed essiccazione. La percentuale d'oro o argento in tali sistemi risultava in genere molto bassa (circa 1% in peso). Nel 1904, Kirchner e Zsigmondy (inventore dell'ultramicroscopio e premio Nobel per la Chimica nel 1925) descrissero in un articolo scientifico la variazione cromatica che si poteva osservare in un composito oro/gelatina quando era sottoposto ad

assorbimento di acqua. Il fenomeno risultava reversibile ed il colore variava dal blu al rosso al procedere del rigonfiamento. Al fine di interpretare il fenomeno, Kirchner e Zsigmondy ipotizzarono che il cromatismo del materiale composito dipendesse dalla distanza inter-particellare. Nello stesso periodo, il fenomeno del cromatismo dei compositi oro/polimero fu analizzato dal punto di vista teorico da Maxwell-Garnett, che sviluppò particolari modelli in grado di correlare la lunghezza d'onda d'assorbimento del composito alla dimensione delle particelle ed alla loro frazione volumetrica.

Numerosi sono gli studi successivamente compiuti sulla preparazione di fibre dicroiche contenenti nanoparticelle di varia natura (Os, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Br, I).

Tali indagini mostrarono come il dicroismo fosse strettamente legato al tipo di elemento impiegato. I primi spettri ottici di nanocompositi con caratteristiche dicroiche, costituiti da film stirati di poli-vinil-alcool caricato con oro, argento o mercurio apparvero nel 1946, tuttavia non è disponibile per questi sistemi una chiara descrizione delle procedure utilizzate. Come spiegato fin dai primi lavori del 1906, il fenomeno del dicroismo era dovuto alla disposizione lineare delle nanoparticelle metalliche. Tuttavia, il dicroismo poteva essere osservato anche quando erano presenti particelle policristalline di forma allungata costrette dalla natura fibrosa della matrice a orientarsi tutte nella stessa direzione. Una micrografia elettronica, apparsa in un articolo del 1951, evidenziava come cristalli aghiformi di tellurio, dalle dimensioni caratteristiche di circa 5x50nm, erano presenti all'interno di un film dicroico di polivinilalcol. L'articolo non forniva tuttavia dettagli sulla tecnica preparativa utilizzata. Nel 1910 Kolbe dimostrò per primo che l'oro contenuto in campioni di nanocompositi dicroici era nel suo stato elementare. Una tale interpretazione fu confermata qualche anno più tardi da indagini diffrattometriche con

raggi X e, in particolare, fu mostrato che oro e argento elementare erano presenti nei loro compositi con fibre di ramia (anche nota col nome di 'ortica cinese'). Il diffrattogramma ad anello caratteristico dei cristalli metallici evidenziava chiaramente l'assenza di una orientazione preferenziale dei cristalliti primari (figura 1.1.1). Utilizzando la ben nota formula che Paul Scherrer sviluppò proprio in questo periodo, fu possibile anche determinare la dimensione media delle nanoparticelle d'oro e d'argento contenute in fibre di ramia, canapa, bamboo, seta, lana, acetato di cellulosa, ecc. In particolare, la misura diffrattometrica della dimensione delle nanoparticelle forniva valori di diametro medio compresi tra 5 e 14 nm.



*figura. 1.1.1 - Antichi spettri di diffrazione di cristalli di argento*

*(a) oro (b) dispersi in fibre naturali.*

Per circa 40 anni limitatissima è stata la produzione scientifica su questo argomento. Soltanto verso la fine del XX secolo (Fig. 1.1.2) l'attività di ricerca è ripresa con alcuni nuovi risultati. Le tecniche preparative dei nanocompositi metallo/polimero sono state classificate come metodi in situ ed e metodi ex situ. L'approccio in situ è basato sostanzialmente su due stadi: nel primo, il monomero viene polimerizzato in soluzione in presenza degli ioni metallici (gli ioni metallici possono essere introdotti anche dopo la polimerizzazione); nel secondo stadio si effettua la riduzione chimica, termica o



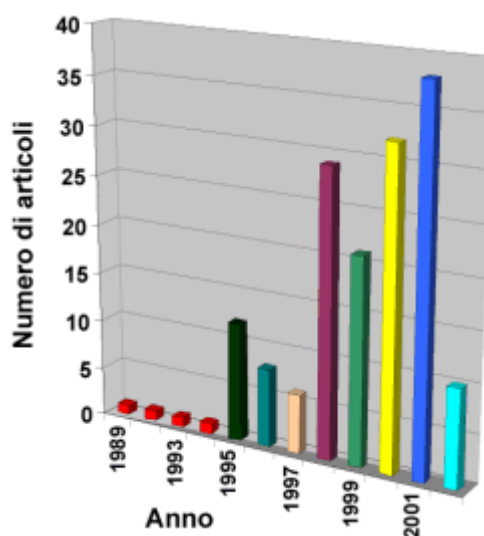
fotochimica degli ioni metallici presenti nella matrice polimerica. Nei metodi *ex situ* invece le nanoparticelle metalliche vengono prima sintetizzate quindi passivate e in fine disperse nel monomero liquido che per polimerizzazione fornisce il nanocomposito solido. Nel 1991 nanocompositi rame/polimero sono stati preparati da Lyons ed altri. Un composito precursore veniva preparato trattando della poli(2-vinilpiridina) con formiato di rame ( $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ ) in metanolo. La decomposizione termica del complesso è causa della riduzione dello ione  $\text{Cu}(\text{II})$  a rame metallico che attraverso un processo di nucleazione-crescita porta alla formazione del nanocomposito. In un lavoro del 1997 viene descritta la preparazione di nanocompositi metallo/poliuretano. Sia il poliuretano che i sali metallici (cloruri) erano disciolti in N,N'-dimetilacetammide, si preparava quindi per casting un film precursore, successivamente trattato con boroidruro sodico per la riduzione degli ioni metallici. La dimensione delle particelle metalliche ottenute in tal modo dipendeva dal tipo di sale impiegato e dalla sua concentrazione nel composito precursore.

In un articolo del 1996 Bronstein ed altri descrissero una tecnica *in situ* per la preparazione di nanocompositi cobalto/polimero.

L'approccio prevedeva l'utilizzo di una soluzione di copolimero del poliacrilonitrile o di una poliammide aromatica in dimetilformammide (DMF). Il carbonile del cobalto,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , disciolto in DMF porta alla formazione del complesso  $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$ , che viene successivamente convertito in nanoparticelle di cobalto per decomposizione termica. Si deve a Chen la descrizione della sintesi di sistemi costituiti da nanoparticelle d'oro disperse in poli(4-vinilpiridina) o copolimeri vinilstirene-4-vinilpiridina. Questi sistemi erano ottenuti per trattamento con riducenti chimici di film sottili di un nanocomposito precursore costituito da cloruro di ferro disperso in polimero. Idrazina era impiegata come agente riducente. Il metodo consente l'ottenimento di

nanoparticelle metalliche in quanto gli ioni metallici formano per allontanamento del solvente cluster ionici nanometrici nella matrice polimerica, separate da zone idrofobe di polimero con diametri compresi tra 2 ed 10 nm.

La riduzione chimica di questi domini ionici porta alla formazione di particelle metalliche di dimensione altrettanto piccola.



*figura 1.1.2 - Produzione scientifica relativa ai nanocompositi*

*metallo/polimero dell'ultimo decennio.*

Zhu ed altri svilupparono una tecnica di sintesi basata sull'irraggiamento con radiazione  $\gamma$ . In tale approccio il sale metallico era disciolto in un monomero organico. La formazione di particelle metalliche nanocristalline e la polimerizzazione del monomero avvenivano simultaneamente in soluzione per successiva esposizione della soluzione ad una sorgente di raggi  $\gamma$  (es.  $^{60}\text{Co}$ ). Studi ulteriori hanno mostrato la possibilità di utilizzare in maniera analoga la radiazione ultravioletta. Un approccio che consente di ottenere nanocompositi d'argento e poliammide, è stato proposto da Fragalà ed altri e fa ricorso alla

decomposizione termica di una miscela di un complesso organometallico d'argento ed acido poliamico. Il precursore dell'acido poliamico (PAA) si trasforma in polimide (PI), ad una temperatura a cui è possibile anche la riduzione del precursore organometallico, in modo che gli atomi prodotti vadano a costituire nanoparticelle metalliche d'argento che rimangono intrappolate nella matrice solida di polimide. In un lavoro recente è descritta la sintesi in situ di nanocompositi rame/poli(acido itaconico-co-acido acrilico) basata sulla riduzione chimica di un complesso  $\text{Cu}^{2+}$ -polimero mediante una soluzione acquosa d'idrazina. S. Wizer ed altri hanno descritto una tecnica basata sull'utilizzo degli ultrasuoni nella sintesi in situ di nanocompositi ferro/polistirene. La propagazione delle onde ultrasoniche attraverso un fluido determina la formazione di bolle di cavitazione. Dal collasso di tali bolle, descritta come una implosione nella teoria del 'hot-spot', si generano condizioni locali estreme (temperature di 5000-25000 K e pressioni di oltre mille atmosfere). Le velocità di raffreddamento dovute al collasso delle bolle possono raggiungere valori superiori ai  $10^7 \text{Ks}^{-1}$ . La tecnica è stata utilizzata per produrre nanoparticelle di ferro amorfo mediante sonificazione del composto  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  come liquido puro o in soluzione. Inoltre, gli ultrasuoni sono stati impiegati per la polimerizzazione di vari monomeri in assenza di iniziatori. La combinazione di questi due tipologie di reazione porta all'ottenimento di materiali nanocompositi per semplice sonificazione di soluzioni di metallo-carbonili in stirene.

Una tecnica in situ semplice, diretta e molto versatile fu proposta da Watkins e McCarthy. Tale metodo prevede la dissoluzione di un precursore organometallico in un fluido supercritico (SCF), generalmente anidride carbonica, e la successiva infusione della soluzione così ottenuta in un polimero solido. Il fluido supercritico viene quindi allontanato, ottenendo la formazione di sistema precursore in cui il derivato

organometallico risulta disperso a livello molecolare nella matrice polimerica. La riduzione chimica o la decomposizione termica del composto organometallico, comporta la formazione di domini metallici nanometrici all'interno della matrice polimerica. Un tale tipo di tecnica è stata impiegata nella sintesi di cluster nanometrici di palladio inglobati in poli(4-metil-1-pentene) (PMP) e poli(tetrafluoroetilene) (PTFE) utilizzando dimetil(cicloottadiene)Pt(II) come precursore. Numerosi sono i vantaggi offerti da questa tecnica: (i) la CO<sub>2</sub> può permeare qualsiasi tipo di polimero ed ampia è la varietà di composti organometallici solubili in CO<sub>2</sub> che possono essere utilizzati, (ii) il processo di assorbimento di CO<sub>2</sub> è veloce e controllabile variando temperatura e pressione e infine (iii) CO<sub>2</sub> e sottoprodotti di reazione sono spesso gas inerti non dannosi per l'ambiente. Di grandi potenzialità risultano le tecniche basate sul metodo *ex situ* principalmente per l'elevata purezza ottica che caratterizza il prodotto finale. La polvere metallica nanometrica prodotta mediante i tradizionali schemi di sintesi colloidale viene modificata per adsorbimento superficiale di leganti organici (es. tioli, tioeteri, fosfine, ecc), allo scopo di ridurre la reattività e la tendenza all'agglomerazione. I derivati organici così prodotti (metal cluster compounds) possono essere introdotti nella matrice polimerica in vari modi (es. infusione nel polimero con CO<sub>2</sub> supercritica o dispersione in monomero liquido da polimerizzare successivamente).

Di un certo interesse è l'attività di ricerca del gruppo del Prof. Gonsalves (Università di Stors, Connecticut, USA) che ha sviluppato procedure per la sintesi di particelle d'oro passivate con dodecantiolo mediante il processo di trasferimento di fase degli ioni metallici.

L'impiego di tali particelle risulta efficace nella sintesi di nanocompositi a base di polistirene e polimetilmetacrilato. Un analogo approccio è stato anche utilizzato per la

preparazione di nanocompositi argento/polietilene. In conclusione, i nanocompositi metallo/polimero sono caratterizzati da proprietà che li rendono di grande interesse per numerose applicazioni funzionali avanzate (es. assorbitori di microonde, filtri ottici, materiali fototermici per collettori solari, materiali ad indice di rifrazione ultra elevato/basso, materiali per applicazioni magneto-ottiche ed elettro-ottiche, ecc.).

Tuttavia, questo settore della ricerca scientifica risulta ancora oggi sostanzialmente poco esplorato, malgrado possa vantare una lunga storia che ha visto tra l'altro coinvolte illustri personalità scientifiche. E' pertanto auspicabile che nel prossimo futuro una maggiore attenzione della comunità scientifica in generale e di quella dei polimeri in particolare venga rivolta a questa importante classe di materiali.

## ***Capitolo 2***

### ***Sintesi e preparazione dei film***

#### ***2.1 Preparazione in “situ” mediante termolisi di precursori organometallici***

In genere le tecniche di sintesi di nanocompositi metallo polimero basate sulla termolisi di precursori organometallici disciolti in polimero permettono di generare direttamente nel corso delle stesse operazioni di formatura del polimero termoplastico il metallo.

Tuttavia, si richiede per il precursore di essere chimicamente compatibile con il termoplastico al fine di poterlo mescolare direttamente con esso e inoltre deve potersi decomporre a valori di temperatura compatibili con la stabilità termica della matrice.

Nel caso presente la formazione della fase metallica o del solfuro metallico, durante la reazione “in situ”, contempla tre stadi principali:

- decomposizione del precursore con formazione di atomi o molecole;
- nucleazione di questi ultimi con formazione di nuclei cristallini;
- crescita dei nuclei formati.

Per le ridotte dimensioni gli atomi metallici o le molecole di solfuro, una volta prodotti, potranno migrare facilmente per diffusione all'interno della matrice polimerica e quando la loro concentrazione corrisponderà alla soglia di nucleazione si potrà osservare il processo di separazione di fase.

Il numero e la dimensione finale delle particelle sono funzione della quantità di precursore introdotto nella matrice e delle condizioni di processo utilizzate. Nel caso della nucleazione il processo si sviluppa secondo le seguenti considerazioni:

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

Il nucleo è un cluster contenente un particolare numero di atomi (es.  $Me_n$ ). Quando il cluster atomico ha una dimensione inferiore a quella del nucleo ( $Me_m$ , con  $m < n$ ) è instabile poiché ha la tendenza a sciogliersi spontaneamente negli atomi liberi. A causa dell'elevato contenuto di energia libera, il nucleo non può essere considerato come una fase solida termodinamicamente stabile, ma è un sistema che può abbassare il suo contenuto di energia libera mediante la crescita attraverso una successiva aggiunta di ulteriori atomi metallici.

I nuclei possono essere semplicemente generati mediante precipitazione da una fase liquida sovrassatura. Per il controllo delle proprietà dei metalli mesoscopici è estremamente importante che i nuclei abbiano una dimensione molto piccola, in modo che essi possano crescere fino all'ottenimento delle caratteristiche fisiche richieste.

La dimensione più piccola del cluster che è possibile ottenere mediante precipitazione dalle fasi liquide sovrassature (es. la dimensione del nucleo) può essere derivata sulla base di semplici considerazioni termodinamiche.

Il processo di creazione di una nuova fase solida da una fase liquida omogenea sovrassatura è chiamato nucleazione. Una fase liquida sovrassatura di atomi metallici può essere ottenuta, per esempio, mediante riduzione alcolica di ioni metallici. Poiché il legame chimico fra gli atomi metallici è molto più forte dell'interazione metallo-solvente, i cluster atomici dei metalli sono generati nel sistema.

La separazione di una fase solida (clusters metallici) avviene ad una determinata concentrazione di atomi metallici solvatati.

I clusters possono nucleare e crescere solo se la soluzione è sovrassatura e conseguentemente la produzione di una soluzione sovrassatura è un prerequisito per la sintesi di clusters atomici.

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

Il potenziale chimico di un atomo metallico in condizioni di sovrassaturazione sarà  $\mu_{ss}$  e in condizione di saturazione è  $\mu_{eq}$ . Nel caso delle soluzioni la sovrassaturazione è data da:

$$\ln(x_{ss}/x_{eq})$$

In considerazione del fatto che un atomo metallico cambia da stato fluido a stato solido, alcuni atomi arrivano nel bulk del nucleo cristallino mentre altri diventano una parte della superficie. Ogni atomo in un cluster può potenzialmente formare sei interazioni intermolecolari.

All'interno del bulk tutte queste interazioni sono soddisfatte, mentre sulla superficie gli atomi hanno un differente stato energetico poiché non possono realizzare il loro pieno potenziale d'interazione.

In un cluster o in un nucleo contenente  $z$  atomi,  $z_b$  hanno proprietà di bulk solido e  $z_s$  sono atomi di superficie. L'energia libera del cluster,  $g_z$ , può essere scritta come somma dell'energia libera degli atomi nel bulk  $g_b$ , e quelli di superficie  $g_s$ :

$$g_z = z_b g_b + z_s g_s \quad \Leftrightarrow \quad g_z = (z_b + z_s) g_b + (g_s - g_b) z_s$$

Introducendo la tensione all'interfaccia  $\gamma$  tra cluster e con  $A$  l'area superficiale del cluster, possiamo scrivere

$$\gamma = (g_s - g_b) z_s / A$$

ed anche

$$g_z = z g_b + \gamma A$$



## 2 Sintesi e preparazioni dei film

In particolare se  $z$  atomi metallici formano cluster sferici, segue che:

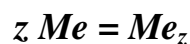
$$A \propto z^{2/3}$$

Scrivendo il tutto in termini di potenziale chimico, l'energia libera dei cluster sarà:

$$g_z = z\mu_b + \beta\gamma z^{2/3}$$

dove  $\beta$  è un fattore dipendente dalla forma dei nuclei e  $\mu_b$  è il potenziale chimico di un singolo atomo nel bulk del cluster.

Per clusters formati da atomi metallici Me dispersi nella fase fluida e con frazione molare  $x_{ss}$ , la relazione di nucleazione può essere scritta come se fosse un equilibrio fra atomi liberi e clusters:



L'energia libera per mole di nucleazione  $\text{Me}_z$  è:

$$\Delta G = g_z - z\mu$$

dove  $\mu$  è il potenziale chimico degli atomi metallici nella soluzione sovrassatura.

Poiché:

$$\mu = \mu^\circ + kT \cdot \ln x_{ss}$$

risulta:

$$\Delta G = (z\mu_b + \beta\gamma z^{2/3}) - z(\mu^\circ + kT \cdot \ln x_{ss})$$

per una soluzione satura  $x = x_{eq}$  e poiché  $\mu_b = \mu^\circ + kT \cdot \ln x_{eq}$ , poiché questa equazione diventa:

$$\Delta G = -zkT \cdot \ln(x_{ss}/x_{eq}) + \beta\gamma z^{2/3} \quad (1)$$

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

In cui  $\ln(x_{ss}/x_{eq})$  è la sovrassaturazione. La figura 2.1.1 mostra come  $\Delta G$  dipende da  $z$  in accordo con l'equazione (1). Il massimo della curva (dimensione critica  $z_c$ ) corrisponde alla dimensione alla quale la crescita del cluster porta ad un decremento nel contenuto dell'energia libera. Per dimensioni minori di questa un decremento dell'energia può essere conseguenza solo di una dissoluzione. I clusters di questa dimensione sono così chiamati nuclei critici o semplicemente nuclei e la loro variazione dipenderà dal peso della barriera di energia libera relativa a  $kT$ .

Dall'equazione (1) e figura 2.1.1 è evidente che appena la saturazione cresce, sia il peso della barriera che, il valore della dimensione critica decresce. Con il crescere della sovrassaturazione la barriera diviene sufficientemente piccola da rendere la nucleazione spontanea. In altre parole, la nucleazione, come reazione chimica è un processo attivato con uno stato di transizione; comunque, mentre nella formazione di un legame covalente questo stato di transizione porterebbe a un complesso bimolecolare o trimolecolare, nel caso della nucleazione diviene un cluster di una decina di atomi tenuti insieme da forze intermolecolari relativamente deboli e impacchettati in modo regolari. La dimensione dei clusters e di conseguenza il peso della barriera attivata dipendono dalla sovrassaturazione della fase liquida dove i cluster sono generati. La velocità di nucleazione corrisponde alla velocità alla quale i clusters crescono attraverso questa dimensione critica.

In conclusione, la dimensione più piccola raggiungibile sperimentalmente dal cluster ottenuta mediante precipitazione da una fase liquida sovrassatura non è determinata, ma dipende dalla particolare concentrazione di atomi metallici che è raggiunta nel sistema al momento della precipitazione. Tale dimensione è sempre piuttosto piccola, cosicché, le proprietà finali dei clusters possono essere variamente modulate mediante il controllo della dimensione.

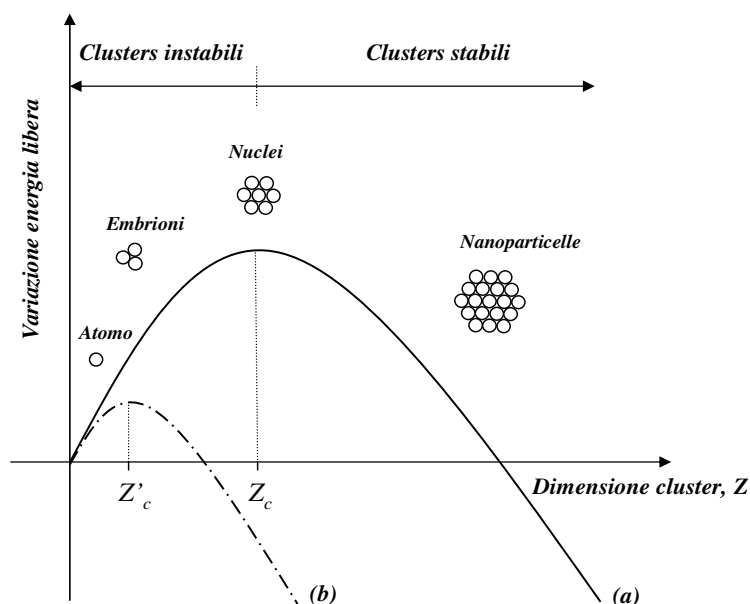


figura 2.1.1 – variazione del  $\Delta G$  in funzione di  $z$

## 2.2 Sintesi dei mercapturi metallici

La sintesi del mercaptide metallico si basa sulla reazione di precipitazione in ambiente alcolico. Si prepara una soluzione in acetonitrile o alcool etilico del metallo di transizione (preferibilmente acetato, ma anche nitrato, cloruro, ecc.); ad essa si aggiunge, successivamente, goccia a goccia (per evitare che il tiolo in eccesso possa inglobare il mercaptide metallico) con una buretta la soluzione alcolica del mercaptano; i mercaptani utilizzati nella sintesi dei mercapturi sono a lunga catena idrocarburica, per evitare l'espansione del materiale durante il processo di termolisi.

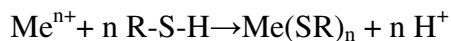
Tale reazione in fase eterogenea viene condotta a temperatura ambiente e sotto agitazione mediante piastra magnetica.

In genere dall'ambiente di reazione il mercaptide metallico si separa in forma di precipitato colorato.

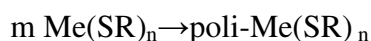
**Dissoluzione del sale:**



**Precipitazione del mercaptide:**



A causa della presenza di orbitali vacanti sull'atomo metallico (d ed f) e di coppie elettroniche solitarie sugli atomi di zolfo, il mercaptide metallico forma spesso strutture polimeriche:



in cui lo zolfo è a ponte tra due atomi metallici.

I vantaggi dell'uso di precursori mercaptidici sono:

- **Compatibilità con i tecnopolimeri**

I mercaptidi, sono composti solfo-organici la cui struttura è costituita da un atomo metallico legato ad uno o più atomi di zolfo ciascuno portante un gruppo arilico o alchilico  $\text{Me}_x(\text{SR})_x$ . I mercaptidi di metalli di transizione sono composti idrofobi, quindi molto solubili in solventi organici apolari. La natura idrofoba è da attribuirsi al legame covalente eteropolare Me - S, la separazione di carica è di piccola entità, sia per la scarsa elettronegatività dell'atomo di zolfo che per la modesta elettropositività del metallo di transizione, mentre il resto della molecola risulta apolare per la presenza dei residui idrocarburici legati allo zolfo.

Ciò rende questi composti assolutamente compatibili con i polimeri (che sono in genere apolari) con cui formano sistemi omogenei.

- **Bassa temperatura di decomposizione**

Tali composti solfororganici sono sufficientemente stabili a temperatura ambiente da poter essere conservati per lunghi periodi senza particolari precauzioni. In un range di

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

temperature non troppo elevate (tra i 150 e 200°C), la decomposizione si compie in accordo con il seguente schema:



oppure



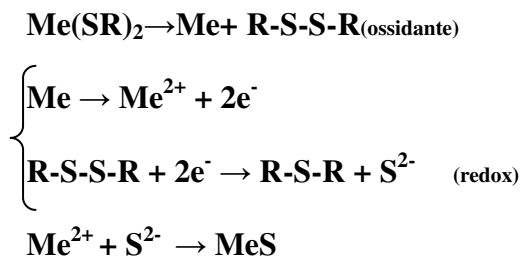
Il particolare meccanismo coinvolto nella reazione di decomposizione termica del mercaptide metallico e la soglia termica necessaria per l'inizio del processo dipendono dalla natura dei gruppi idrocarburici presenti nel composto e dalla loro dimensione. In particolare il trattamento termico è causa della scissione omolitica dei legami metallo-zolfo determinando la formazione del metallo nel caso di mercaptidi di metalli nobili e solfuro metallico nel caso di mercaptidi di metalli di transizione. (vedi tabella 2.2.1).

Molecole	$D_{298}^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
Ag-Ag	160,3±3,4
Ag-S	217,1
C – S	714,1±1,2
Pb-Pb	86,6±0,8
Pb – S	346,0±1,7
Au – Au	226,2±0,5
Au – S	418±25
Pd – Pd	100±15
Cu-S	276
Co-S	331

*Tabella 2.2.1 - Energia di legame di molecole biatomiche*

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

La termolisi del mercaptide, nel primo caso, porta alla generazione di atomi metallici e quindi al termine del processo si potrà notare la formazione di cluster atomici di metallo nella matrice polimerica. Si osserverà la generazione di molecole di solfuro metallico e di conseguenza il nanocomposito prodotto includerà cluster molecolari di solfuro metallico allorquando si verificheranno le seguenti condizioni:



- **Natura polimerica**

Alcuni mercaptidi sono stati utilizzati come additivi per polimeri (per esempio il mercaptide di antimonio, è stato utilizzato come stabilizzante termico).

### ***2.2.1 Sintesi mercaptide di piombo***

Per la sintesi del mercaptide di piombo sono stati utilizzati perclorato di piombo triidrato ( $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98,0%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99+%).

I reagenti furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

Il perclorato di piombo triidrato ( $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,200gr) è stato disciolto in una piccola quantità di alcool etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Aldrich, 98,0%) (10ml) mediante trattamento con ultrasuoni, al fine di migliorarne la solubilità.

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

La soluzione alcolica di dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ), (0,2440gr) è stata ottenuta allo stesso modo sciogliendo questo in una certa quantità di alcool etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (10ml).

Le due soluzioni venivano mescolate a temperatura ambiente. Il prodotto è stato separato per filtrazione alla pompa; la separazione condotta mediante ultra – filtrazione si è rivelata poco efficiente per l'intasamento del filtro, pertanto si è provveduto a filtrare la soluzione mediante filtri di carta (Whatmann, Ashless, circles 70 mm  $\varnothing$ ) per filtrazione lenta; il precipitato è poi stato fatto asciugare sotto cappa per consentire la completa evaporazione dell'acetone.

### ***2.2.2 Sintesi del mercaptide d'argento***

Dodecantiolato d'argento è stato prodotto utilizzando nitrato d'argento ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ , Aldrich, 99+%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99,+ %).

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

Il nitrato d'argento ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  (0,235gr) è stato disciolto in una piccola quantità di acetonitrile (Aldrich, 98,0%) (10ml). Il dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ), (0,185gr) è stato disciolto in una certa quantità di acetone(10 ml).

Le due soluzioni venivano mescolate a temperatura ambiente. Il precipitato bianco di tiolato d'argento veniva separato per filtrazione alla pompa lavando con acetone. Il precipitato è poi stato fatto asciugare sotto cappa per la completa rimozione dell'acetone.

### ***2.2.3 Sintesi del mercaptide di palladio***

Del nitrato di palladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , Aldrich, 99,+%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99,+ %). sono stati utilizzati per la preparazione del mercaptide di palladio.

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

La soluzione di dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_{11}\text{SH})$ , (0,6gr) è stata ottenuta sciogliendo il dodecantiolo in una certa quantità di eptano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ , Aldrich, 99,+) (20 ml); alla soluzione è stato aggiunto del nitrato di palladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0,307gr) e sottoposto ad agitazione magnetica a temperatura ambiente.

Il precipitato di colore arancione è stato separato per centrifugazione, lavato più volte con eptano o acetone, disciolto in cloroformio caldo ( $50^\circ\text{C}$ ) e riprecipitato per aggiunta di eptano.

Il prodotto è stato separato nuovamente per filtrazione alla pompa da vuoto lavando con acetone e, successivamente fatto asciugare sotto cappa.

### ***2.2.4 Sintesi del mercaptide d'oro***

Per la sintesi del mercaptide sono stati utilizzati acido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 99,9 +%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99+ %).

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

Acido tetra cloro-aurico  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 99,9 +%) (0,3 g) è stato disciolto in una piccola quantità di alcool etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Aldrich, 98,0%) (10ml).

Le due soluzioni venivano mescolate a temperatura ambiente; il precipitato giallo di tiolato è stato separato per filtrazione alla pompa lavando con acetone; il precipitato è poi stato fatto asciugare sotto cappa.

### ***2.2.5 Sintesi del mercaptide di cobalto***

Per la sintesi del mercaptide metallico sono stati utilizzati acetato di cobalto  $\text{Co}(\text{COOCCH}_3)_2$  (Aldrich 99,9 +%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99+%).



## 2 Sintesi e preparazioni dei film

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

Si è preparata una soluzione d'acetato di cobalto in alcool etilico sotto agitazione e in ambiente termico controllato (temperatura di 80°C), in ogni caso inferiore alla temperatura d'ebollizione dell'alcool etilico; ad essa si aggiunge, successivamente, goccia a goccia con una buretta la soluzione alcolica del mercaptano; successivamente il precipitato viene fatto decantare e raffreddare.

Il precipitato rosa di tiolato è stato separato per filtrazione alla pompa lavando con acetone ed in seguito è stato fatto asciugare sotto cappa.

### ***2.2.6 Sintesi del mercaptide di nickel***

Dodecil mercaptano è stato sciolto in etanolo, a tale soluzione è stato aggiunto dell'idrossido di sodio (NaOH) formando, così, del tiolato sodico, che si presenta sottoforma di schiuma.

In seguito è stato estratto etanolo mediante l'utilizzo di un evaporatore rotante (Rotovapor Buchi R-200).

La soluzione di tiolato sodico è stata aggiunta ad una di acqua distillata in cui è stato disciolto il sale di nickel; il precipitato che deriva da tale reazione si presenta di colore marrone-nero. Di seguito tale precipitato viene fatto asciugare sotto cappa.

### ***2.2.7 Sintesi del mercaptide di rame***

Per la sintesi del mercaptide sono stati utilizzati acetato di rame e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99+ %).

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

L'acetato (Aldrich 99,9 +%) (0,3 g) è stato disciolto in una piccola quantità di alcool etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Aldrich, 98,0%) (10ml).

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

Le due soluzioni venivano mescolate a temperatura ambiente; il precipitato verde di tiolato è stato separato per filtrazione alla pompa lavando con acetone; successivamente la polvere di mercaptide è stata fatta asciugare sotto cappa.

### ***2.2.8 Sintesi del mercaptide di cadmio e zinco***

Per la sintesi del mercaptide metallico sono stati utilizzati i sali di cadmio e di zinco (Aldrich 99,9 +%) e dodecantiolo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ , Aldrich, 99+%).

I reagenti non furono sottoposti a trattamenti di purificazione.

Si è preparata una soluzione del sale in alcool etilico sotto agitazione e in ambiente termico controllato (temperatura di  $80^\circ\text{C}$ ), in ogni caso inferiore alla temperatura d'ebollizione dell'alcool etilico; ad essa si aggiunge, successivamente, goccia a goccia con una buretta la soluzione alcolica del mercaptano; successivamente il precipitato viene fatto decantare e raffreddare.

Il precipitato tiolato è stato separato per filtrazione alla pompa lavando con acetone ed in seguito è stato fatto asciugare sotto cappa.

### ***2.3 Preparazione del film precursore***

Per la preparazione del film nanocomposito si è provveduto a disciogliere il polistirene ( $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$   $M_w = 230000$ ,  $M_n = 140000$ ,  $T_g = 94^\circ$ ) in cloroformio, a questa soluzione veniva aggiunta quella del mercaptide metallico preventivamente disciolto pure in cloroformio. Successivamente, la soluzione ottenuta è stata sottoposta a ultrasuoni per garantirne una migliore omogeneità.

Dopo il trattamento con ultrasuoni, la soluzione è stata versata in una capsula di Petri (vedi figura 2.3.1) e fatta lentamente asciugare sotto cappa per evitare la formazione di bolle d'aria.



***figura 2.3.1 – Capsula di Petri***

Infine si è provveduto alla completa rimozione del solvente utilizzando una campana da vuoto (figura 2.3.2) per un tempo di 6 ore.

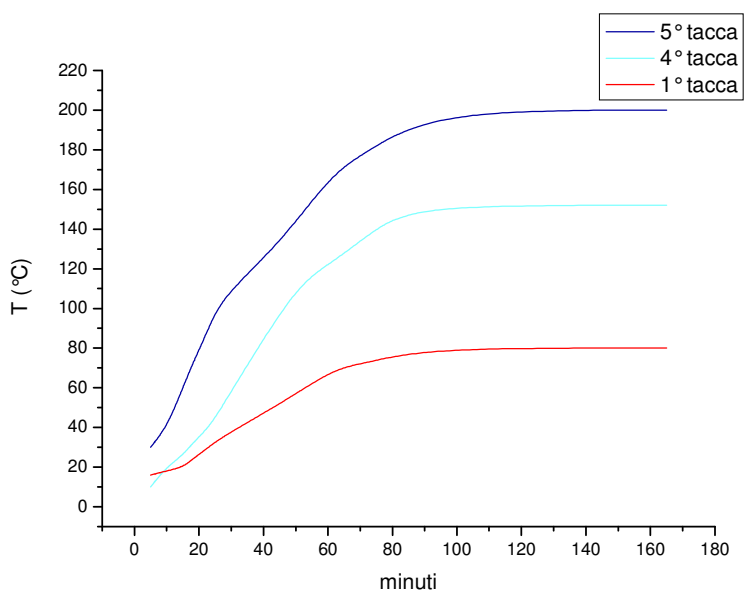
Terminato il processo d'essiccazione, i film si presentavano in genere trasparenti e con il colore tipico del mercaptide metallico utilizzato.



*figura 2.3.2 – Campana da vuoto*

### ***2.4 Termolisi di precursori del nanocomposito***

Per il processo di termolisi del precursore si è utilizzato sia un bagno a sabbia che una semplice piastra riscaldante rivestita con alluminio. Quando il processo di termolisi del precursore organometallico era condotto in un bagno a sabbia si faceva uso di una piastra con supporto ceramico a 5 livelli di potenza per evitare dispersioni di calore; come bagno veniva utilizzato un cristallizzatore di vetro riempito di sabbia. La temperatura del bagno nel punto esatto in cui veniva collocato il campione era letto con un termometro digitale, a regime la temperatura impostata in genere risultava di circa 180° C (per la calibrazione del sistema usato si è fatto riferimento alla curva di figura 2.4.1).



***figura 2.4.1 – Taratura dello strumento***

## 2 Sintesi e preparazioni dei film

Per evitare che il film, rammollendo, venisse contaminato dalla sabbia circostante veniva avvolto in un foglio di alluminio e collocato orizzontalmente al fine di essere esposto ad un unico valore di temperatura. Quando il trattamento termico era condotto con piastra riscaldante, il precursore organometallico veniva sottoposto a cicli di riscaldamento al fine di realizzare la temperatura desiderata. Tale tecnica presentava il vantaggio di una rapidità d'esecuzione e riduzione dei gradienti di temperatura. La temperatura della piastra è stata letta con un termometro laser IR e risultava intorno ai 160°C.

Successivamente al processo di termolisi, il film precursore si presentava di colore scuro figura 2.4.2, il che faceva presupporre la presenza di inclusioni metalliche nella matrice polimerica; tale tesi è stata avvalorata dalle successive prove di caratterizzazione (TEM, XRD, UV-Visibile). In particolare i film di polistirene con inclusioni d'argento, preparati in laboratorio, inizialmente di colore bruno, sottoposti ad una dilatazione termica hanno presentato un comportamento termocromico divenendo di colore giallo, tipico del plasmone dell'argento, come si può osservare dai campioni rappresentati nella figura 2.4.3.



*figura 2.4.2 – film di precursore dopo trattamento termico*

## 2 Sintesi e preparazioni dei film



*figura 2.4.3 – film d'argento comportamento termocromico*

## ***Capitolo 3***

### ***3 Risultati e Discussioni***

#### ***3.1. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)***

La caratterizzazione morfologica e topologica dei film prodotti è stata effettuata con l'ausilio di un microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Il metodo d'indagine risulta particolarmente efficace in quanto regioni completamente opache al fascio elettronico, i cristalli metallici, sono dispersi in una matrice perfettamente trasparente, il polimero. Pertanto informazioni sulla struttura interna dei nanocompositi quale forma, dimensione e distribuzione granulometrica della carica, nonché eventuali fenomeni di aggregazione e natura dell'interfaccia sono ottenibili con grande dettaglio.

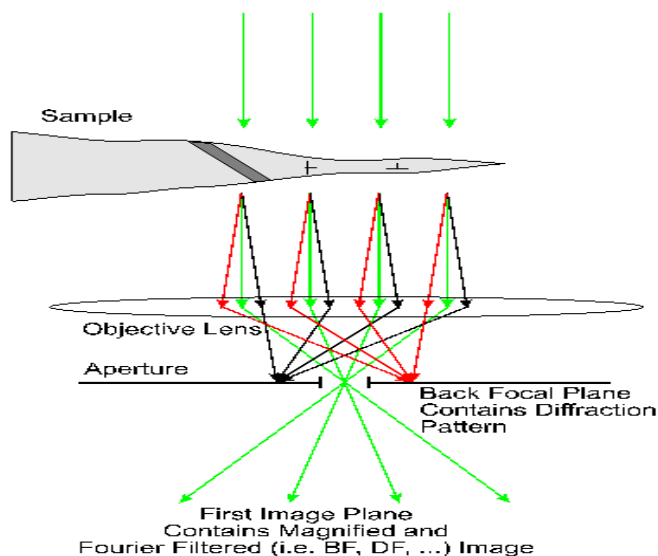
La Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) permette di ottenere, da un campione di piccolo spessore (minore di 0.1 micron), immagini d'elevata risoluzione (circa 3Å) prodotte da elettroni ad alta energia (100 KeV) trasmessi su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica figura 3.1.1. Tali elettroni incidenti, altamente energetici, interagiscono con gli atomi del campione producendo una radiazione caratteristica, le particelle risultanti forniscono informazioni sulla caratterizzazione del materiale.

L'informazione è ottenuta dagli elettroni trasmessi, sia deviati sia non deviati, dagli elettroni secondari e retrodiffusi, e dai fotoni emessi.

Gli svantaggi di questa tecnica sono principalmente:

- I problemi nell'interpretazione d'immagini bidimensionali di campioni in realtà tridimensionali.
- Le piccolissime dimensioni del campione, il che significa che solo un numero finito di nanoparticelle possono essere esaminati e contati, che non sono rappresentativi del campione nel suo complesso.



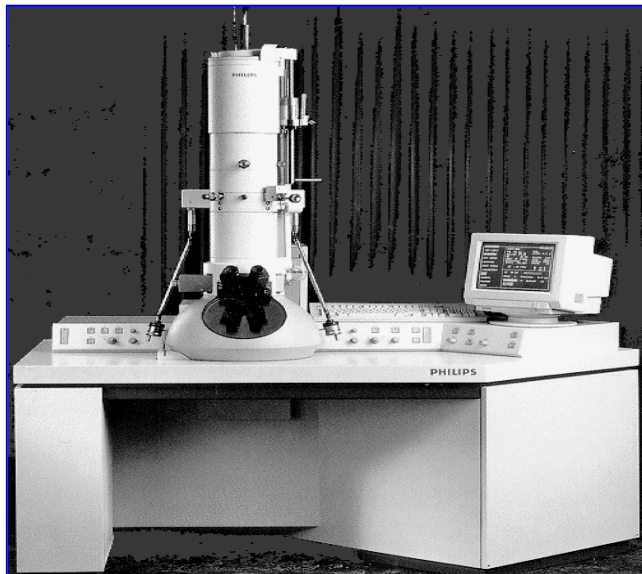


*figura 3.1.1*

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il TEM EM Philips 208 S, mostrato in figura. 3.1.2.

In particolare il film nanocomposito prodotto (dimensioni maggiori di 0.1 micron) viene disciolto in cloroformio e una goccia di tale soluzione è posta su un retino di rame che supporta una sottile membrana di celloidina. Quando il film è secco si provvede al loro rivestimento con un film di carbone amorfo utilizzando un metallizzatore Edwards E 306 (vedi figura. 3.1.3.). La grafitizzazione ha il fine di ridurre il contrasto tra le fasi e rinforzare la membrana di celloidina che potrebbe rompersi, quando è sottoposta al fascio d'elettroni (100 KV).

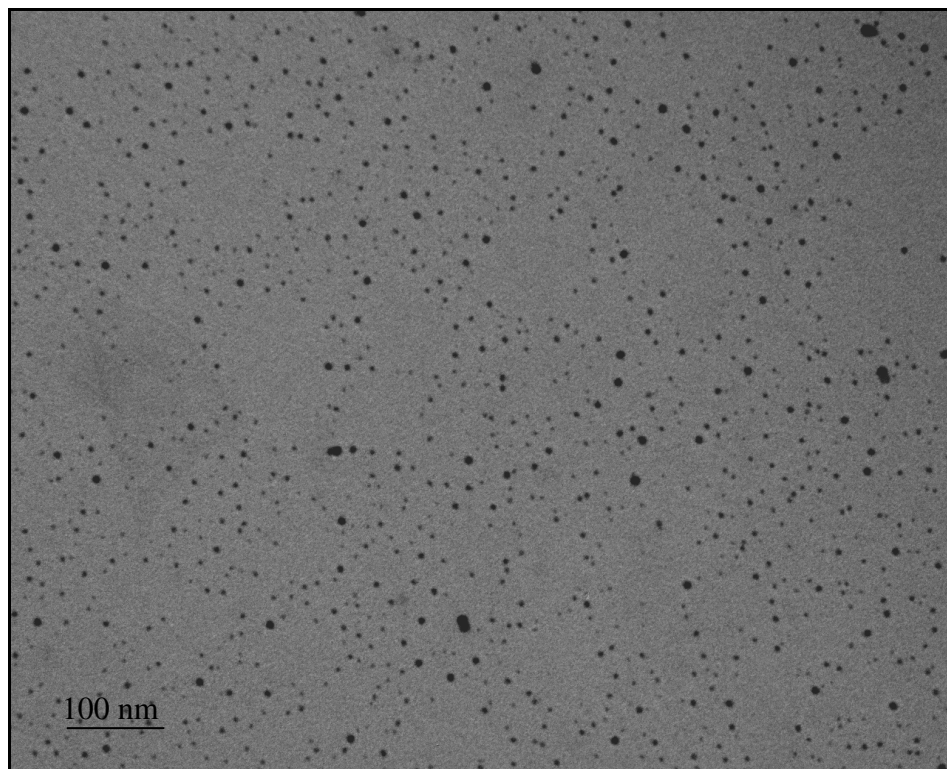
Le micrografie TEM sono state digitalizzate ed elaborate mediante il Software d'analisi dell'immagine Sigma Scan Pro (SSP), al fine di ricavare automaticamente informazioni quantitative sul sistema (parametri della distribuzione granulometrica delle nanoparticelle metalliche).



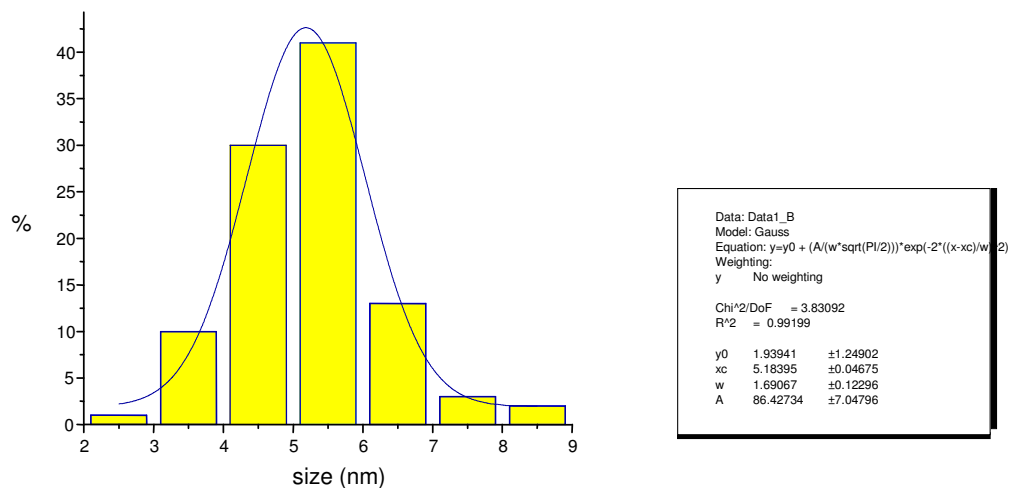
*figura 3.1.2. - Microscopio a trasmissione elettronica TEM EM  
Philip208 S*



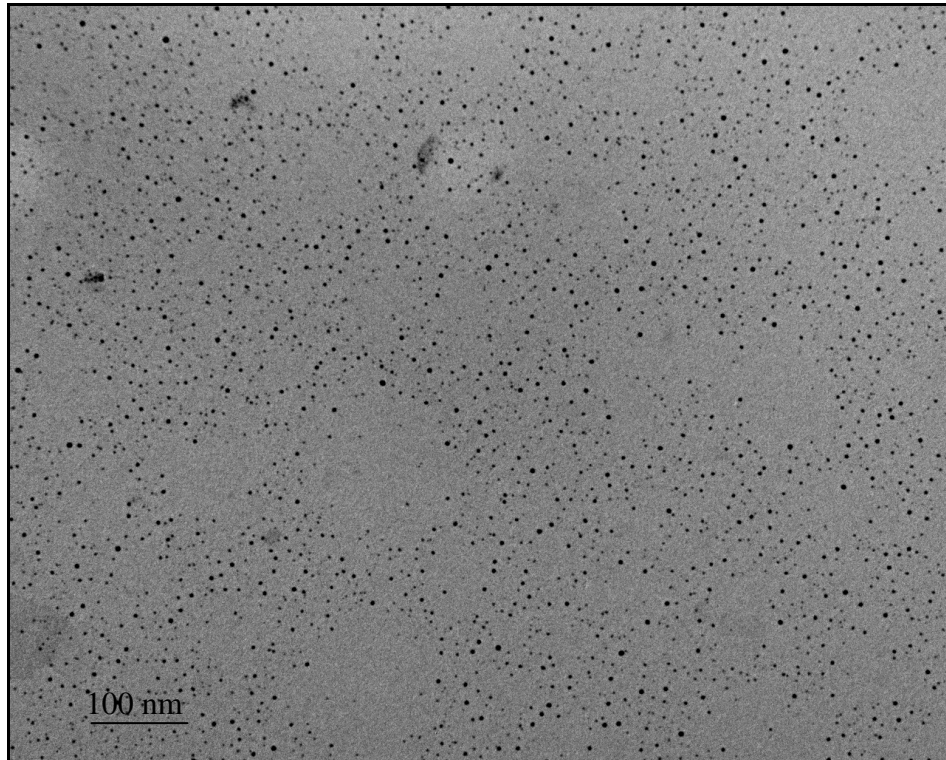
*figura 3.1.3 - Metallizzatore Edwards E 306*



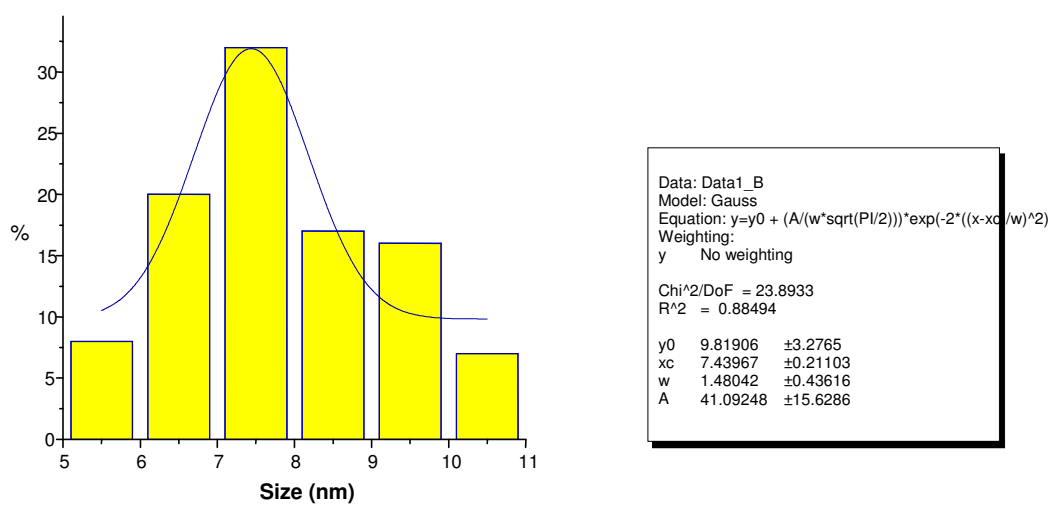
*figura 3.1.4 - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (100000 X)*



*figura 3.1.5 - Istogramma della dimensione delle particelle di piombo*



*figura 3.1.6 - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25° C per 8 settimane) (40000 X)*

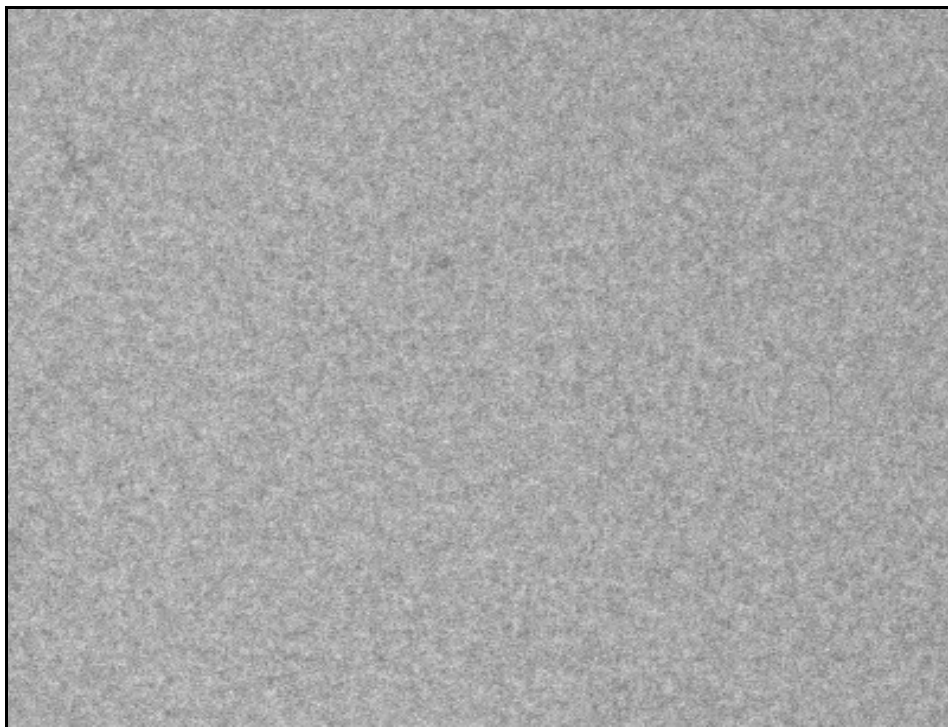


*figura 3.1.7 - Istogramma della dimensione delle particelle di piombo*

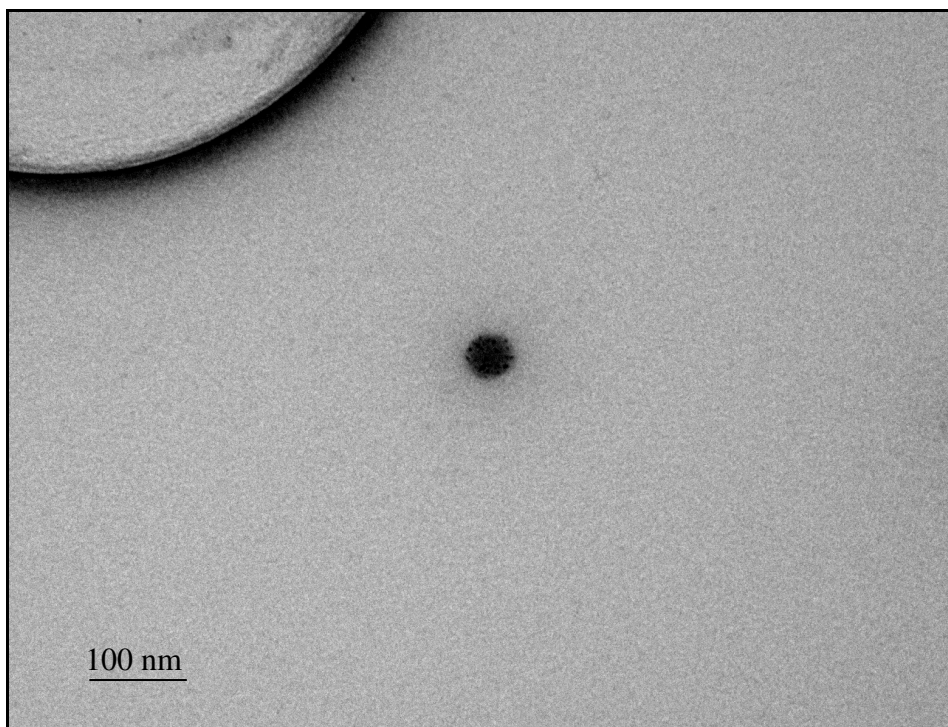
### 3 Risultati e Discussioni

In figura 3.1.4 è rappresentata un'immagine TEM (ingrandimento 100000X) di un film di polistirene con inclusioni metalliche di piombo invecchiato a temperatura ambiente per 8 settimane. L'immagine evidenzia una distribuzione uniforme delle nanoparticelle nella matrice (assenza di aggregati). Le particelle risultano inoltre, nanometriche, monodisperse e di geometria regolare (sferoidale). In particolare, dalla figura 3.1.5. si osserva una distribuzione granulometrica normale (Gaussiana) centrata intorno ad un valore medio di 5.5 nm con una deviazione standard di 1,69067. La completa assenza d'aggregati può spiegarsi considerando che il campione non è stato sottoposto a trattamento termico e quindi la velocità di diffusione delle nanoparticelle all'interno della matrice di polistirene è tanto lenta da non consentire la formazione di agglomerati. Le figure 3.1.6. e 3.1.7. riportano immagini TEM e relativo istogramma di ulteriori campioni di nanocomposito Pb/PS non sottoposto a trattamento termico. Come si vede le particelle sono ancora uniformemente distribuite nella matrice e di forma pseudo sferica. L'analisi statistica mostra una distribuzione granulometrica normale centrata intorno ad un valore medio di 7.5 nm con una deviazione standard di 1.48042. Al fine di stabilire o meno la presenza d'eventuali impurezze (residui di sintesi) nel materiale polistirenico, è stata effettuata anche un'analisi microscopica del solo polimero. Come si vede in figura 3.1.8, il materiale si presenta perfettamente trasparente anche ad elevato ingrandimento.

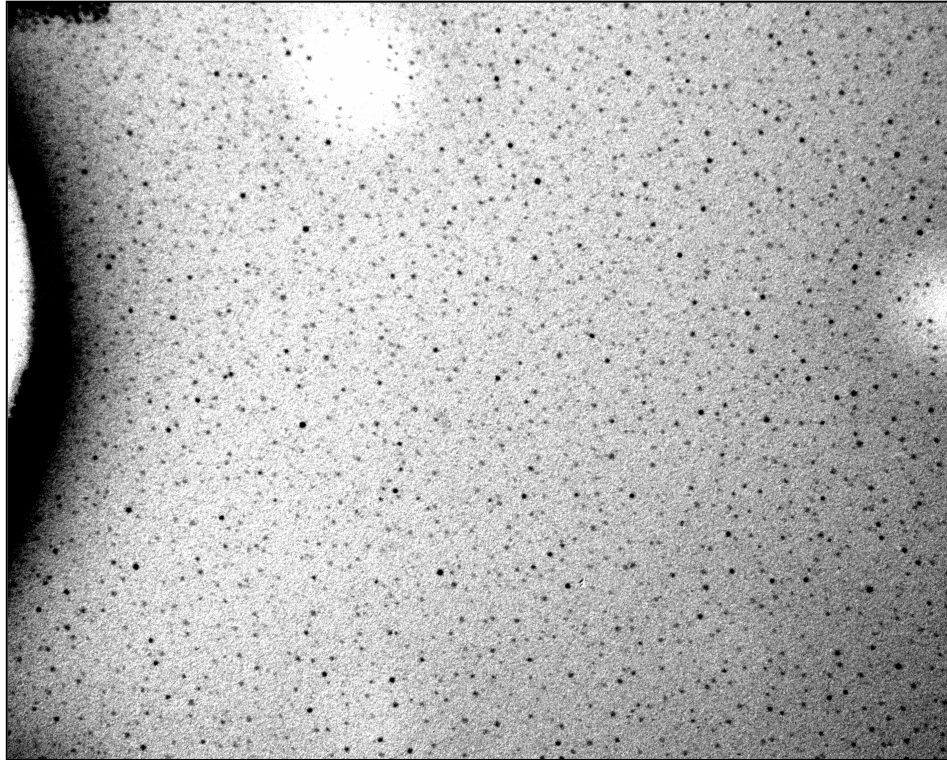




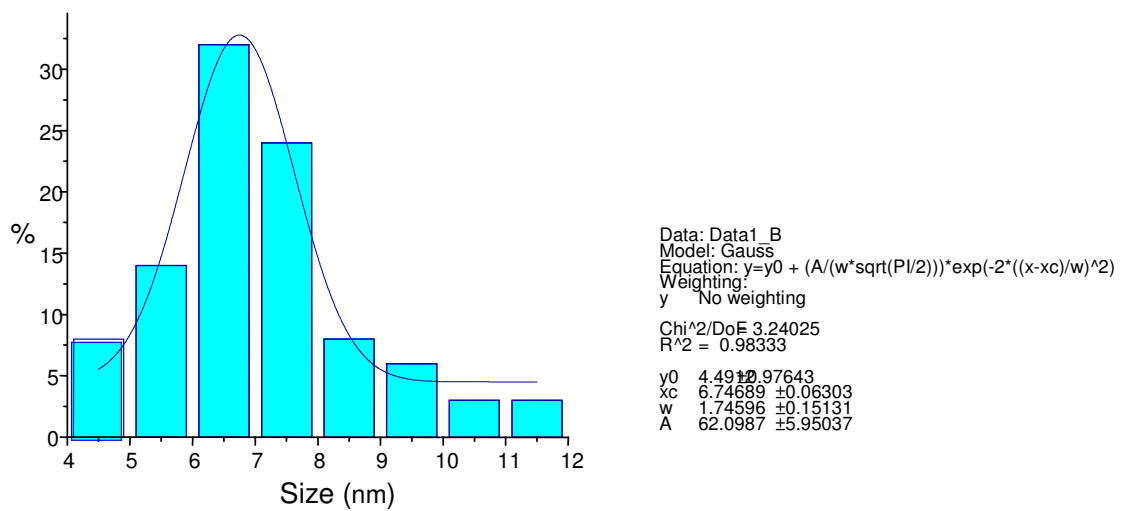
*figura 3.1.8. - Immagine TEM di una matrice di polistirene (100000X)*



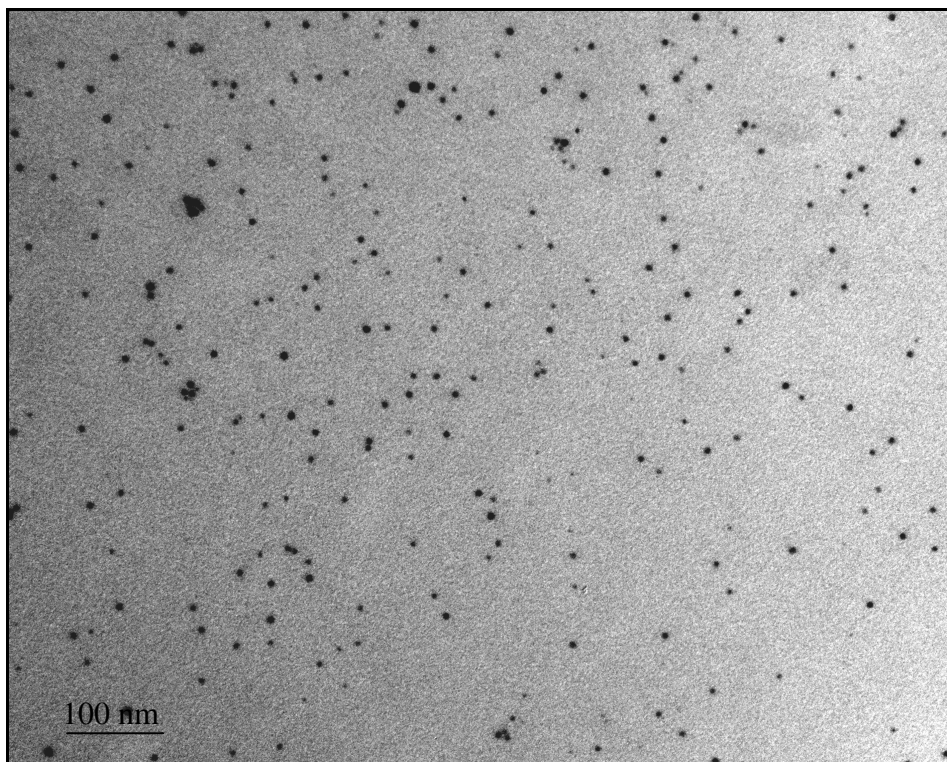
*figura 3.1.9. - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse  
in una matrice di polistirene (campione non invecchiato)(80000X)*



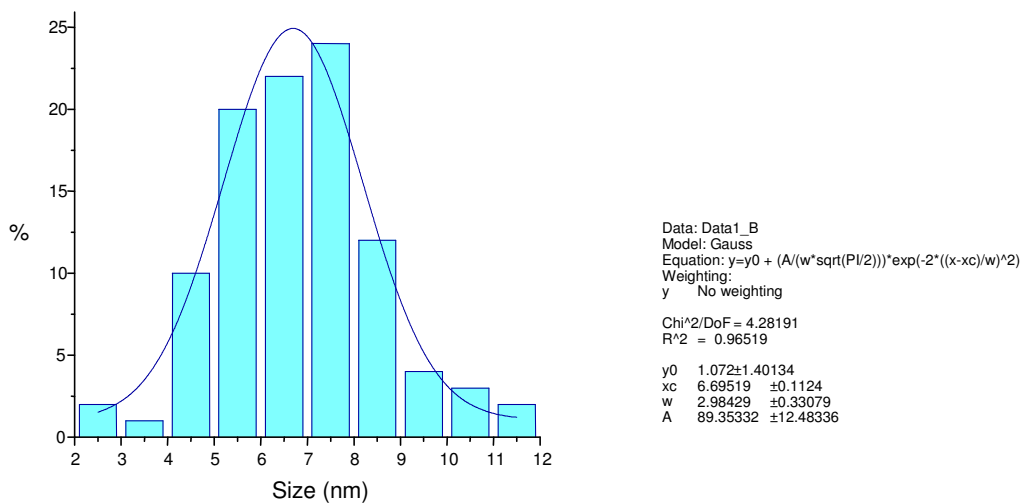
*figura 3.1.10. - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (80000X)*



*figura 3.1.11 - Istogramma della dimensione delle particelle di argento*

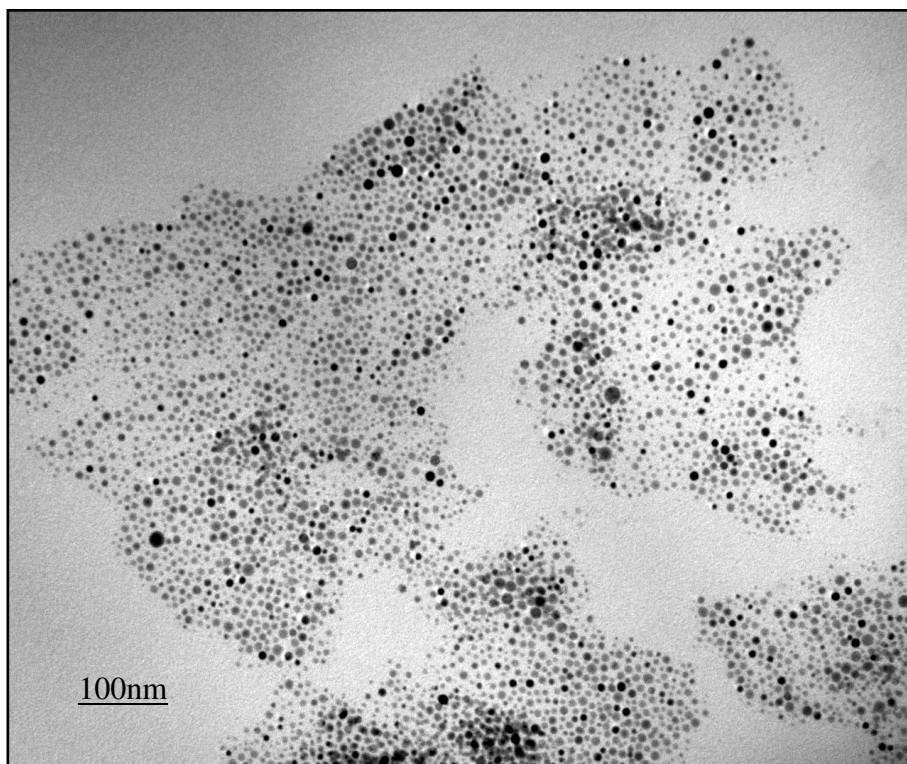


*figura 3.1.12 - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato per 8 settimane) (80000X)*

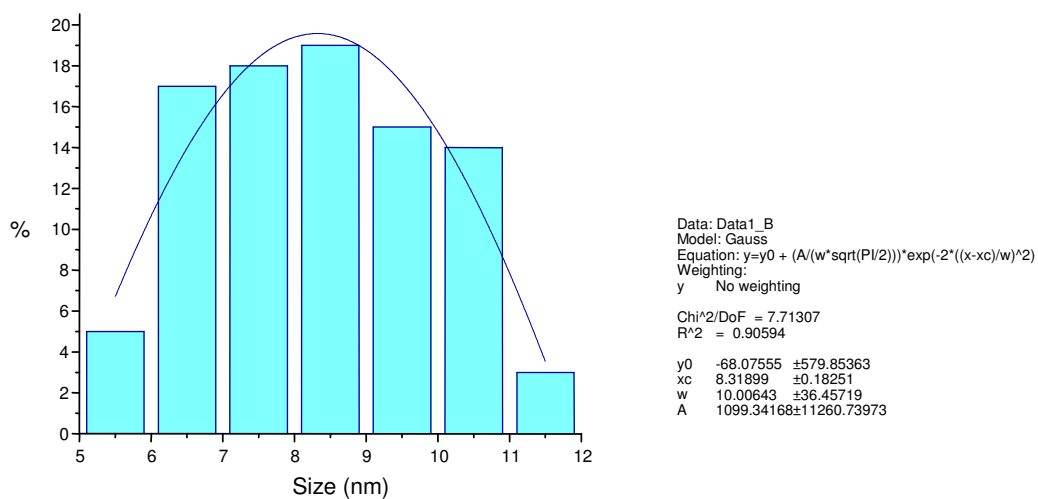


*Figura 3.1.13. - Istogramma della dimensione delle particelle di argento*

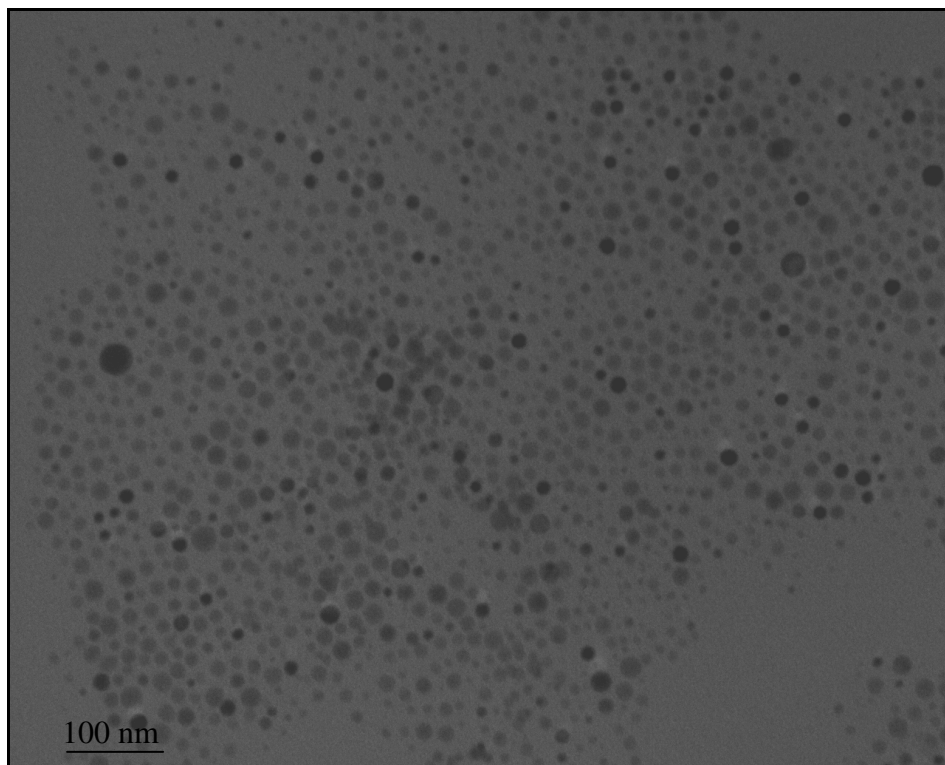




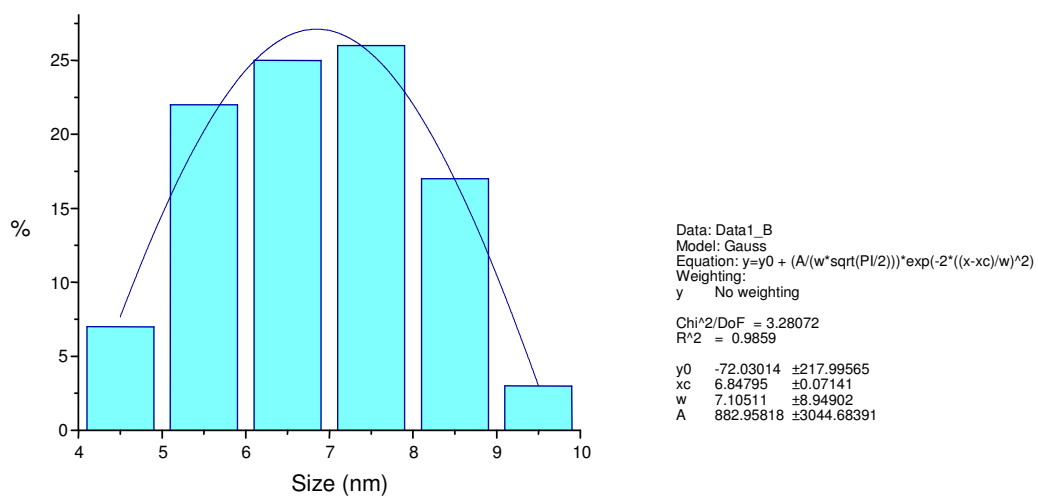
*Figura 3.1.14. - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (trattato termicamente a 150° C per 5 min)(80000X)*



*figura 3.1.15. - Istogramma della dimensione delle particelle d'argento*



**Figura 3.1.16. - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 150°C per 5 Minuti) (100000X)**



**figura 3.1.17. - Istogramma della dimensione delle particelle d'argento**

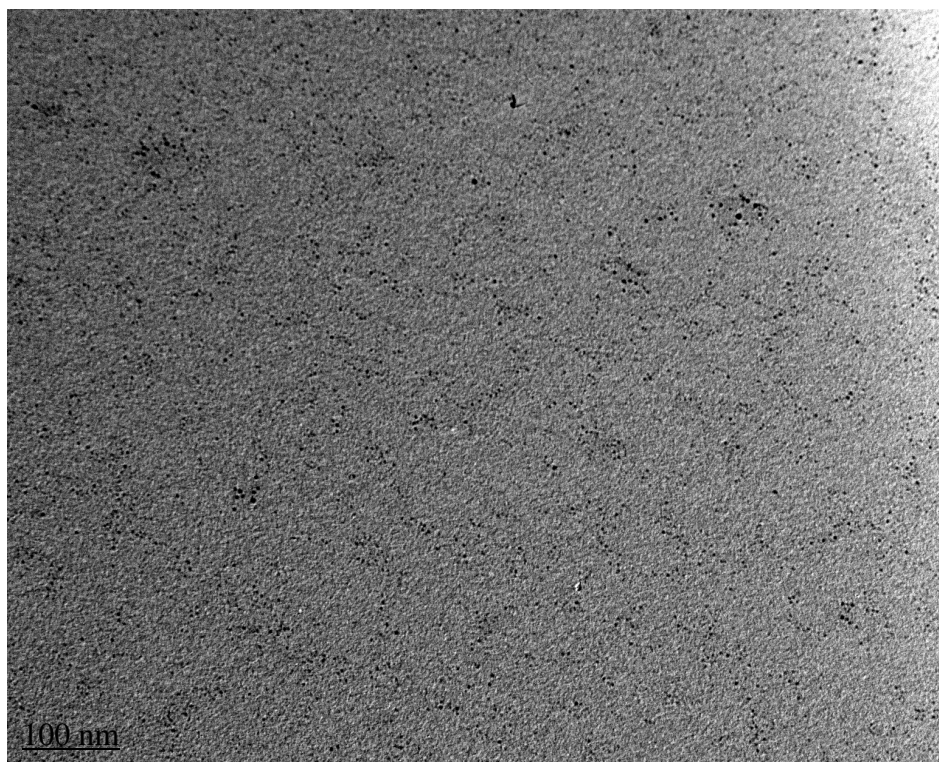
### 3 Risultati e Discussioni

L'analisi morfologica e topologica eseguita su un campione di argento non invecchiato e non sottoposto a trattamento termico, (vedi figura 3.1.9) mostra come il campione non presenti nanoparticelle di metallo, in accordo con i fatti sperimentali, in cui la presenza di nanoparticelle metalliche sono possibili o per invecchiamento o per trattamento termico del film. Eventuali tracce di residuo minimo sono da attribuirsi al nitrato d'argento non reagito.

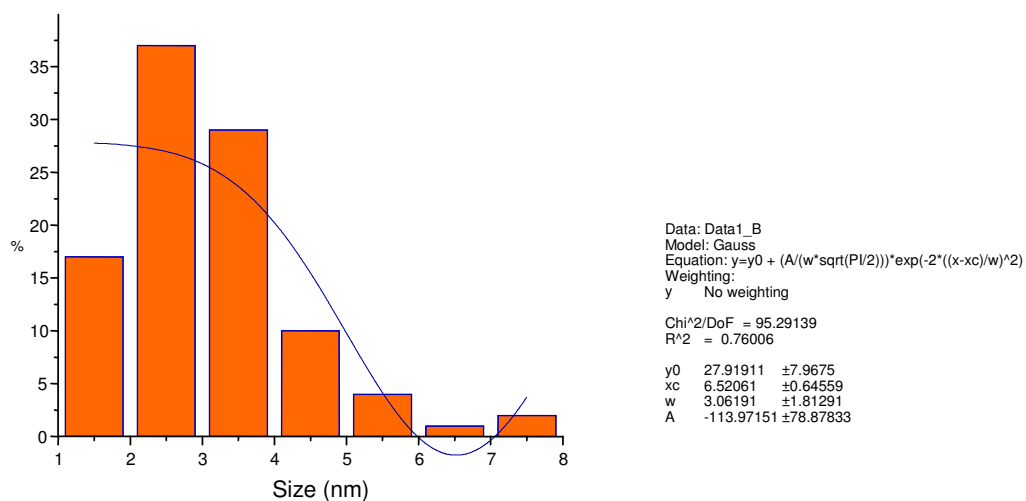
Le figure 3.1.10 e 3.1.12, sopra riportate riguardano campioni di argento invecchiati a temperatura ambiente per 8 settimane; si nota una distribuzione uniforme delle nanoparticelle che presentano forma pseudo sferica.

La dimensione delle inclusioni metalliche d'argento, determinata tramite il programma "Sigma scan professional"(SSp), risulta di 7 nm con una deviazione standard di 1,746.

Nelle figure 3.1.14 e 3.1.16 sono riportate le immagini TEM di campioni sottoposti a trattamento termico (150°C, 5 minuti). Si può osservare una distribuzione delle dimensioni più slargate e che le particelle sono organizzate in aggregati planari ma separate ed uniformemente distribuite nell'aggregato. In particolare, numero e dimensione media delle particelle dipendono dalla quantità di precursore e dalle condizioni di processo (temperatura, durata del trattamento).

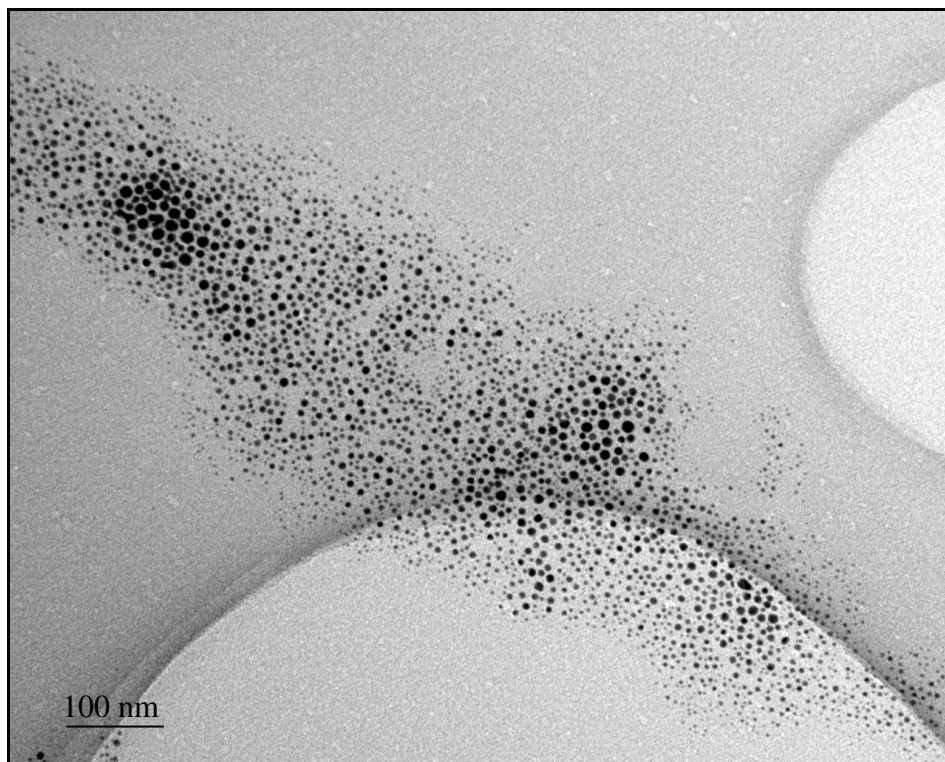


*figura 3.1.18 - Immagine TEM di nanoparticelle di palladio  
disperse in una matrice di polistirene (campione trattato  
termicamente a 150° C per 5 minuti)(100000X)*

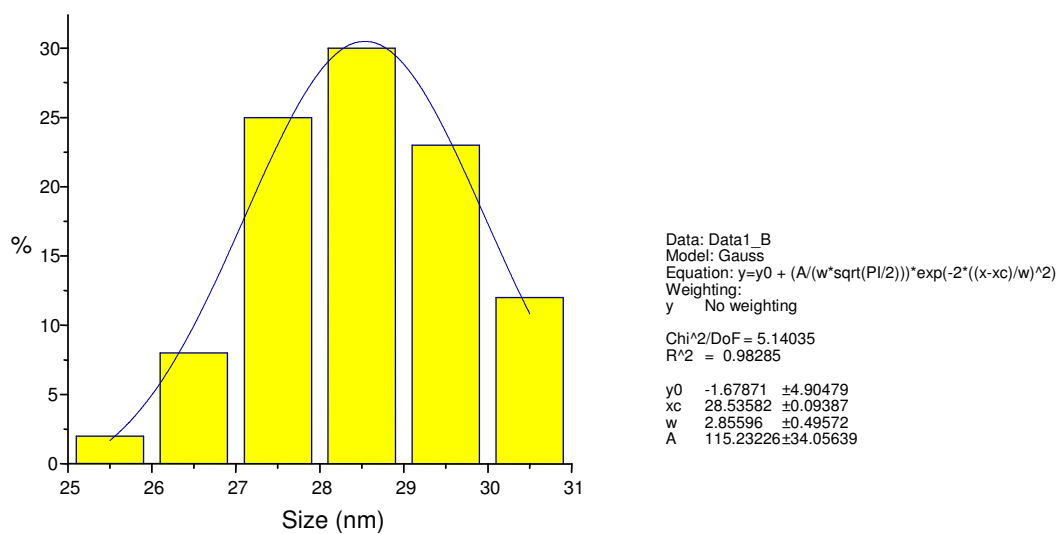


*figura 3.1.19 - Istogramma della dimensione delle particelle di palladio*





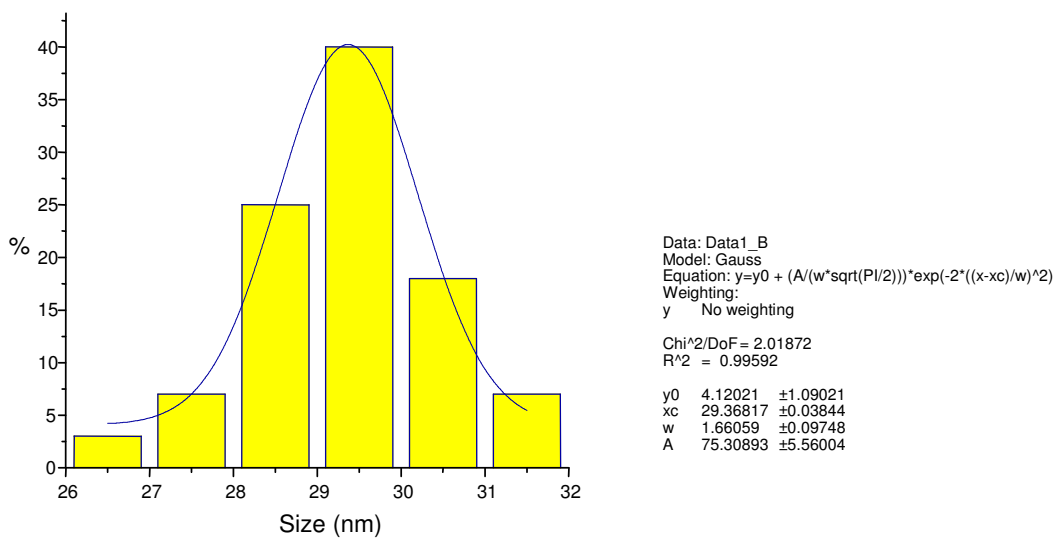
*figura 3.1.20 - Immagine TEM di nanoparticelle d'oro disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 150° C per 5 Minuti ) (40000X)*



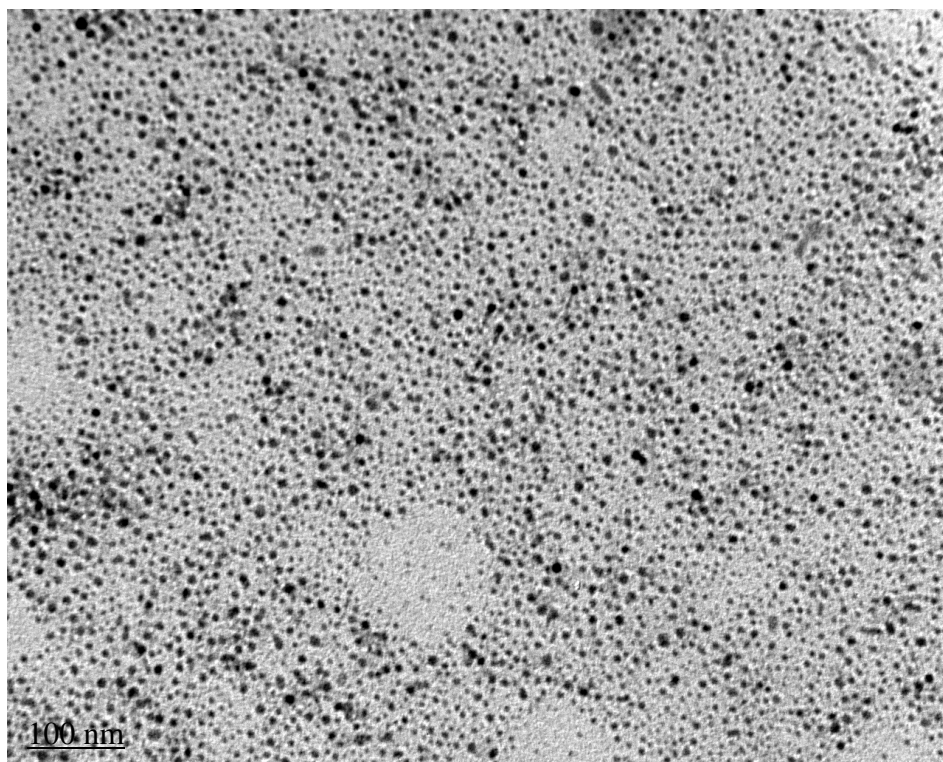
*figura 3.1.21 - Istogramma della dimensione delle particelle di oro*



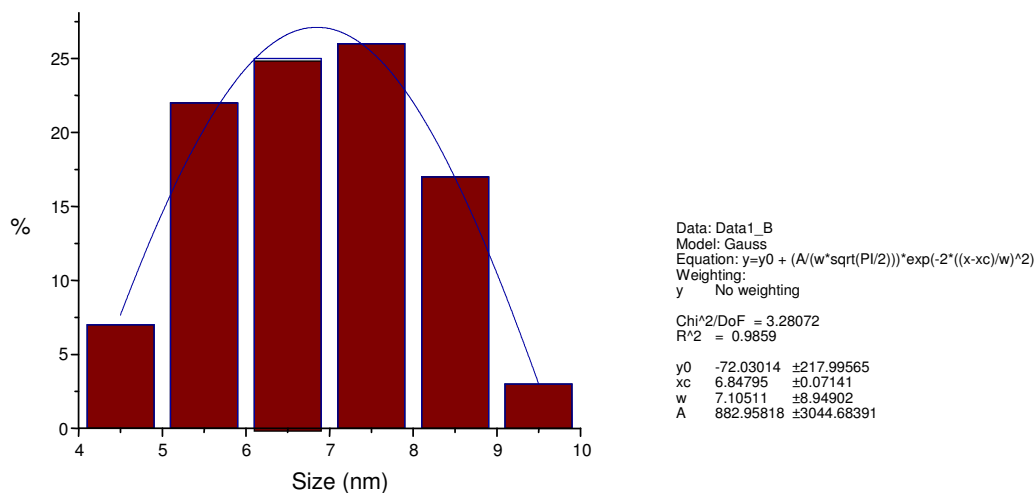
*figura 3.1.22 - Immagine TEM di nanoparticelle d'oro disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 150° C per 5 Minuti ) (100000X)*



*figura 3.1.23 - Istogramma della dimensione delle particelle di oro*



*figura 3.1.24 - Immagine TEM di nanoparticelle di nickel disperse  
in una matrice di polistirene (campione trattato  
termicamente per 5 minuti a 200°C*



**figura 3.1.25 - Istogramma della dimensione delle particelle di nickel**

La figura 3.1.18. mostra, un campione di palladio sottoposto a trattamento termico (150° C, per 5 minuti). Si può osservare una distribuzione delle nanoparticelle più slargate. Le nanoparticelle metalliche di palladio sono disperse uniformemente nella matrice polimerica e la loro microstruttura si mostra di forma pseudo-sferica .

L'analisi statistica condotta sul campione di palladio mostra una distribuzione granulometrica di 2,5 nm con una deviazione standard di 3,06191.

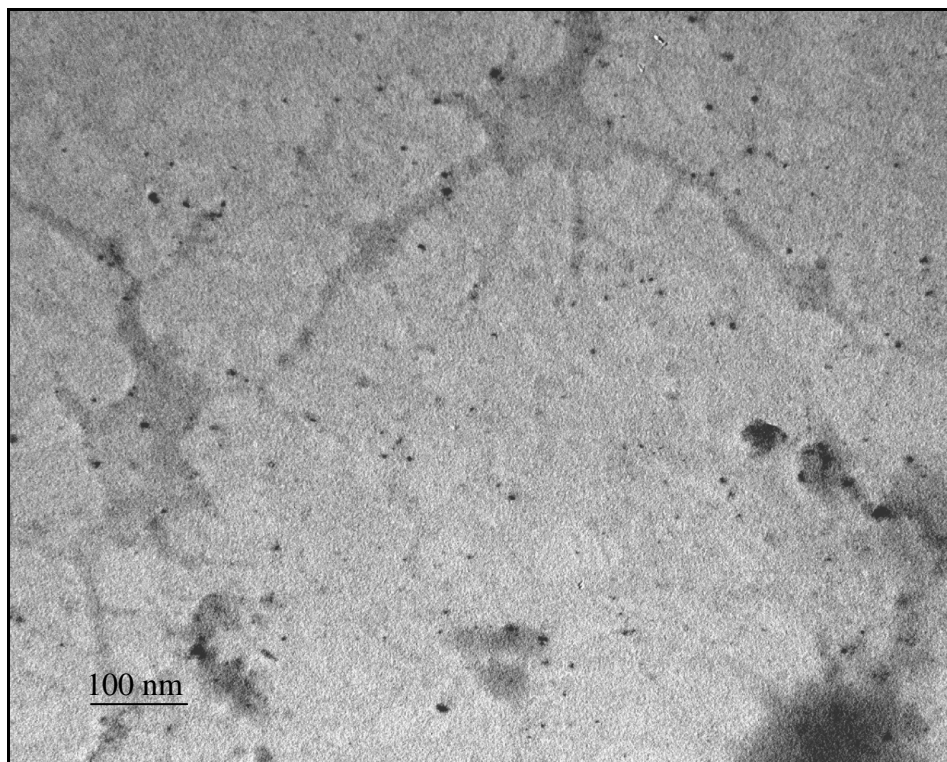
Le figure 3.1.20 e 3.1.22 sopra riportate rappresentano le immagini TEM di un film di polistirene con inclusioni d'oro sottoposto a trattamento termico a temperatura di 150° C per 5 minuti. L'immagine TEM mostra la formazione di sovrastrutture di diametro medio di 100-300 nm. Si suppone che la formazione delle sovrastrutture nel nanocomposito sia indotta dalla cristallizzazione delle catene alchiliche assorbite sulla superficie delle particelle di oro.

La figura 3.1.24 rappresenta l' immagine TEM di un film di polistirene in cui sono disperse nanoparticelle di nickel trattato termicamente ad una temperatura di 200°C per 5

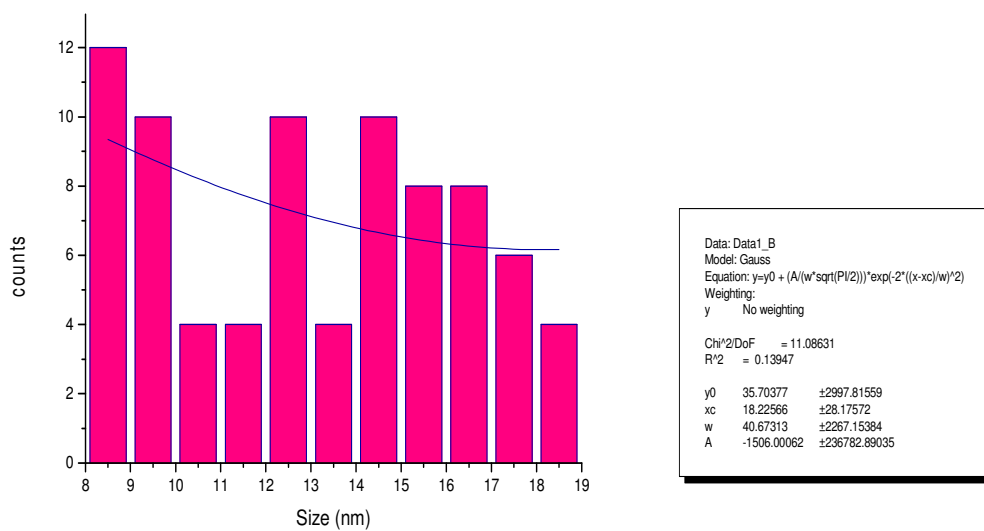


### 3 Risultati e Discussioni

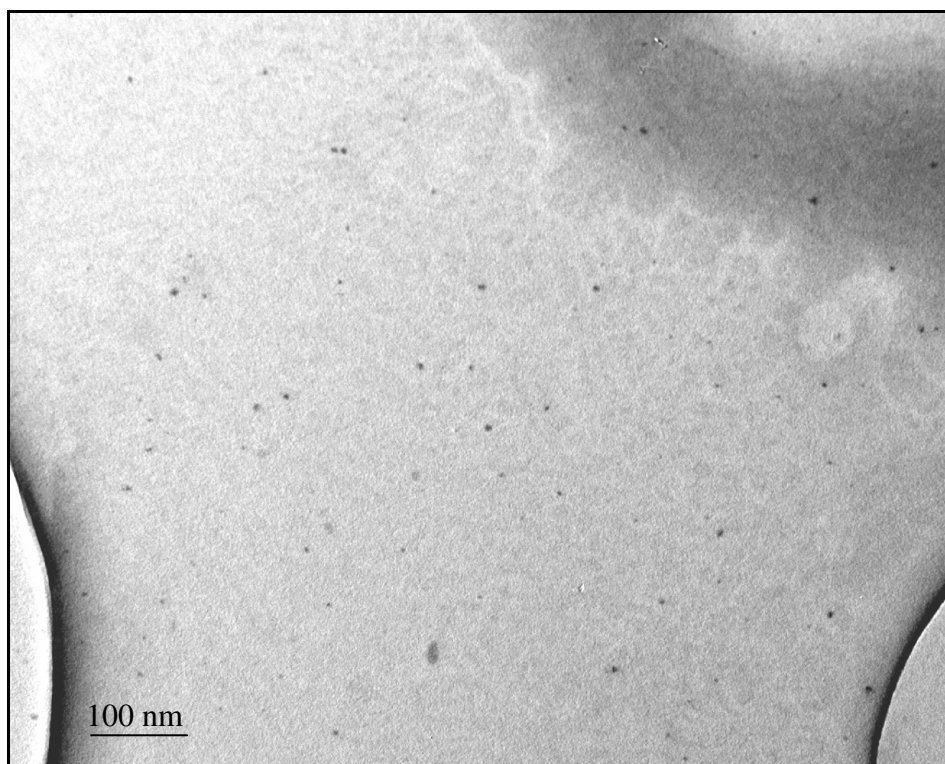
minuti. L'immagine mostra la formazione di particelle di nickel di forma pseudo-sferica, disperse uniformemente all'interno della matrice di polistirene; le loro dimensioni variano tra i 4 ed i 10 nm con un valore medio centrato sui 7 nm.



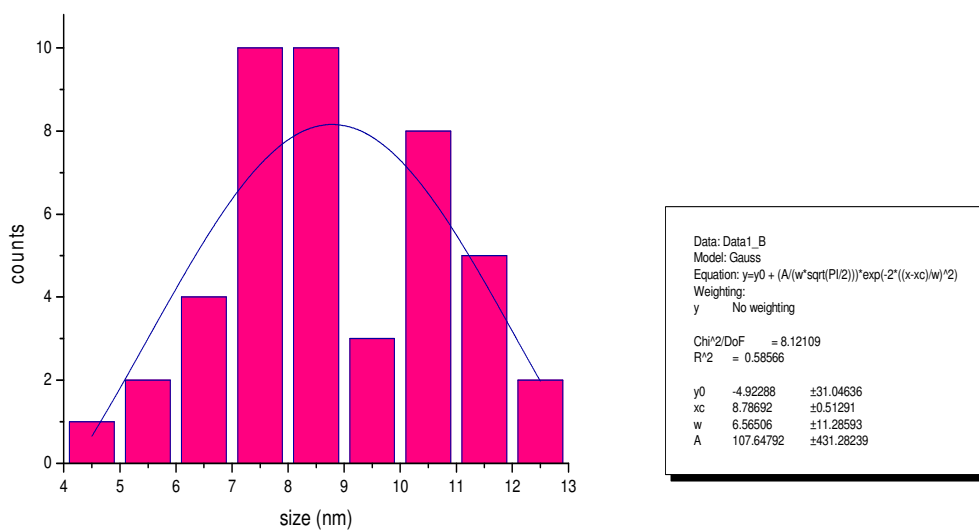
*figura 3.1.26 - Immagine TEM di nanoparticelle di cobalto  
disperse in una matrice di polistirene (campione  
trattato termicamente a 160° C per 5 Minuti )  
(40000X)*



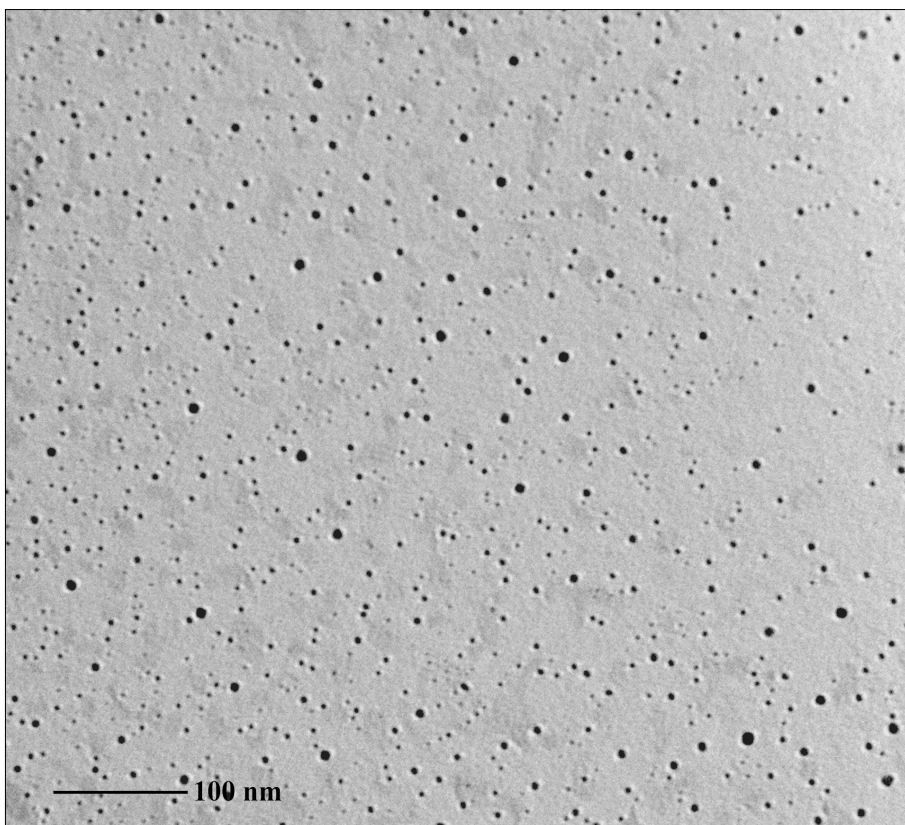
*figura 3.1.27 - Istogramma della dimensione delle particelle di cobalto*



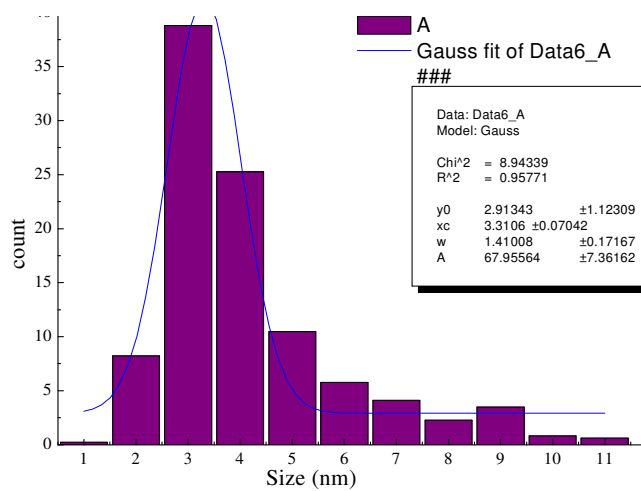
*figura 3.1.28 - Immagine TEM di nanoparticelle di cobalto disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 160° C per 5 Minuti) (40000X)*



*figura 3.1.29 - Istogramma della dimensione delle particelle di cobalto*



*figura 3.1.30- Immagine TEM di nanoparticelle di cobalto disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 180° C per 5 Minuti) (40000X)*



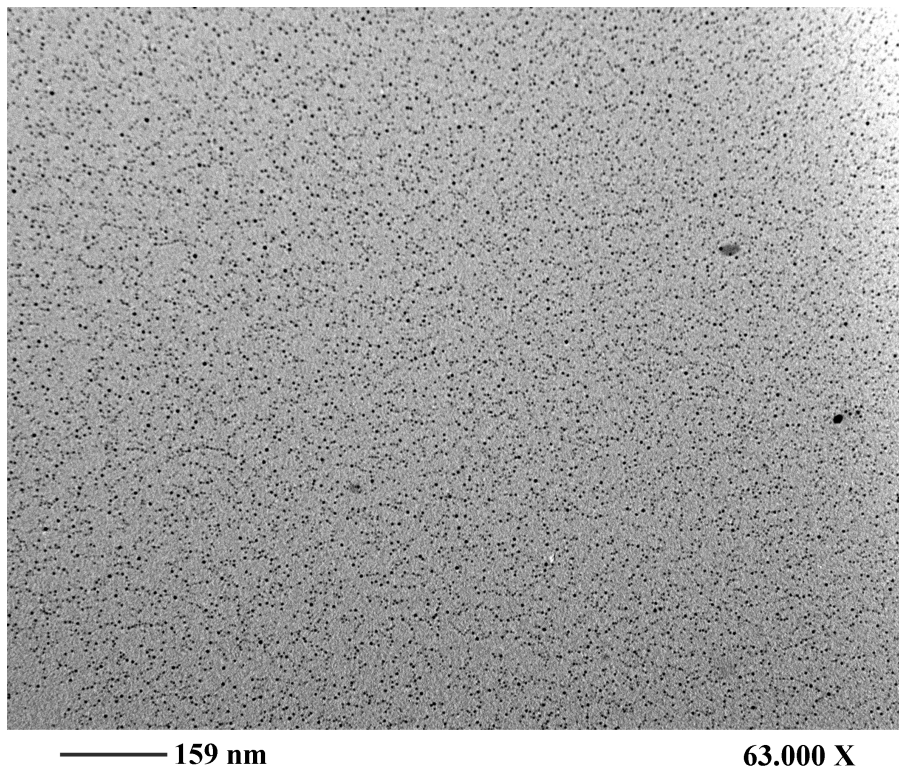
*figura 3.1.31 - Istogramma della dimensione delle particelle di cobalto*

### 3 Risultati e Discussioni

Nelle figure 3.1.26 e 3.1.28 sono riportate le immagini TEM di campioni di cobalto sottoposti a trattamento termico (160° C, 5 minuti). Si può osservare una distribuzione delle dimensioni polidispersa e bimodale, con 2 due fenomeni di nucleazione. In particolare l'istogramma di figura 3.1.27 mostra, una distribuzione granulometrica polidispersa con deviazione standard molto alta. L'istogramma di figura 3.1.29 mostra ancora una distribuzione granulometrica polidispersa con dimensione media delle particelle di forma pseudo sferica intorno a 8,5 nm; con una deviazione standard di 6,95.

Nelle figure 3.1.30 è riportata l'immagine TEM di un campione di cobalto sottoposto a trattamento termico (180° C, 5 minuti). L'immagine mostra la formazione di particelle di cobalto di forma pseudo-sferica, disperse uniformemente all'interno della matrice di polistirene; la loro dimensione media è di 3,3nm come si può dedurre dall'istogramma di figura 3.1.31.





*Figura 3.1.32 Immagine TEM di nanoparticelle di solfuro di rame disperse in una matrice di polistirene (campione trattato termicamente a 190°C per 5 min)(63000X)*

La micrografia TEM 3.1.32 mostra la formazione di particelle di solfuro di rame di forma pseudo-sferica, disperse uniformemente all'interno di una matrice di polistirene; la loro dimensione media è di 3 nm come si può dedurre da calcoli effettuati mediante il software analizzatore Sigma Scan Pro.

### ***3.2 Studio diffrattometrico (XRD)***

I metodi di diffrazione di raggi X da polveri microcristalline furono inizialmente impiegati quale strumento d'indagine strutturale; appare, invece, immediata una loro applicazione come metodo di riconoscimento qualitativo di materiali cristallini d'origine diversa, consentendo la caratterizzazione di metalli e non solo (rocce, terreni, leghe metalliche, ceramiche, plastiche, coloranti, ecc.).

I metodi sperimentali hanno seguito questa evoluzione, fornendo geometrie strumentali sempre meno complesse e permettendo di acquisire patterns ad alta risoluzione, caratterizzati da migliori rapporti segnale/rumore. Contemporaneamente, la raccolta di numerosi spettri di qualità elevata ha permesso l'elaborazione di banche dati che hanno agevolato l'analisi qualitativa.

Uno spettro di diffrazione di raggi X da polveri consente l'acquisizione di almeno tre informazioni:

- la posizione angolare dei picchi, dipendente dai parametri di cella e dall'allineamento strumentale;
- l'intensità dei picchi, influenzata dal contenuto dell'unità asimmetrica e della distribuzione statistica del particolato;
- il profilo dei picchi, connesso alla geometria ed all'allineamento strumentali nonché alle dimensioni ed alla tensione dei cristalliti.

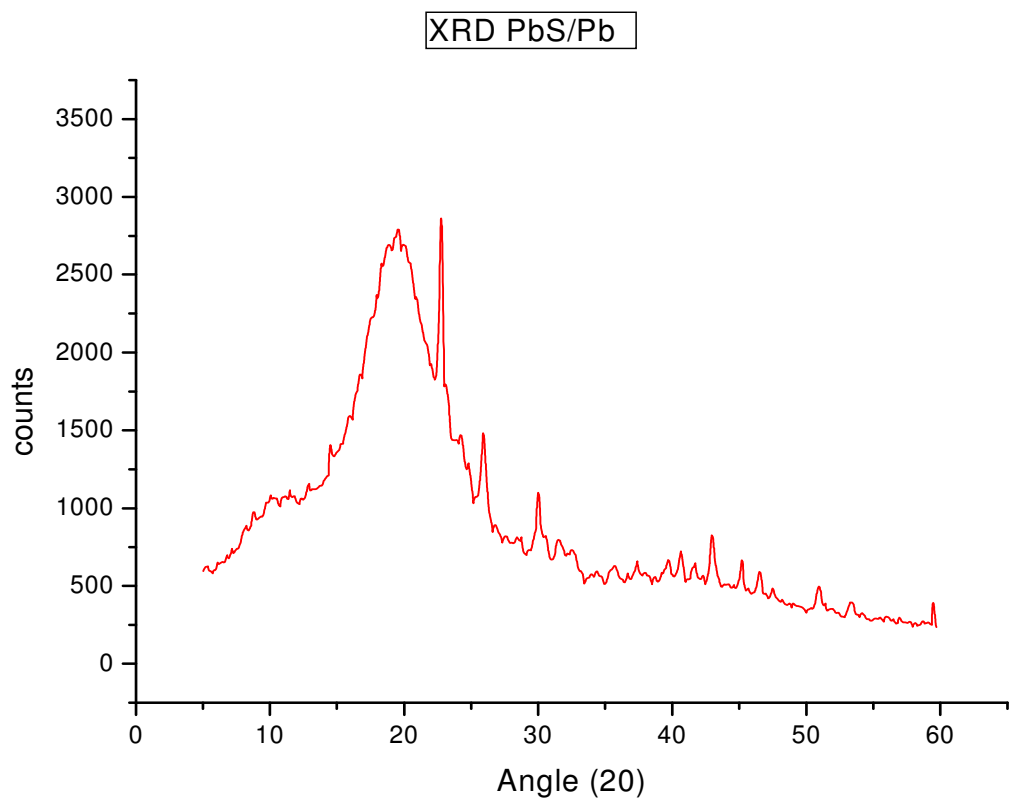
Ogni picco dello spettro è la traccia di un nodo del reticolo cristallino a cui è possibile associare una terna d'indici di Miller. La bontà della traccia è strettamente connessa alla qualità del campionamento delle orientazioni delle cristalliti. Generalmente, non tutte le orientazioni sono rappresentate in modo statisticamente significativo. In questo

### 3 Risultati e Discussioni

caso le intensità dei picchi possono non essere completamente affidabili; questa difficoltà può essere diminuita aumentando il numero di cristalliti.

Lo spettro di diffrazione di un tipico campione di piombo e solfuro di piombo è mostrato in figura 3.2.2.





*figura 3.2.2. – Immagine XRD di una matrice di polistirene con inclusioni metalliche di Pb e PbS*

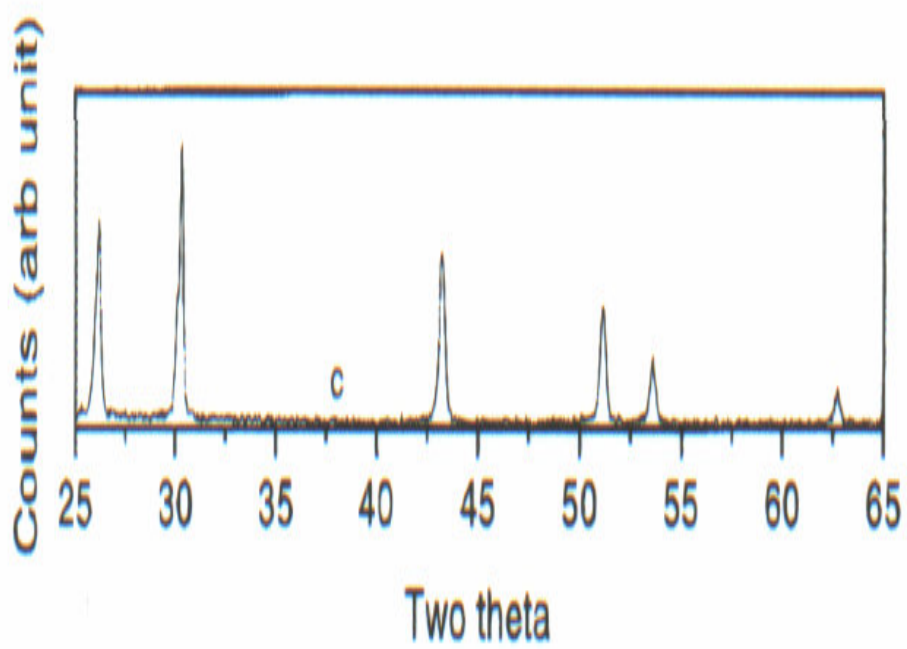
### 3 Risultati e Discussioni

Dal diffrattogramma si osserva che vi sono due differenti tipi di picchi: picchi slargati e di bassa intensità in corrispondenza di  $2\theta=31,5^\circ$ ,  $32,5^\circ$ ,  $42^\circ$ , indice della presenza di nanoparticelle metalliche e picchi più intensi in corrispondenza di  $2\theta=26^\circ$  (111),  $30^\circ$  (200),  $43^\circ$  (220),  $51^\circ$  (311), indice, invece, della presenza di inclusioni di solfuro di piombo; infatti tali valori dell'angolo coincidono con i dati riportati in letteratura figura 3.2.3 (XRD PbS).

Il diffrattogramma di figura 3.2.2 mostra che le nanoparticelle di PbS incluse nella matrice di polistirene hanno un orientazione casuale. L'altro set di picchi più intensi e stretti presenti nel diffrattogramma di figura 3.2.2 sono da attribuire alle regioni cristalline prodotte dall'interdigitazione delle catene di tiolo, inoltre, è possibile osservare la completa decomposizione termica del mercaptide che si comprende dalla totale assenza di riflessi a basso angolo caratteristici della struttura lamellare di tali composti.

La tecnica XRD consente anche la stima approssimata delle dimensioni delle nanoparticelle per applicazione della formula di Deby- Scherrer ad uno dei riflessi contenuti nel diffrattogramma

( generalmente il più intenso) figura 3.2.4.



*figura 3.2.3 – Spettro del PbS*

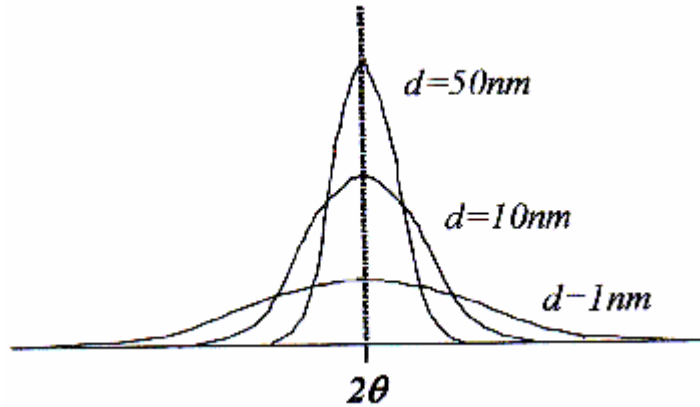


figura 3.2.4. – Picco d'intensità

**Formula di Deby-Scherrer :  $d = k \lambda / (\beta_{1/2} \cos 2\theta)$**

**$K$  = fattore di forma del cristallite medio**

**$\lambda$  = lunghezza d'onda (solitamente  $1,54056 \text{ \AA}$ )**

**$\theta$  = posizione del picco**

La dimensione calcolata mediante XRD corrisponde a quella delle cristalliti e consente di affermare che la polvere è mono o policristallina.

**$d_{XRD} \sim d_{TEM} \Rightarrow$  Cristalli singoli**

**$d_{XRD} \ll d_{TEM} \Rightarrow$  Policristalli**



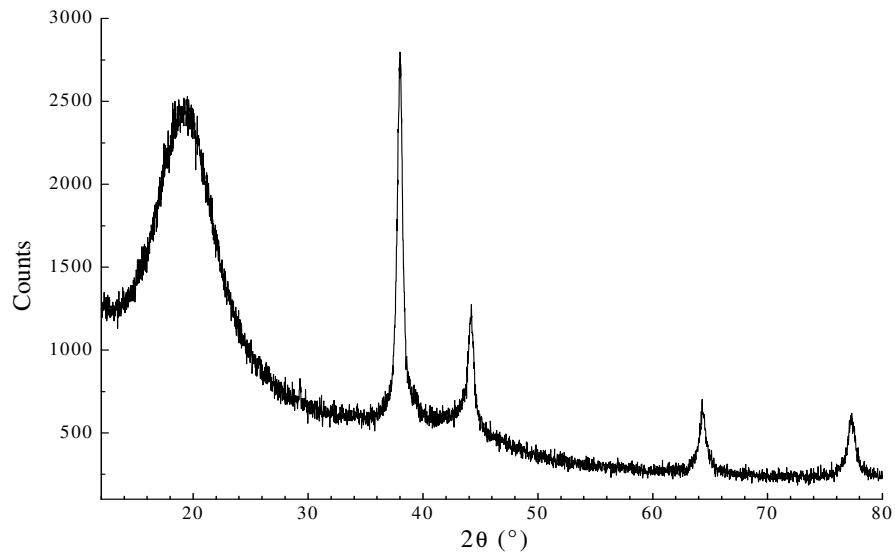
$$n = d_{TEM} / d_{XRD}$$

Piccole differenze fra  $d_{XRD}$  e  $d_{TEM}$  sono attribuibili al fatto che la formula di Scherrer sottostima lievemente la reale dimensione dei cristalli.

### 3 Risultati e Discussioni

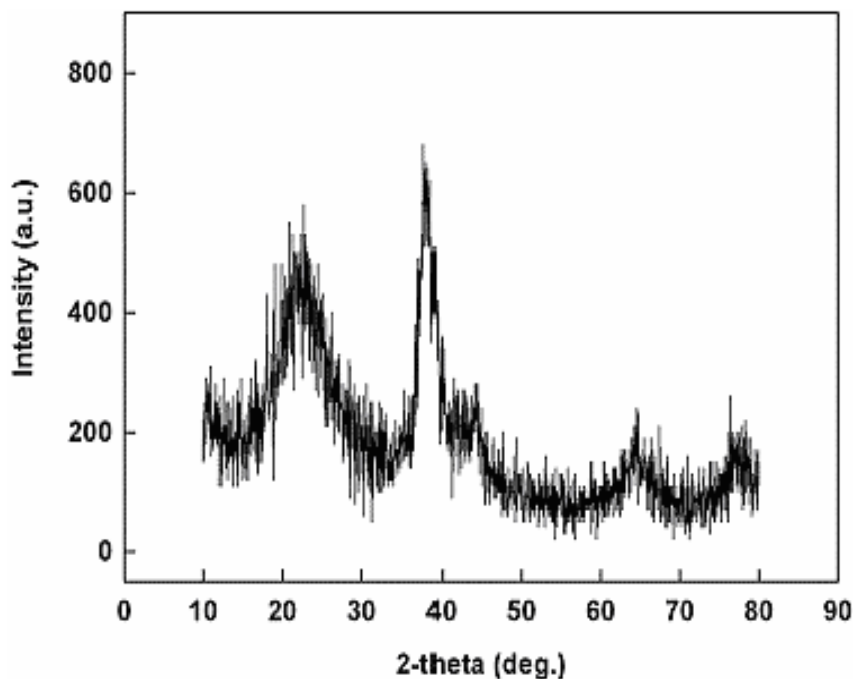
Le stime condotte sulla formula di Scherrer sono in accordo con l'analisi morfologica e topologica effettuata sui campioni di piombo, c'è da dire però che il metodo di determinazione del grado di cristallinità mediante diffrazione è soggetto ad errore per due motivi essenziali:

- la diffrazione continua contiene anche contributi derivanti dalle regioni ordinate e dovuti a difetti reticolari ed alle vibrazioni termiche degli atomi.
- le dimensioni delle cristalliti influiscono sul risultato in modo determinante. In effetti il numero e l'estensione dei piani che diffrangono diminuisce con il ridursi delle dimensioni dei cristalli; ne consegue che i picchi si allargano e possono diventare indistinguibili dalla diffrazione della matrice.



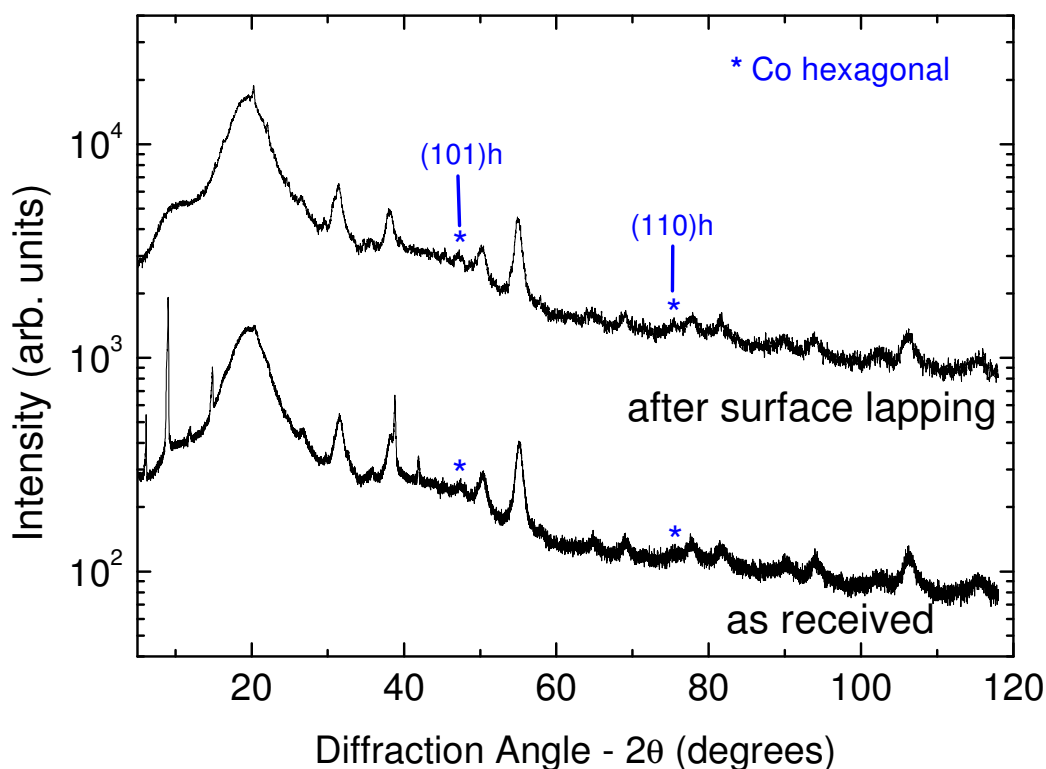
*Figura 3.2.5 - Immagine XRD di una matrice di polistirene con inclusioni metalliche di Ag*

L'immagine riportata in figura 3.2.5 mostra il diffrattogramma di un campione di argento. Si nota che effettivamente sono presenti particelle metalliche di argento poiché i picchi presenti in corrispondenza dei valori di  $2\theta=38^\circ$ (Ag 111),  $44^\circ$ (Ag 200),  $65^\circ$ (Ag 220) e  $77^\circ$ (Ag 311) coincidono con quelli presenti in letteratura come si evince dalla figura 3.2.6.



*figura 3.2.6 - Immagine XRD di polvere nanometrica d'argento*

Successivamente un campione di cobalto di aspetto molto scuro e di consistenza dura è stato misurato al diffrattometro X a polveri). Il campione presentava una patina biancastra in superficie che è stata rimossa tramite lappatura – ed è stato rimisurato (spettro “ after surface lapping”). I diffrattogrammi X (fig. 3.2.7) presentano diversi picchi oltre il polistirene ( $2\theta=20^\circ$ ); due picchi molto deboli corrispondono alla fase esagonale del cobalto [(101) e (110)] che risultano essere anche i picchi più intensi secondo le schede ICDD. Gli altri picchi non sono attribuibili a nessuna altra fase del cobalto (contaminazioni? precursori?). Purtroppo, le intensità molto deboli dei picchi non permettono di effettuare delle analisi numeriche (per esempio: simulazioni dello spettro e determinazione della dimensione).

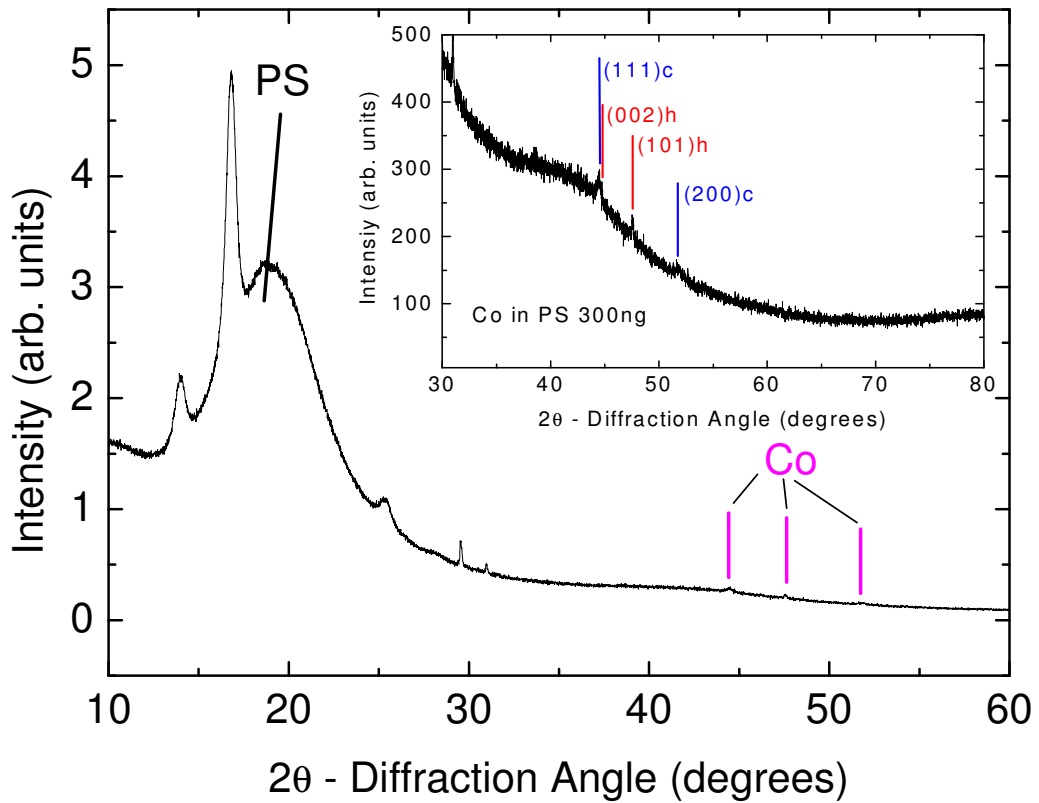


*figura 3.2.7 diffratogramma Co/ PS*

Un ulteriore campione di cobalto in polistirene, di colore viola, più trasparente otticamente e meno spesso è stato analizzato. Non è presente nessuna patina in superficie.

Il campione è stato misurato tal quale con il diffrattometro X (fig. 3.2.8) a polveri e presenta oltre il picco del polistirene ( $2\theta=20^\circ$ ) altri picchi molto deboli in intensità. Nel riquadro è allargata la parte del diffrattogramma con l'indicizzazione dei picchetti: alcuni picchi corrispondono, in accordo con le schede ICDD, ai picchi più intensi della fase esagonale mentre gli altri picchi sono da attribuire alla fase cubica. Non è possibile effettuare delle analisi numeriche sui picchi (per esempio: simulazioni dello spettro e determinazione della dimensione)

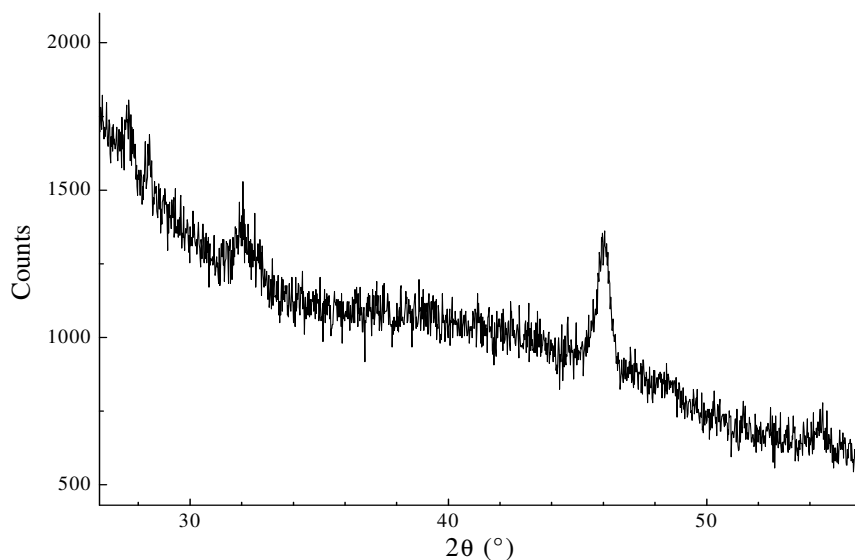




*figura 3.2.8 diffratogramma Co/PS*

L'immagine riportata in figura 3.2.9 mostra il diffratogramma di solfuro di rame. Si nota che effettivamente sono presenti particelle di solfuro di rame poiché i picchi presenti in corrispondenza dei valori di  $2\theta = 27,55^\circ$ ,  $28,45^\circ$ ,  $32^\circ$  e  $46^\circ$  coincidono con quelli presenti in letteratura.

### 3 Risultati e Discussioni

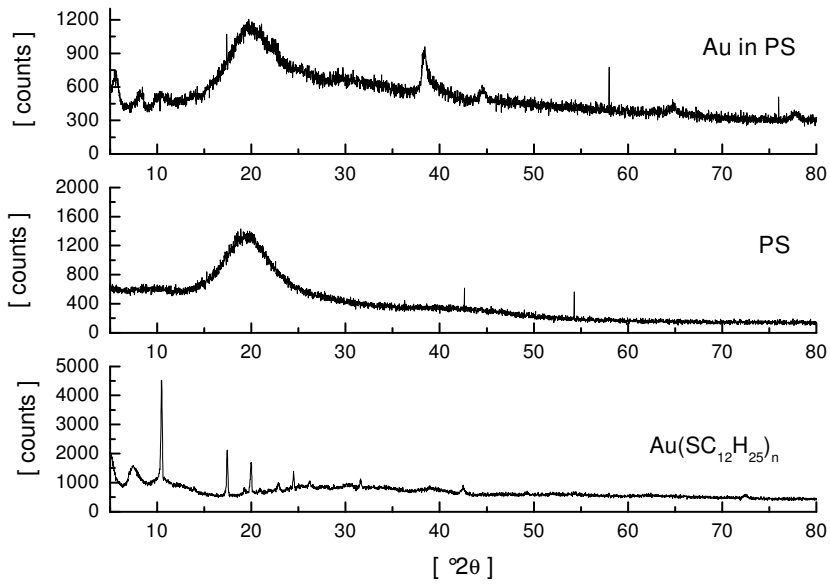


*figura 3.2.9 Diffrattogramma CuS*

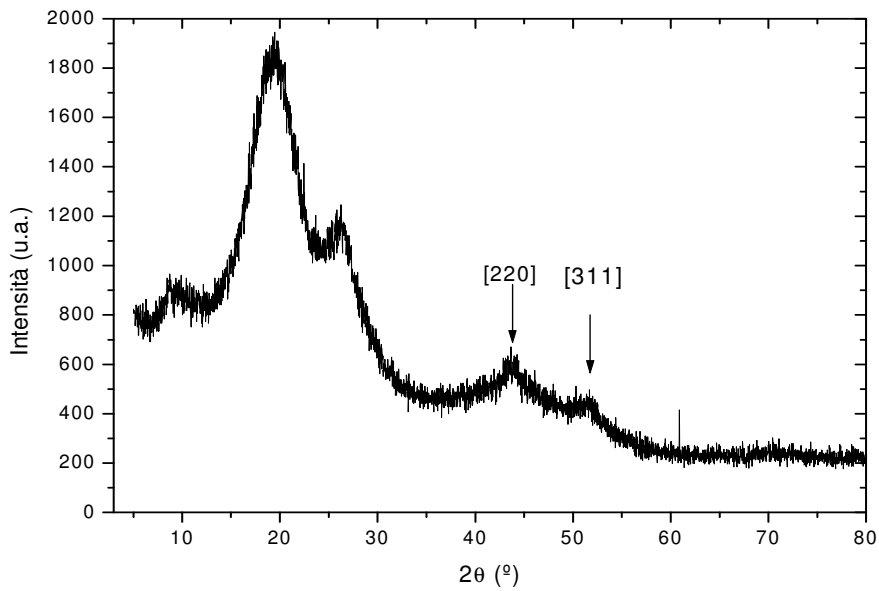
L'immagine riportata in figura 3.2.10 mostra il diffrattogramma dell'oro metallico nanometrico. Si nota che effettivamente sono presenti particelle oro poiché i picchi presenti in corrispondenza dei valori di  $2\theta=38^\circ$ ,  $64,6^\circ$  e  $78^\circ$  coincidono con quelli presenti in letteratura. Inoltre sono riportati nella stessa figura il diffrattogramma del polistirene, come base line, e quello del tiolato di oro.

L'immagine riportata in figura 3.2.11 mostra il diffrattogramma del solfuro di cadmio nanometrico. Si nota che effettivamente sono presenti particelle di solfuro di cadmio poiché i picchi presenti in corrispondenza dei valori di  $2\theta=44^\circ$  (220 CdS) e  $52^\circ$  (311 CdS) coincidono con quelli di letteratura.

### 3 Risultati e Discussioni



#### 3.2.10-Diffrattogramma Au/PS nanocomposito



#### ma Cd/PS nanocomposito

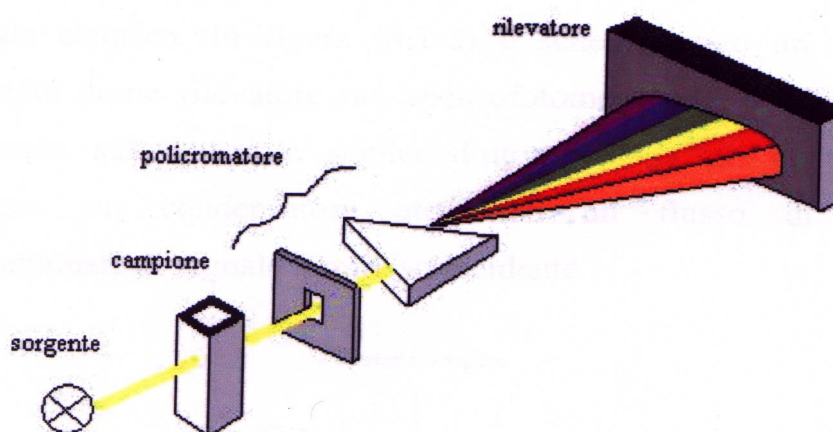
*fig  
ura  
3.2.  
11-  
Dif  
frat  
tog  
ra  
m*

### ***3.3 Analisi spettroscopica (UV – Visibile – NIR)***

Le caratteristiche cromatiche dei film precursori sono state studiate mediante un'analisi spettroscopica UV – Visibile – NIR.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato uno spettrofotometro a fascio singolo (Hewlett – Packard 8453 ) figura 3.3.2, equipaggiato con un sistema Peltier (HP 89090 A) per il controllo termico del campione e di un agitatore magnetico. Lo strumento è collegato tramite una scheda di acquisizione ad un personal computer attraverso il quale è possibile sia pilotare lo spettrofotometro che leggere ed analizzare i dati ottenuti; le caratteristiche salienti dello strumento ed una sua rappresentazione schematica sono riportate di seguito:

- 1) *sorgente*
- 2) *compartimento porta campione*
- 3) *policromatore*
- 4) *rilevatore*



*figura 3.3.1 - Schema dello spettrofotometro*

### 3 Risultati e Discussioni



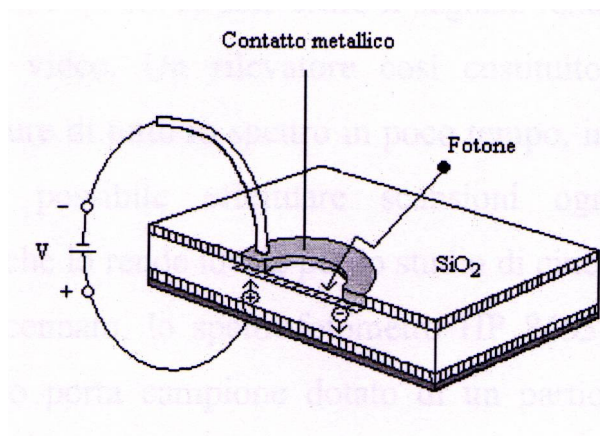
In figura 3.3.3 è schematizzato il funzionamento dello spettrofotometro. La luce policromatica, emessa dalla sorgente attraversa l'area in cui è posto il campione, quindi viene focalizzata sulla fessura all'entrata di un policromatore che disperde la luce sul rivelatore.

*La sorgente* genera un'ampia banda di radiazioni elettromagnetiche. Per la regione UV è utilizzata una lampada al deuterio; l'intensità della luce emessa decresce costantemente nel tempo ed ha un periodo T di dimezzamento all'incirca di 1000 ore.

Per la regione del visibile, la sorgente è una lampada al tungsteno-alogeno che ha una vita media di 10000 ore. Lo strumento è dotato di un commutatore che consente di gestire separatamente le due lampade.

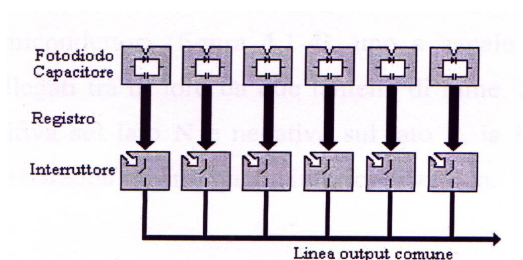
*Il rivelatore* ha il compito di convertire l'energia irradiata in un segnale elettrico. In figura è schematizzato un fotodiode utilizzato come rivelatore nello spettrofotometro HP 8453.

*La luce*, incidendo sul materiale semiconduttore, eccita gli elettroni che caricano un condensatore attraverso un flusso di corrente proporzionale al segnale luminoso incidente.



*figura 3.3.3 - Schema del Fotodiode*

Poiché la risoluzione dello spettrofotometro è funzione del numero di fotodiode presenti, nello strumento in questione vengono utilizzati 1024 elementi posti in parallelo come mostrato nella seguente figura 3.3.4.



*figura 3.3.4 - Disposizione dei Fotodiode nel Rilevatore*

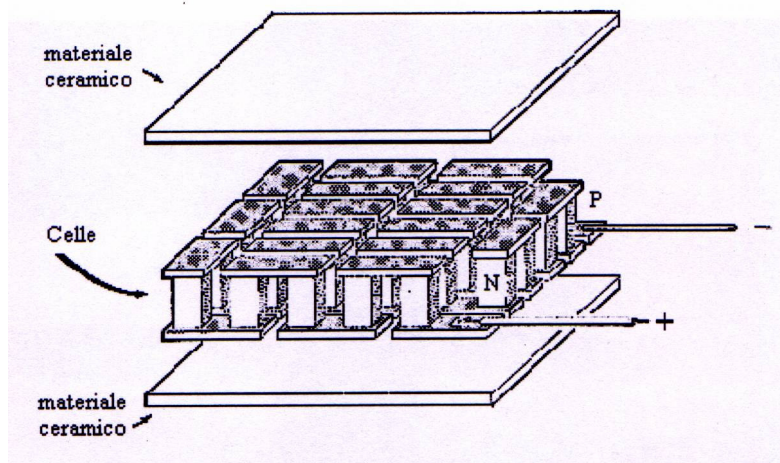
L' ampiezza della banda della luce rilevata dai diodi dipende dalla dimensione della fessura d'entrata al policromatore e dalla dimensione del diodo stesso. L' assorbanza del campione viene misurata confrontando l'intensità della luce, che arriva ai diodi, con l'intensità della luce bianca che inizialmente i diodi hanno ricevuto non appena il campione è stato posto nella cella. In fine segue un sistema di lettura la cui funzione è quella di convertire il segnale rendendo in tal modo i dati disponibili a video. Un rilevatore costituito in tal modo è in grado di effettuare letture di tutto lo spettro in poco tempo;

### 3 Risultati e Discussioni

infatti, con questo strumento è possibile effettuare scansioni ogni 0.5 secondi, caratteristica che lo rende ideale per lo studio di cinetiche di reazione.

Il compartimento portacampione è dotato di un particolare sistema di scambio termico che consente di mantenere costante la temperatura della cuvette in cui avviene il processo d'interesse.

Il sistema è costituito di una serie di piastrine, definite celle di Peltier, che rappresentano delle “pompe di calore” per la loro capacità di trasferire il calore da una parte all'altra della loro superficie. Strutturalmente una cella di Peltier è composta da due materiali semiconduttori, uno di tipo N e l'altro di tipo P, collegati tra di loro da due lamelle di rame. Nel momento in cui si applica una tensione positiva sul lato N e negativa sul lato P, la lastra di rame superiore si raffredda e quella inferiore si riscalda.



*figura 3.3.5 - Cella Peltier*

Il lato caldo va raffreddato tramite un dissipatore di calore mentre il lato freddo, rivolto verso la zona portacampione, tenderà a stabilizzarsi a una temperatura, rispetto a quella del lato caldo, che può essere inferiore di 10-30 ° C.

### 3 Risultati e Discussioni

Una sola cella, considerando le dimensioni caratteristiche (qualche millimetro), non è in grado di generare una potenza refrigerante utile ai fini pratici, pertanto occorre inserirne in serie 30-40 per arrivare a potenze refrigeranti di 15-20 W.

Il range d'operabilità dello strumento varia da  $-10$  a  $100^{\circ}\text{C}$  quando la temperatura è quella ambiente. L'alloggiamento della cuvette è anche dotato di un agitatore magnetico che risulta utile per l'omogeneizzazione della soluzione durante il decorso della reazione.

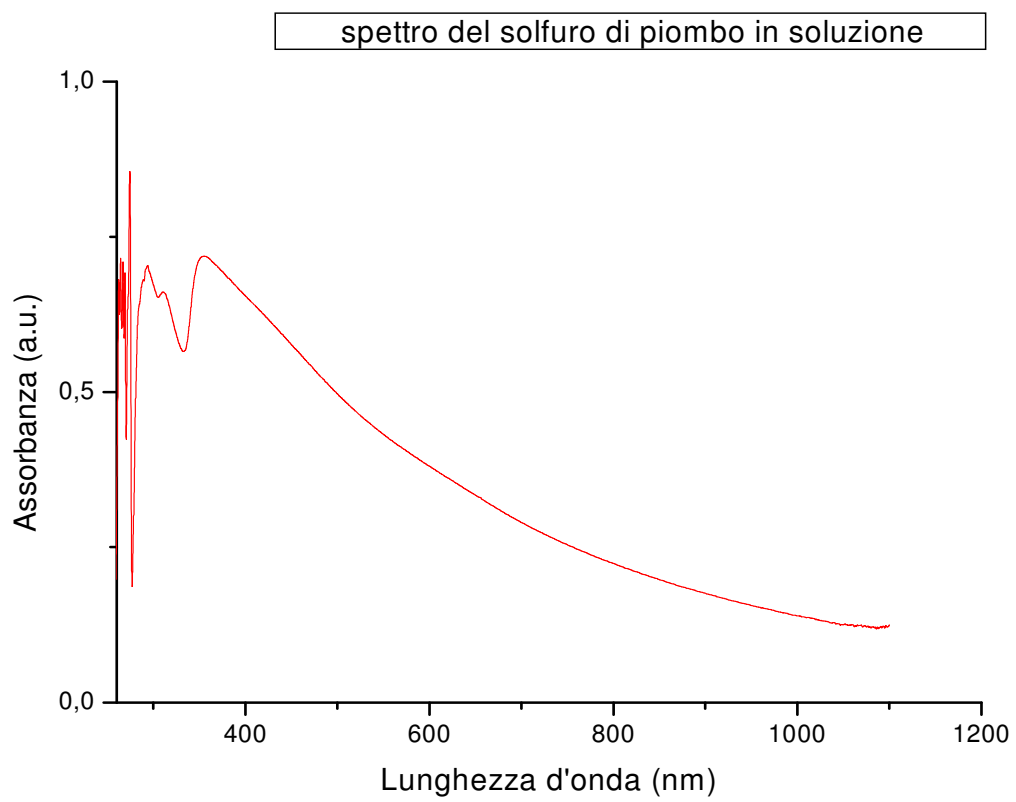
L'insieme di tutte queste caratteristiche rende lo strumento molto versatile soprattutto nello studio cinetico delle reazioni.

Si è scelto cloroformio come solvente, poiché i films riuscivano a disciogliersi molto velocemente; inoltre sono state utilizzate cuvette al quarzo.

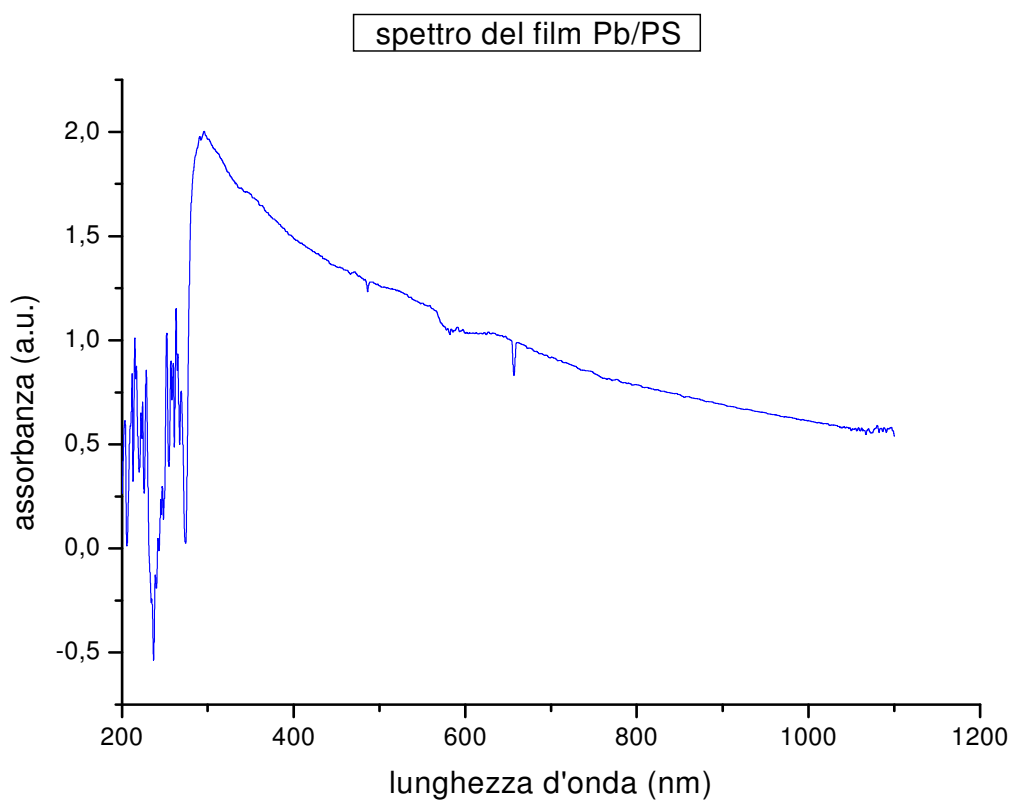
Le figure 3.3.2 e 3.3.3 mostrano rispettivamente gli spettri d'assorbimento UV – Visibile di una soluzione di film di polistirene imbevuto di nanoparticelle di solfuro di piombo disciolto in cloroformio e dello stesso film.

Prima d'ogni prova è stato effettuato un blank sul cloroformio, al fine di stabilire un livello di riferimento rispetto al quale leggere i valori di assorbanza.



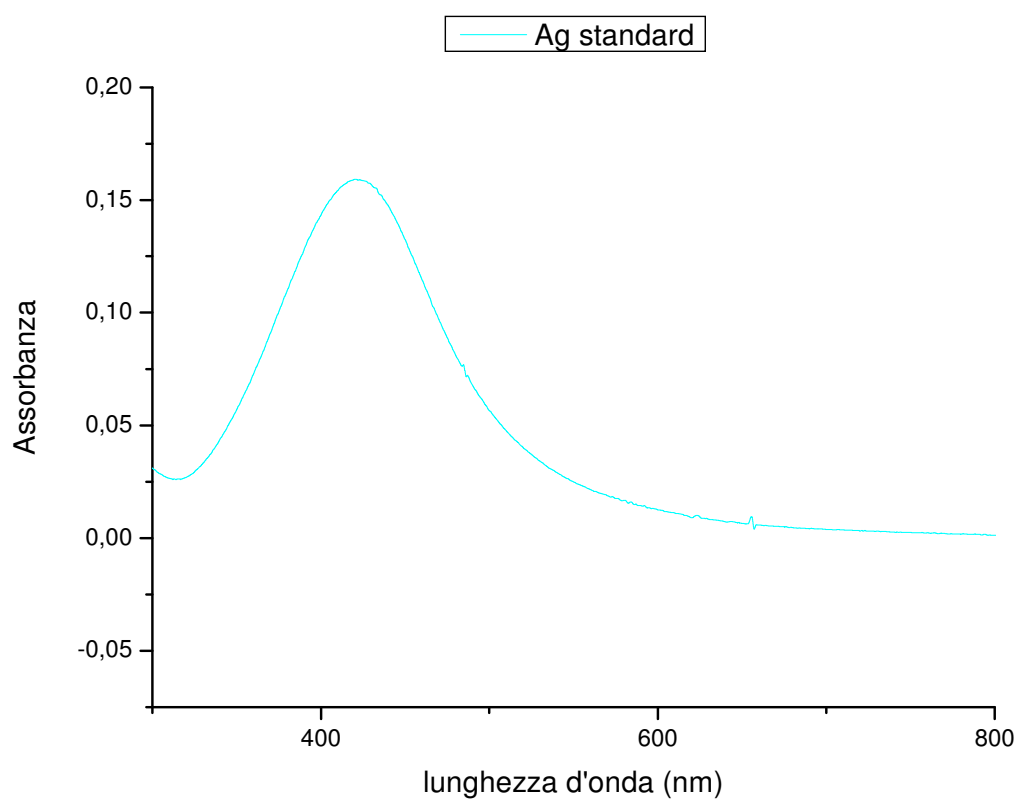


*figura 3.3.2 – Spettro del film di solfuro di piombo in soluzione*

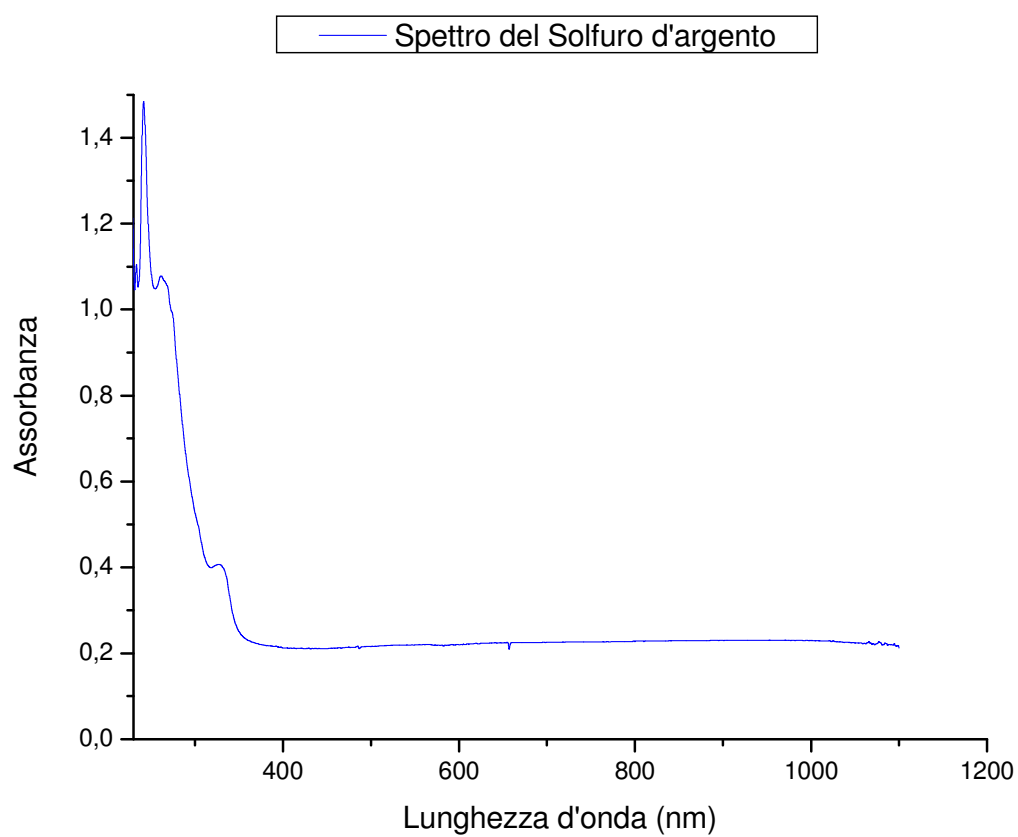


*figura 3.3.3 – Spettro del film di Pb/PS*

Lo spettro di figura 3.3.4 mostra un campione di argento disciolto in glicerolo. Si evidenzia un picco d'assorbanza a 430 nm caratteristico dell'argento metallico.



*figura 3.3.4 – Spettro dell' Argento*

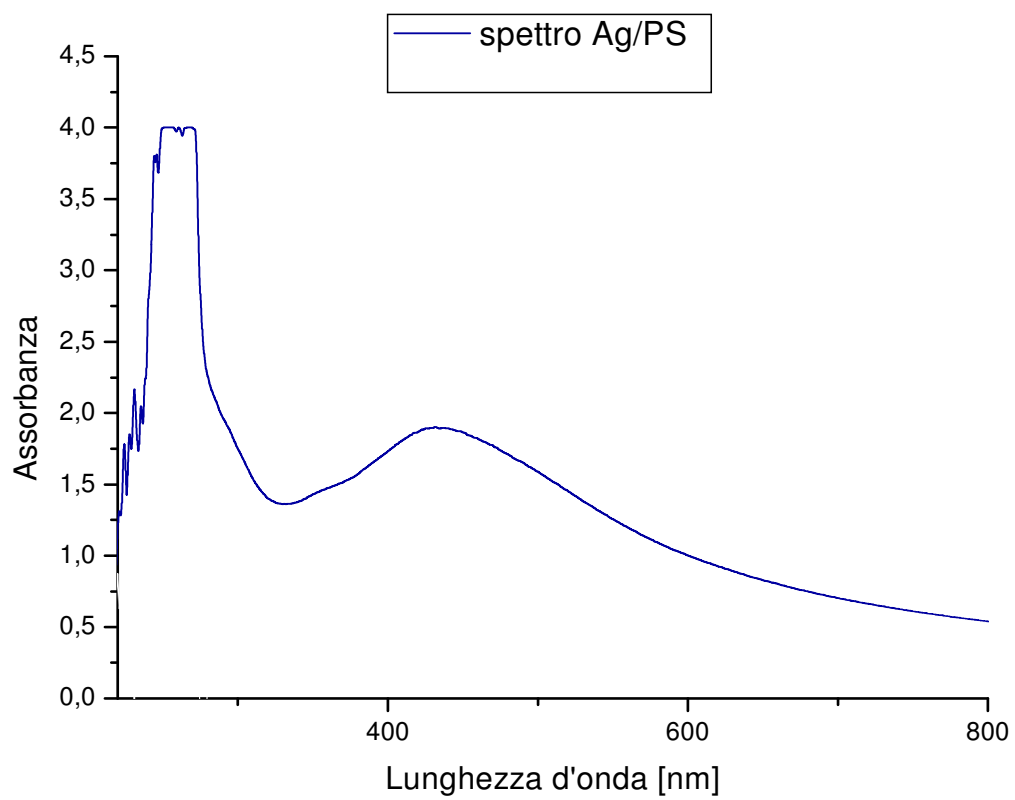


*figura 3.3.5 – Spettro del solfuro d' Argento*

### 3 Risultati e Discussioni

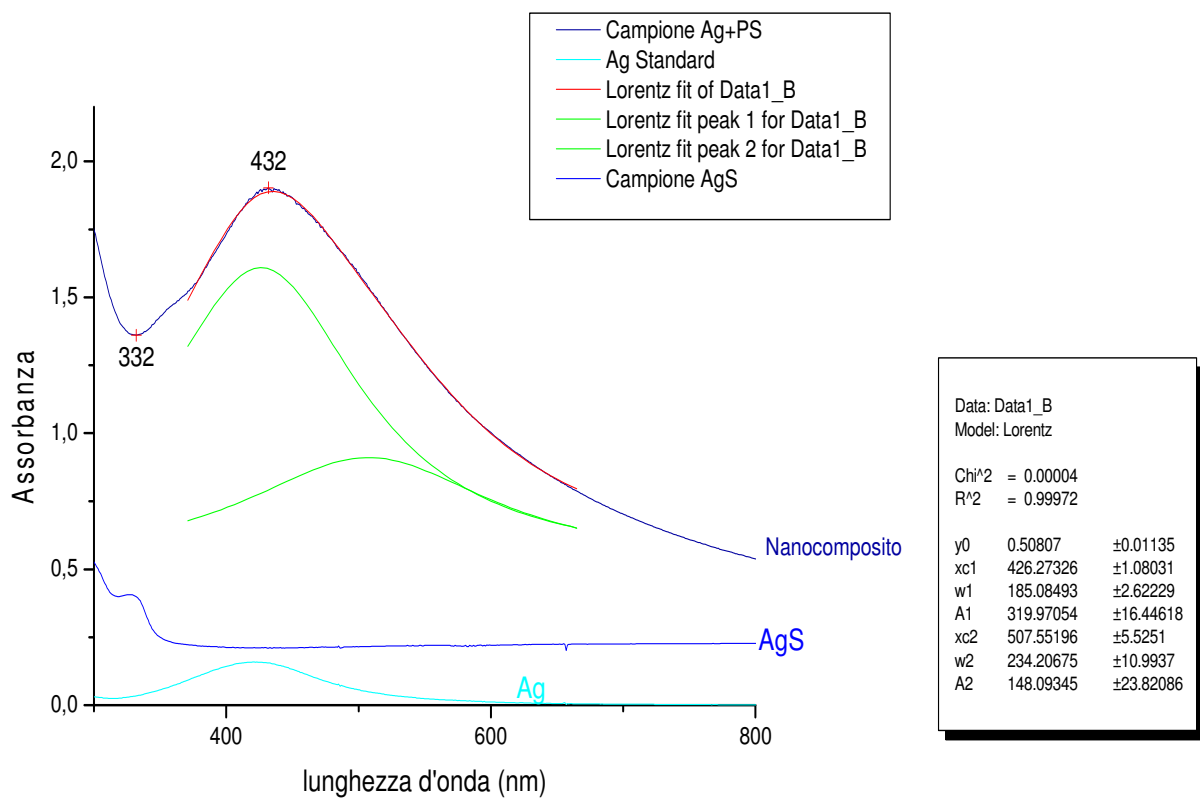
In figura 3.3.5 è mostrato lo spettro d'assorbimento di un campione di solfuro d'argento disciolto in cloroformio. Si evidenzia un picco intorno ai 330 nm, dovuto all'assorbimento del solfuro d'argento. L'analisi è passata successivamente alla soluzione del nanocomposito disciolto in cloroformio figura 3.3.6 .

Dalla figura si evidenzia un picco intorno ai 430 nm, dovuto all'assorbimento dell'argento. Il picco a circa 240 nm è dovuto probabilmente all'assorbimento del polistirene.



*figura 3.3.6 – Spettro del film d'argento e polistirene in soluzione*

### 3 Risultati e Discussioni



*figura 3.3.7 – Spettri di Ag, AgS e Ag/PS in soluzione*

### 3 Risultati e Discussioni

La figura 3.3.7 mostra i tre spettri sovrapposti. Si evince la presenza nel nanocomposito di particelle metalliche di argento essendo il picco di assorbimento intorno ai 430 nm, caratteristico dell'argento metallico.

Da un'analisi statistica condotta sullo spettro è possibile evidenziare che le particelle non sono monodisperse ma risultano in forma di aggregati.

Di seguito sono riportati gli spettri di campioni di argento in diverse matrici polimeriche.

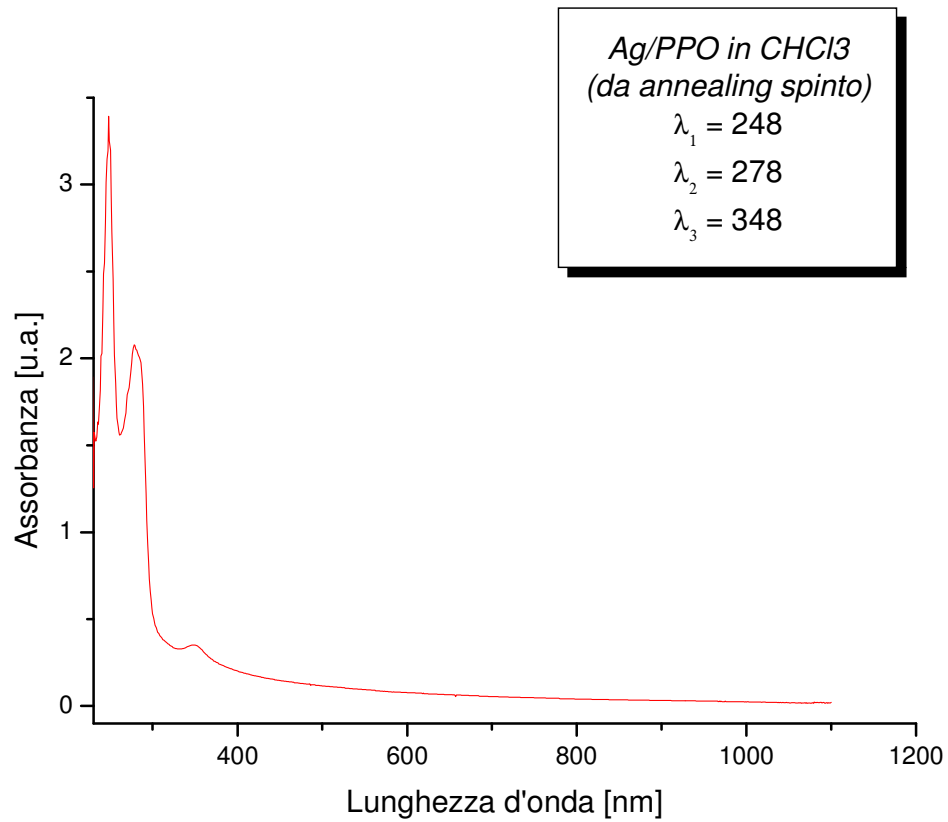
In figura 3.3.8 è riportato lo spettro di assorbimento di un campione di nanoparticelle di argento disperse in una matrice di polifenilossido sottoposto ad un trattamento termico spinto; è evidente la presenza di un picco a 348 nm, valore caratteristico dell'argento.

In figura 3.3.9 è rappresentato invece lo spettro delle singole particelle di argento, separate dalla matrice polimerica mediante centrifugazione, disciolte in cloroformio.

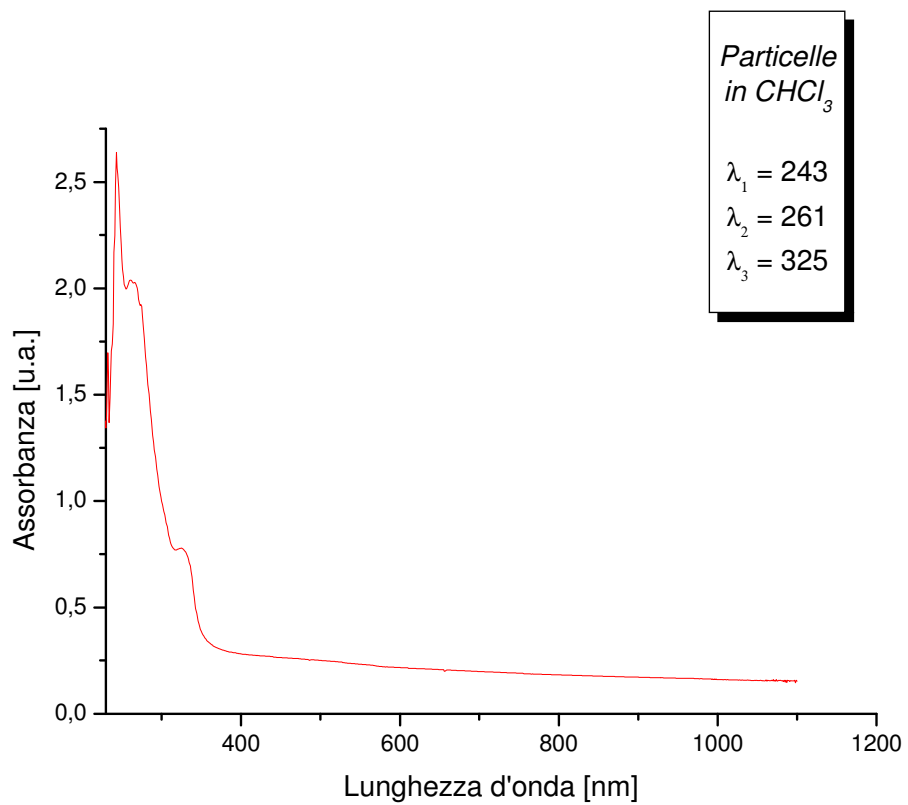
Nelle figure 3.3.10 e 3.3.11 sono riportati gli spettri UV-Vis di campioni di nanoparticelle di argento disperse in una matrice di policarbonato sottoposti rispettivamente a trattamento termico blando e spinto.

In figura 3.3.12 si evidenzia lo spettro di assorbimento di un film nanocomposito formato da nanoparticelle di argento disperse in una matrice di polivinilacetato.

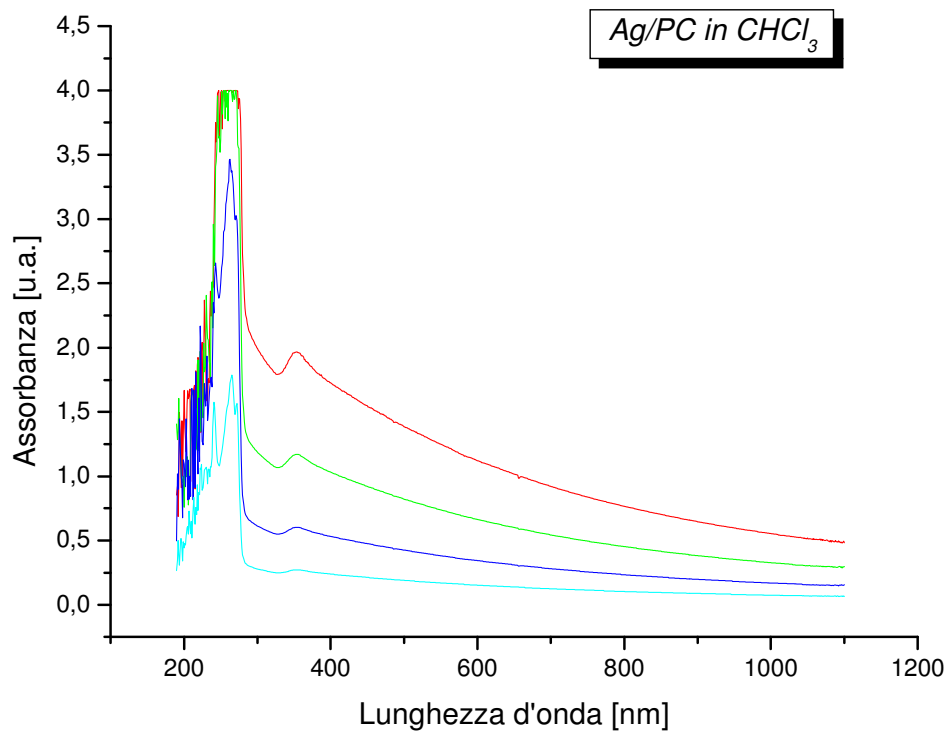




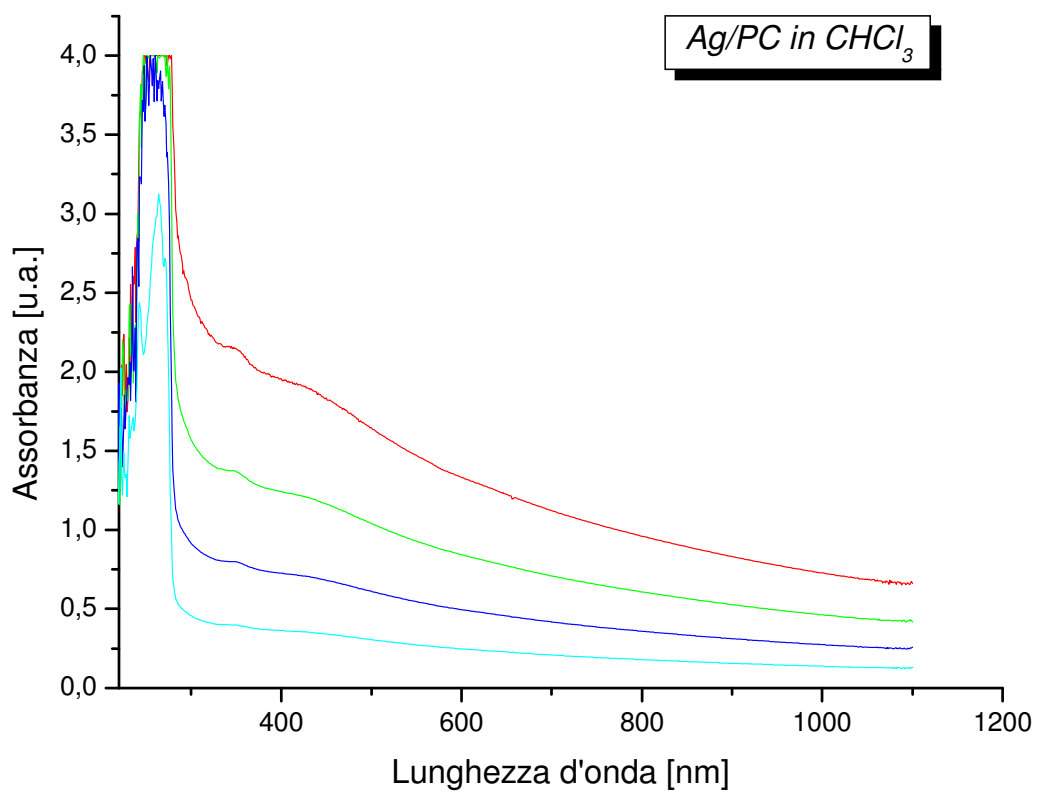
*figura 3.3.8 spettro UV-VIS Ag/PPO in cloroformio*



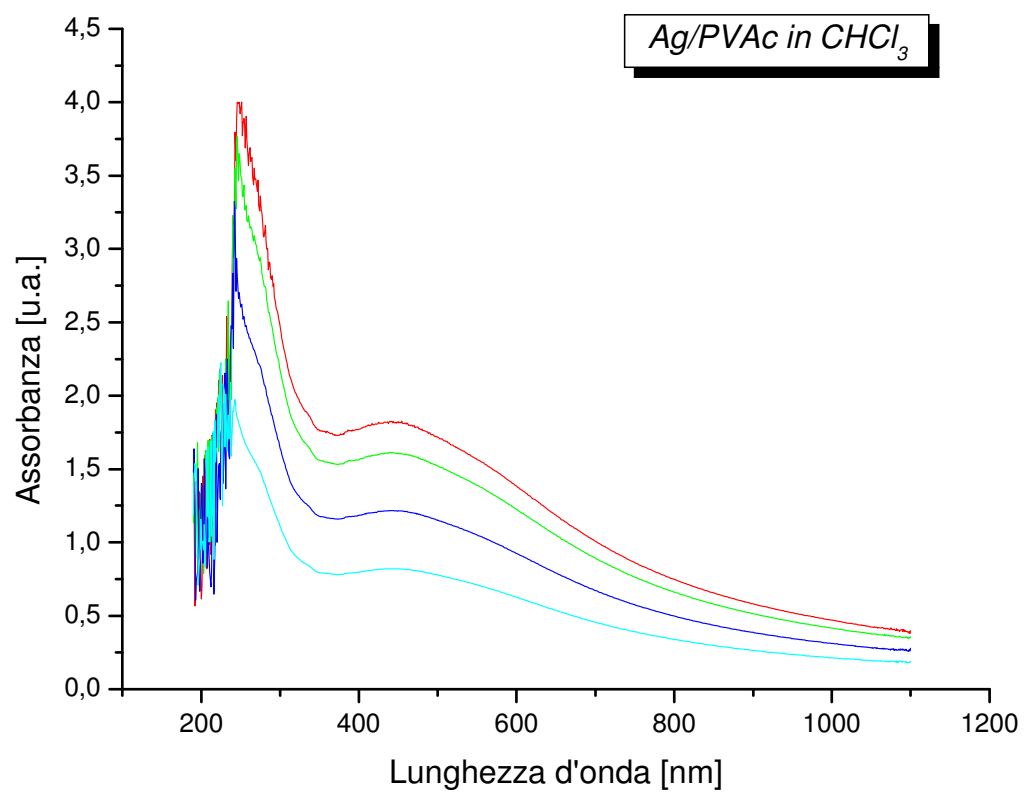
*figura 3.3.9 Spettro UV-Vis particelle di Ag in cloroformio*



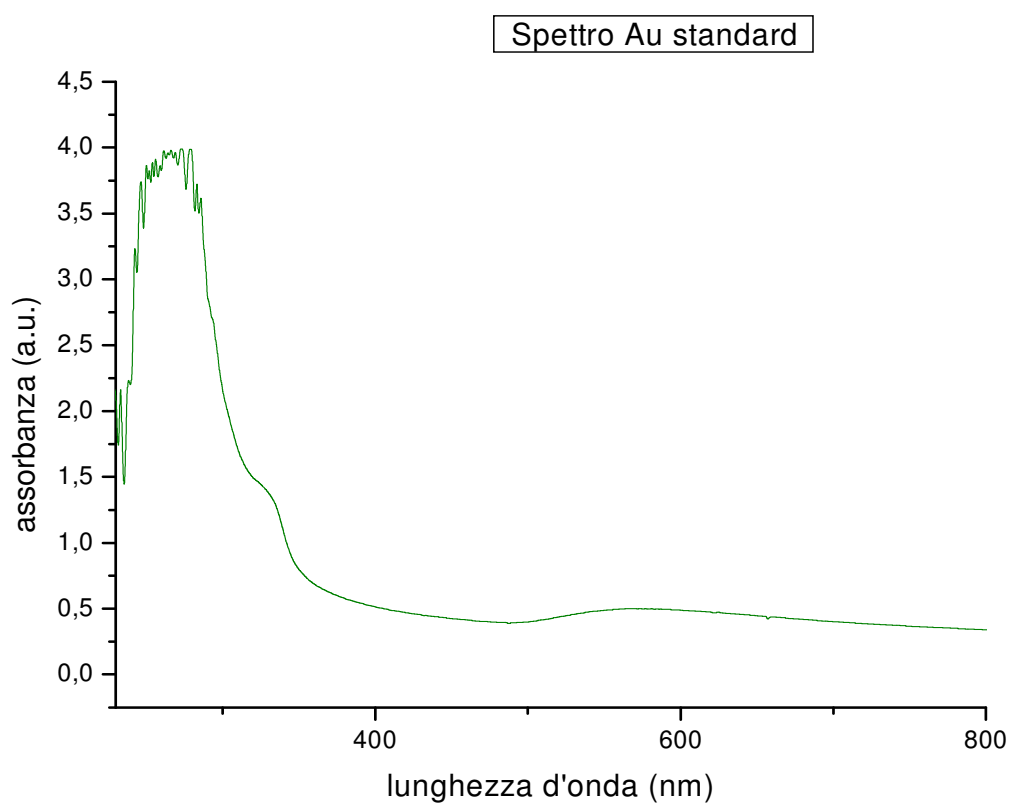
*figura 3.3.10 Spettro UV-Vis Ag/PC nanocomposito*



*figura 3.3.11 Spettro UV-Vis Ag/PC molto anilato*



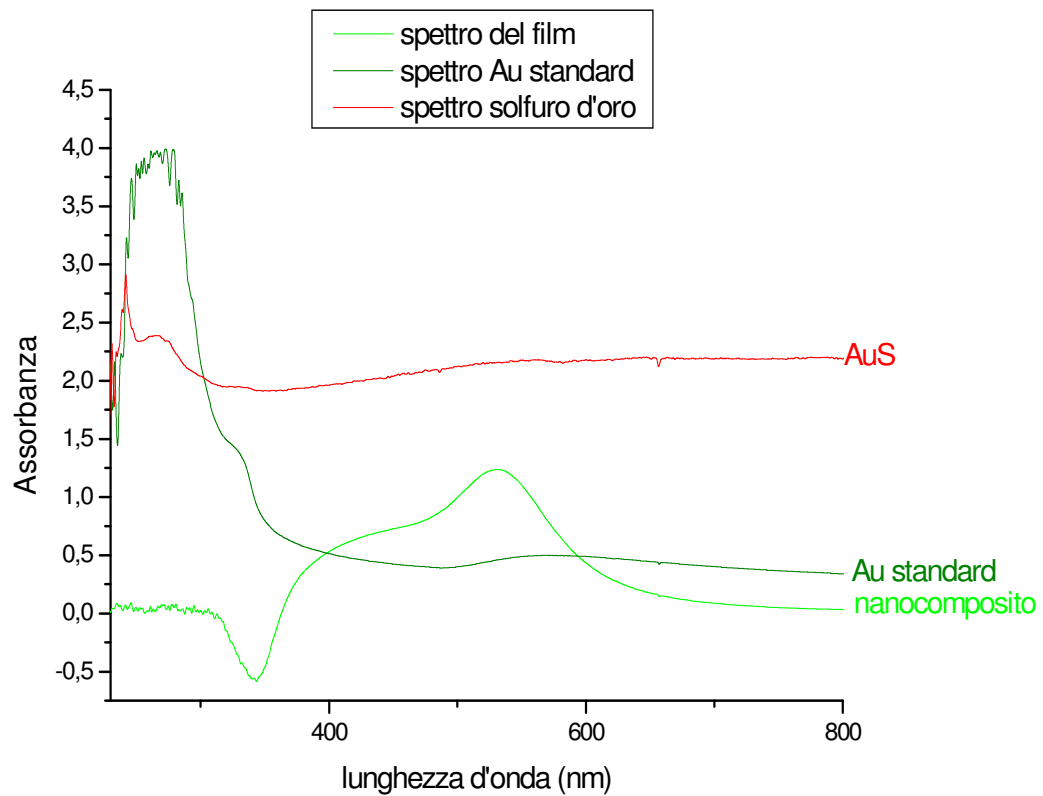
*figura 3.3.12 Spettro UV-Vis Ag/PVAc*



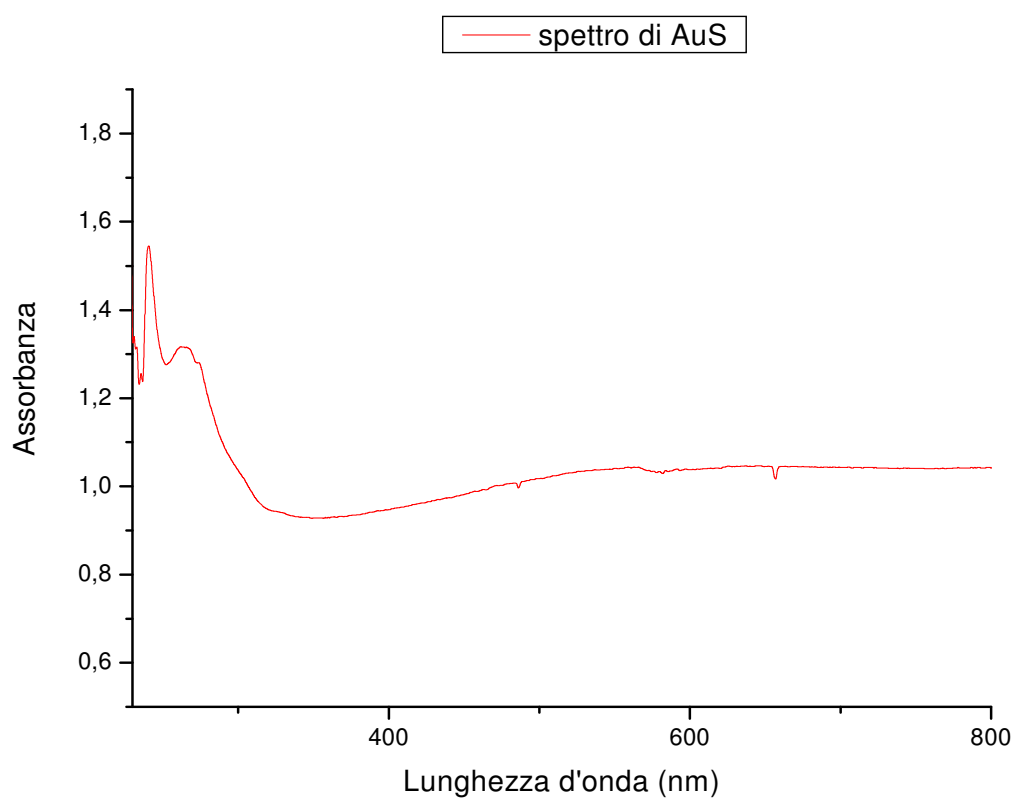
*figura 3.3.13a- Spettro dell'oro*

### 3 Risultati e Discussioni

La figura 3.3.13 mostra lo spettro di assorbimento di un campione d'oro che verrà utilizzato come riferimento per il film di nanocomposito. Per lo stesso scopo è stata preparata una soluzione di solfuro d'oro in cloroformio e analizzata spettroscopicamente (UV – Vis) figura 3.3.14.



*figura 3.3.13b Spettro UV-Vis di Au standard, AuS e Au/PS nancomposito*



*figura 3.3.14 – Spettro del Solfuro d'oro in soluzione*

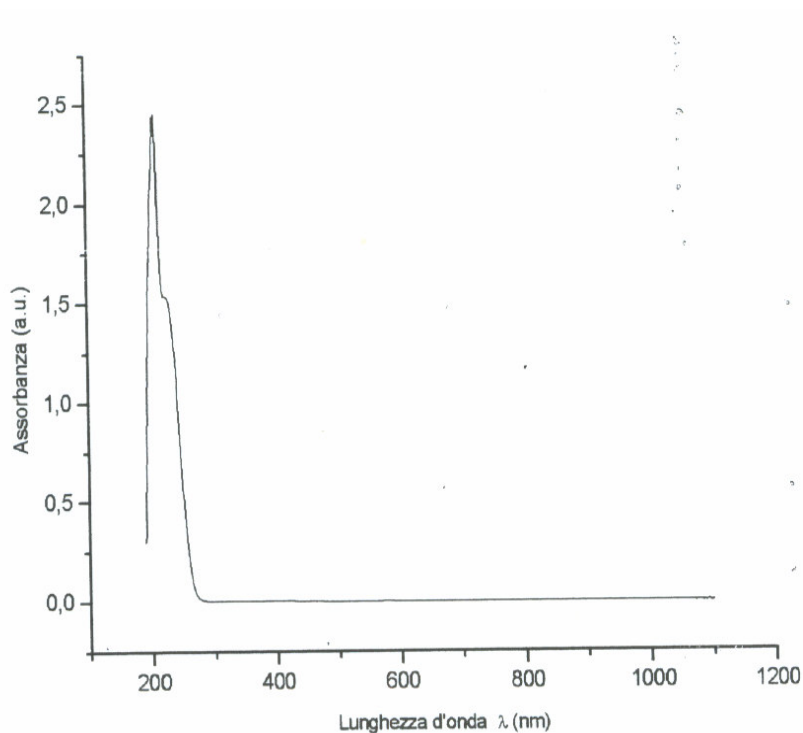


### 3 Risultati e Discussioni

L'analisi spettroscopica condotta sul film figura 3.3.13 evidenzia un picco intorno ai 530 nm, dovuto all'assorbimento delle particelle d'oro, non mostra picchi intorno ai 260 nm tipici della presenza del solfuro d'oro.

Dall'analisi spettrofotometrica (UV - Vis) condotta, si evidenzia che successivamente al processo di termolisi il film contiene nanoparticelle d'oro, mentre sono completamente assenti le possibili altre specie (AuS).

Infine per completezza è riportato lo spettro del dodecantiolo figura 3.3.15



**Figura 3.3.15 – Spettro del dodecantiolo puro**

In figura 3.3.16 è riportato lo spettro di assorbimento di un campione di nanoparticelle di cobalto disperse in una matrice di polistirene sottoposto ad un trattamento termico drastico; è evidente la presenza di un picco a 326 nm, valore caratteristico del cobalto.

### 3 Risultati e Discussioni

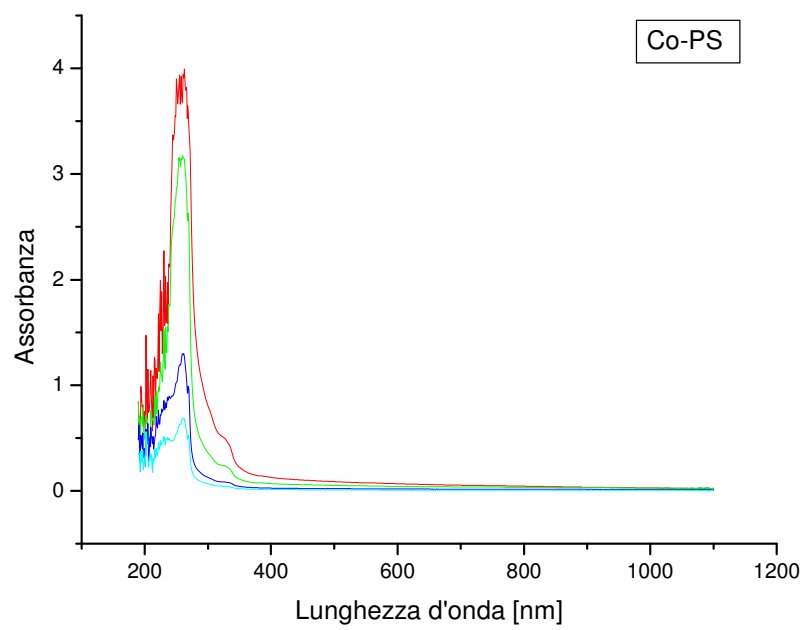


Figura 3.3.16-Spettro di Co/PS nanocomposito

## **Capitolo 4**

### **4.1 Discussioni**

Negli ultimi anni le nanotecnologie e i materiali nanostrutturati, sono divenuti oggetto di un'attenzione sempre crescente da parte della comunità scientifica internazionale. Finora, sono state sviluppate soltanto un numero limitato di tecniche per la preparazione di questi materiali, ma, spesso si tratta di approcci molto specifici, validi solo per particolari coppie polimero/metallo e non in grado di portare all'ottenimento di sistemi in cui le particelle metalliche risultano singolarmente disperse nella matrice polimerica.

Requisito questo di fondamentale importanza per l'ottenimento di un materiale realmente nanostrutturato.

Nella tecnica in situ, la preparazione delle nanoparticelle si ottiene tipicamente mediante introduzione in polimero di un precursore, per esempio un sale organico o un complesso organo-metallico, opportunamente ridotti all'interno del polimero stesso.

I metodi riduttivi più diffusi si basano su tecniche come riduzioni chimiche, fotoriduzioni, decomposizioni termiche e mediante l'applicazione di ultrasuoni o metodi elettrochimici .

Sulla base dei risultati ottenuti in questo lavoro di tesi è possibile verificare che la sintesi in situ di nanocompositi metallo polimero mediante termolisi di precursori solfororganici risulta conveniente per la semplicità, rapidità di processo, e la dove non occorre un'elevata purezza chimica del prodotto finale.

In particolare i mercaptidi impiegati in questo lavoro di tesi sono sufficientemente stabili a temperatura ambiente da poter essere conservati per lunghi periodi senza

## Capitolo 4

particolari precauzioni, presentano basse temperature di decomposizione compatibili con la stabilità strutturale della matrice (il metallo destabilizza il legame S-C).

La natura idrofoba li rende compatibili con buona parte dei polimeri e la bassa temperatura di decomposizione permette di generare, direttamente nel corso del processo di formatura del polimero termoplastico il metallo o il semiconduttore nanocomposito.

## **Capitolo 5**

### **5.1 Ipotesi di meccanismo di reazione**

Durante il trattamento termico, i film precursore, trasparenti, di AgSR/polistirene diventano lentamente, lievemente gialli. Una piccola quantità di gas si sviluppa dalla fase polimerica viscosa durante l'annealing con formazione di bolle. Il colore del film anilato prontamente varia da giallo a marrone scuro raffreddando il materiale a temperatura ambiente.

E' sempre osservata una variazione cromatica riscaldando il campione a temperature più elevate della temperatura di transizione vetrosa del polimero e la variazione di colore che ne risulta è completamente reversibile.

L'intensità dell'effetto termocromico dipende dalla concentrazione della fase di argento contenuta all'interno dei film polimerici. Comunque questo fenomeno è osservato anche in presenza di un piccolissimo ammontare di argento.

Annealing prolungati determinano la formazione di una visibile fase metallica all'interno del polimero, probabilmente a causa di un processo di sinterizzazione.

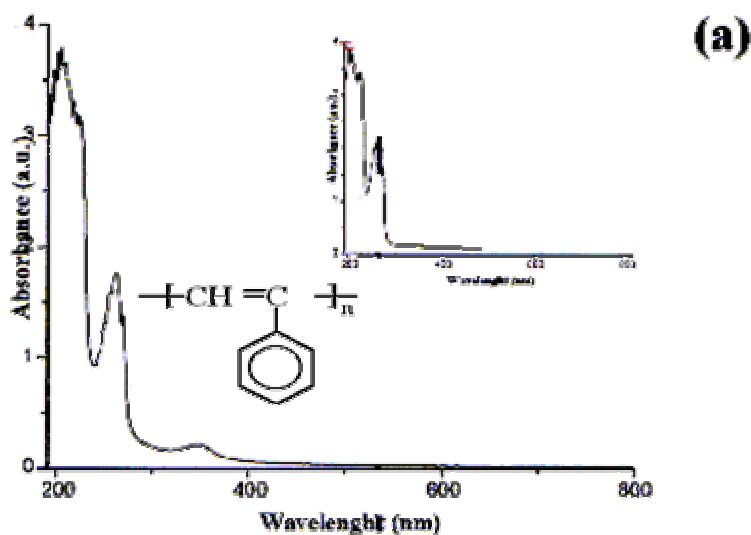
Per monitorare il meccanismo coinvolto nel processo di termolisi del mercaptide, le nanoparticelle di argento sono completamente rimosse dalla matrice polimerica mediante centrifugazioni, ripetute più volte, dei campioni di nanocomposito disciolti in cloroformio e la fase di polistirene isolata viene caratterizzata mediante spettroscopia UV-Vis sia come solida, che disciolta in cloroformio. In aggiunta ai caratteristici assorbimenti dei gruppi laterali fenolici del polistirene, lo spettro del film solido (fig. 5.1a) rivela la presenza di una larga banda di assorbimento il cui massimo è posizionato a 350 nm. Come si può notare in figura 5.1 (b) lo spettro ottico è ottenuto dalla soluzione ed il picco è traslato (330 nm e 360 nm). Tale assorbimento indica la presenza di gruppi coniugati difenilbutadiene lungo le catene polimeriche.

## Capitolo 5

In questo modo il polimero partecipa alla termolisi e si produce una reazione di beta-eliminazione dell'idrogeno con formazione di doppi legami carbonio-carbonio nelle catene.

La figura 5.1 (c) rappresentante lo spettro di assorbimento di particelle di argento, isolate mediante centrifugazione dalla matrice, rivela la presenza di un network di polistirene connesso alle particelle di argento in aggregati estesi.

In particolare le nanoparticelle di argento sonificate a lungo non seguono la fase di polistirene rimossa dalle particelle. Conseguentemente, durante il processo di termolisi in aggiunta all'astrazione dell'idrogeno si verifica anche il processo di crosslinking del polistirene. In figura 5.1.1 è riportato lo schema del meccanismo di reazione.



*figura 5.1a. Spettro del film solido*

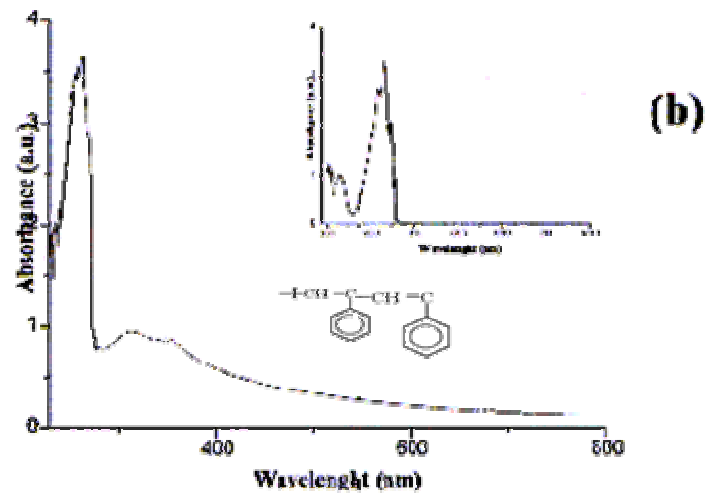


figura 5.1b. Spettro del film in soluzione

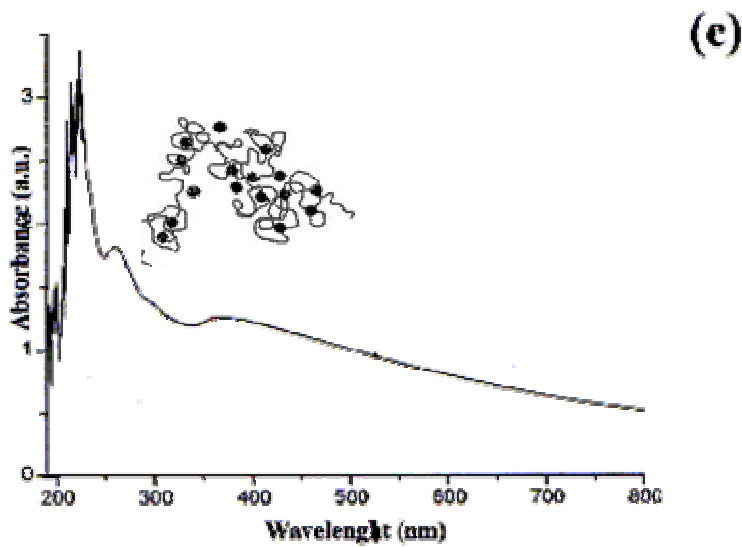


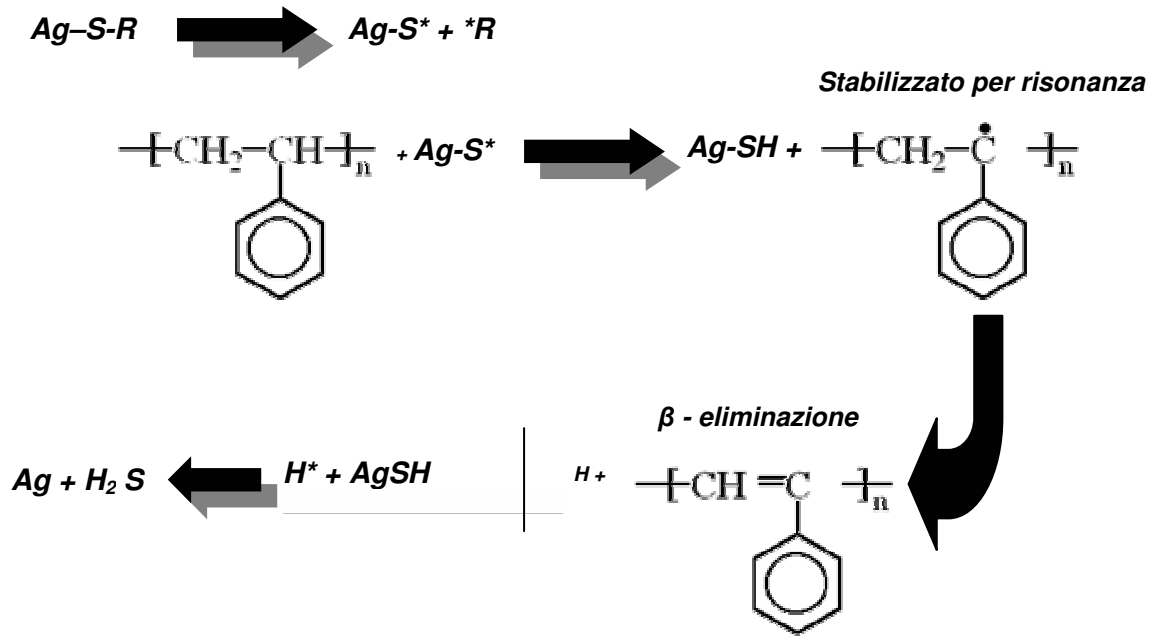
figura 5.1c. Spettro della soluzione centrifugata e privata della fase metallica

## Capitolo 5

Dagli studi sul meccanismo di polimerizzazione radicalica dello stirene, i radicali al carbonio generati si possono stabilizzare per  $\beta$ -eliminazione dell'idrogeno, producendo doppi legami coniugati nella catena polimerica.

Gli atomi di idrogeno libero, generati nel sistema, possono ridurre gli ioni argento allo stato zerovalente, dando  $H_2S$  come sottoprodotto. L'atomo di idrogeno può anche combinarsi per produrre idrogeno molecolare o ridurre direttamente le molecole di mercaptide di argento per generare atomi di argento e tiolo alchilico che si assorbe sulla superficie del cluster. La presenza dei gruppi difenilbutadiene nella catena polimerica si può spiegare sulla base della facile estrazione degli atomi di idrogeno dagli atomi di carbonio vicino ai gruppi stirenici. In accordo con questo meccanismo di reazione, argento metallico può essere ottenuto con quei polimeri capaci di produrre idrogeno atomico in presenza di radicali al carbonio.





*figura 5.1.1 Ipotesi di meccanismo di reazione*

## ***5.2 Applicazioni***

Recentemente sono stati realizzati dispositivi termocromici usando sistemi nanocompositi argento/polistirene caratterizzati da una speciale microstruttura.

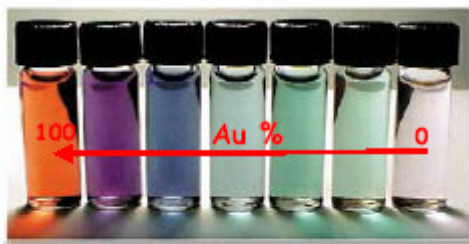
L'argento quando ridotto a dimensioni nanometriche assume una particolare colorazione per il fenomeno dell'assorbimento di plasma. In particolare, la dipendenza delle caratteristiche di assorbimento di plasma delle nanoparticelle metalliche dall'indice di rifrazione del mezzo che le accoglie ha permesso il loro impiego nel settore della sensoristica ottica.

Tali dispositivi si basano sull'assorbimento di plasma collettivo di aggregati di nanoparticelle metalliche. In particolar modo, nell'aggregato la banda di assorbimento di plasma subisce uno spostamento dovuto all'interazione tra i plasmoni. Lo spostamento dipende dalla particolare topologia dell'aggregato e pertanto quando il sistema contiene vari tipi di aggregati si osserva uno spostamento multiplo che è causa di un assorbimento esteso a tutta la regione del visibile. Tale assorbimento è in parte rimovibile per riscaldamento a causa dell'allontanamento delle particelle nell'aggregato dovuto all'espansione della matrice.

Una possibile applicazione di un nanocomposito metallo-polimero è rappresentata da diodi ottici passivi basati su una topologia contact free: filtri colore.

Tali materiali presentano un'intensa colorazione per valori molto bassi di filling factor, stabilità alla luce, elevata trasparenza.

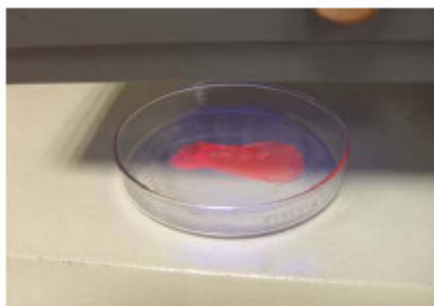
Il colore può essere modificato mediante l'utilizzo di leghe di cluster a diverse composizioni (per esempio Pd/Ag, Au/Ag, ecc.) come si può notare dalla figura 5.2.1.



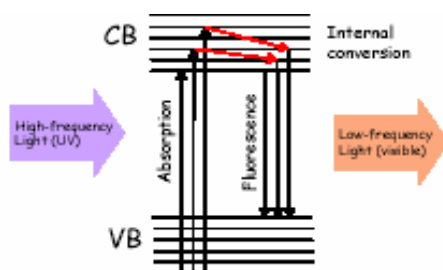
*figura 5.2.1*

Materiali fotoluminescenti (figura 5.2.2) sono ottenuti imbevendo cluster molecolari di oro in una matrice di polistirene.

Nella figura 5.2.3 è spiegato il principio di fotoemissione: nella regione dell'Ultravioletto, per elevate frequenze della luce, il materiale assorbe la luce; invece nella regione del visibile, per basse frequenze della luce, il materiale fluoresce.



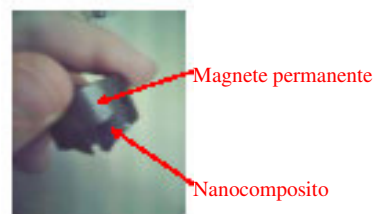
*figura 5.2.2- Cluster molecolari di oro imbevuti in una matrice di polistirene sotto una lampada UV(364 nm)*



*Figura 5.2.3.-Principio di fotoemissione*

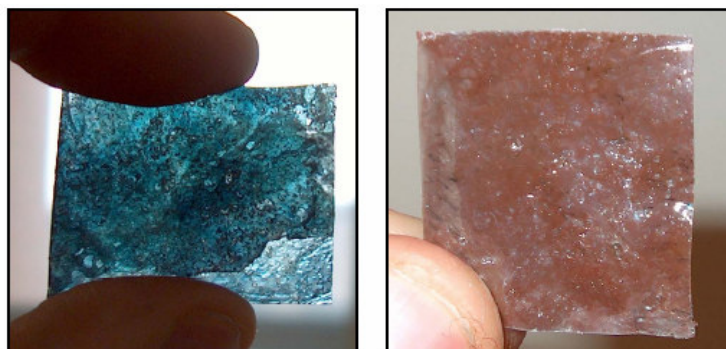
## Capitolo 5

Plastiche magnetiche trasparenti per modulatori-ottici e isolanti-ottici possono essere ottenute accoppiando un film di polistirene, includente particelle nanometriche magnetiche di cobalto, ad un magnete permanente (figura 5.2.4).



*figura 5.2.4*

Film di oro/polistirene nanocomposito appaiono trasparenti e sono caratterizzati da una colorazione blu quando osservati sotto luce trasmessa, appaiono opachi e con una colorazione rossa quando osservati sotto luce riflessa (figura5.2.5). I film assorbono a 400 nm in trasmissione (colorazione blu) e riflettono luce rossa e infrarossa in riflessione. Un tale film può essere utilizzato per fabbricare riflettori termici.



*figura 5.2.5*

### ***5.3 Scale-up industriale di un materiale nanocomposito metallo- polimero***

Un processo per la preparazione di un materiale polimerico nano-composito contenente inclusioni organiche di dimensioni nanometriche uniformemente disperse è un processo in cui tali inclusioni sono ottenute mediante la tecnica in “situ”.

La prima fase del processo di produzione comprende la miscelazione di un polimero (nel nostro caso polistirene) con un precursore termolitico in modo da ottenere una dispersione omogenea; successivamente si sottopone a riscaldamento tale dispersione con ottenimento di un polimero allo stato fuso e scissione termolitica del precursore, generante le inclusioni disperse nel polimero fuso.

Nella fase di riscaldamento la dispersione omogenea raggiunge la temperatura di rammollimento del polimero, che fonde, mentre il precursore si scinde per effetto della stessa temperatura, direttamente nel polimero fuso generando inclusioni di dimensioni nanometriche disperse nella matrice polimerica fusa.

Nel processo le fasi di miscelazione e riscaldamento avvengono contemporaneamente in un'unica fase di termomiscelazione e scissione.

In alternativa, è possibile che nella fase di miscelazione il precursore sia disperso da soluzione nel polimero, con ottenimento della suddetta dispersione omogenea.

La fase di termomiscelazione e scissione comprende un primo stadio di riscaldamento e miscelazione ad una temperatura inferiore alla temperatura di scissione del precursore termolitico ed un secondo stadio di riscaldamento e scissione ad una temperatura uguale o superiore alla temperatura di scissione del precursore termolitico.

La temperatura di processo dipende generalmente dalla temperatura di rammollimento del polimero utilizzato, nonché dalla temperatura di scissione del precursore impiegato.

La temperatura di scissione di tali precursori è in genere compresa nell'intervallo tra i 100 °C e i 250 °C, per cui compatibile con la stabilità termica dei principali polimeri impiegati

## Capitolo 5

nell'industria delle materie plastiche. Tale temperatura dipende dal tipo di metallo presente nel mercapturo e, a parità di questo, dal residuo organico R.

E' da notare che nel caso di metalli poco nobili, l'impiego di tali precursori può portare alla formazione di inclusioni nanometriche di solfuri di metalli.

Mediante tale processo il suddetto materiale polimerico nanocomposito può essere un qualsiasi manufatto o prodotto plastico finito come fogli, barre, tubi, oggetti estrusi, parti stampate e prodotti similari ottenuti per trasformazione di granuli, pastiglie, sferule o polveri di tale materiale polimerico nanocomposito.

Il processo comprende un'ulteriore fase che consiste nel sottoporre il polimero fuso, comprendente le inclusioni, a termoformatura con ottenimento del su citato manufatto.

Nel caso di dispersione del precursore da soluzione le fasi di riscaldamento e termoformatura avvengono contemporaneamente.

In particolare il precursore termolitico, in questo lavoro di tesi, è un precursore termolitico organometallico, un mercapturo metallico; tra i mercapturi metallici sono preferiti quelli di oro, argento, rame, cobalto, palladio, platino, nichel, cadmio, zinco, ferro, rodio, iridio, rutenio, osmio e leghe di questi metalli.

Tali precursori termolitici, per la loro affinità al polimero possono essere miscelati ad esso anche in concentrazioni elevate, in particolare le concentrazioni sono comprese tra 0.1% e 60% in peso rispetto al peso totale di precursore e polimero impiegati.

Il residuo organico R del mercapturo è scelto in relazione al metallo, al polimero ed al tipo di termoformatura; esso può essere un residuo alifatico, arilico, aril-alchilico o alchil-arilico.

Nel caso di catene alifatiche semplici  $C_nH_{2n-1}$ , è preferibile che n sia compreso tra 4 e 100 o preferibilmente tra 6 e 20, infatti quanto più è alto il valore di n tanto più il precursore termolitico risulta poco disperdibile a livello molecolare nel polimero utilizzato.

Il precursore termolitico utilizzato è in polvere, mentre il polimero può essere in forma granulare, di pastiglie, di sferule o in polvere.

## Capitolo 5

La fase di termoformatura del polimero fuso è operata in una qualsiasi stazione di termoformatura mediante delle fasi di processo comprese tra estrusione, stampaggio per iniezione, calandratura, stampaggio per compressione, stampaggio a rotazione, stampaggio ad iniezione di polvere, stampaggio a formatura tissotropica e filatura.

Nel caso in cui la fase di miscelazione e di riscaldamento avvengano contemporaneamente in un'unica fase di termomiscelazione e scissione si alimenta una tramoggia di carico di un estrusore con il polimero in granuli ed il precursore in polvere.

Un estrusore comprende essenzialmente un cilindro riscaldato, all'interno del quale il polimero alimentato dalla tramoggia fonde e viene sospinto in avanti per mezzo di una vite rotante, per fuoriuscire da una o più aperture previste in una matrice di forma prefissata.

## Capitolo 5

All'uscita della matrice il polimero estruso è raffreddato al di sotto della temperatura di transizione vetrosa in modo da assicurarne la stabilità dimensionale. All'interno del cilindro riscaldato il polimero fonde, e per mezzo della vite rotante il precursore si miscela intimamente al polimero fuso con formazione della suddetta dispersione omogenea. Contemporaneamente alla miscelazione si ha la scissione termolitica del precursore con ottenimento delle inclusioni nanometriche.

La fase di termomiscelazione e scissione può anche comprendere un primo stadio di riscaldamento e miscelazione condotto ad un primo valore di temperatura ed un secondo stadio di riscaldamento e scissione condotto ad un secondo valore di temperatura.

Il primo valore di temperatura è inferiore alla soglia di temperatura alla quale comincia la scissione termolitica del precursore ma superiore, tuttavia, alla temperatura di rammollimento del polimero.

In tal modo è garantita una miscelazione ottimale tra precursore e polimero, ottenendo la dispersione omogenea del precursore nella matrice polimerica fusa.

La seconda fase di riscaldamento è condotta ad un secondo valore di temperatura alla quale il precursore comincia a decomporsi, ottenendo le inclusioni di dimensioni nanometriche che vantaggiosamente risulteranno disperse uniformemente nella matrice polimerica fusa.

E' possibile ottenere la dispersione omogenea mediante una fase di miscelazione nella quale il precursore è disperso da soluzione nel polimero.

Il processo comprende una fase in cui si sottopone il polimero fuso contenente le inclusioni a termoformatura con ottenimento diretto del manufatto.

Nel caso in cui il precursore è disperso da soluzione nel polimero è possibile prevedere che le fasi di riscaldamento e termoformatura avvengano contemporaneamente come si ha nello stampaggio a compressione.



## Capitolo 5

In tale variante, la dispersione omogenea di polimero e precursore è introdotta in uno stampo riscaldato.

Il calore e la pressione applicati nello stampo provocano la fusione del polimero, la scissione del precursore e la contemporanea formatura con ottenimento del manufatto nanocomposito.

Il polimero utilizzato può essere termoplastico oppure un termoplastico insaturo; nel secondo caso la reticolazione può avvenire durante o successivamente la fase di termoformatura.

Tra i polimeri termoformabili utilizzati ci sono le poliolefine, gomme, polistireni, poliacrilati, poliammidici, policarbonati, policlorurati, poliesteri saturi o insaturi, polieteri, polimetacrilati, termoplastici, ecc.

Inoltre tali polimeri possono essere utilizzati anche in forma espansa ed in forma atattica, isotattica o sindiotattica.

Tra le poliolefine sono preferite polietilene a bassa, media ed alta densità, polietilene ad alto ed ultra alto peso molecolare, polietilene lineare e crosslinkato, poliisobutilene, polipropilene, ecc; tra le gomme, invece, sono preferite poliisoprene, polibutadiene, policloroprene ed altri ancora.

Tra i polistireni sono preferiti polistirene, poli-(stirene co-butadiene), poli-(stirene co-acrilonitrile), poli-(stirene co-metilmetacrilato).

In figura 5.3.1 è mostrata una micrografia TEM di un campione di materiale polimerico composito comprendente inclusioni metalliche di argento di dimensioni nanometriche uniformemente disperse in una matrice polimerica di polistirene, ottenuto secondo il processo industriale su citato.

## Capitolo 5

Il polistirene processato in forma di granuli è un polistirene atattico aPS (Aldrich,  $M_w$  medio ca.230000,  $M_n$  medio ca.1400000 e  $T_g=94$  °C).

Il primo precursore termolitico impiegato, dodecantiolato di argento  $Ag(SC_{12}H_{23})_2$  è stato miscelato al polimero da soluzione in una quantità uguale al 10% in peso rispetto al peso totale di polimero e precursore.

In seguito l'aPS, con una concentrazione uguale al 20% in peso rispetto al peso totale, è stato solubilizzato in cloroformio; in maniera analoga il dodecantiolato di argento è stato sciolto in cloroformio ad una concentrazione pari al 40% in peso rispetto al peso totale.

Entrambe le soluzioni sono state miscelate su una piastra con agitatore magnetico per una decina di minuti e successivamente l'intera soluzione è stata versata in Petri dish consentendo in tal modo l'evaporazione del solvente.

Il materiale seccato è stato ridotto in pellets. Tali pellets di polimero, includenti il precursore uniformemente disperso in esso, sono stati riscaldati in un miscelatore (Haak Rheocord 9000) per circa 30 minuti a 180 °C.

La figura 5.3.2 mostra uno spettro UV-Vis di tale campione messo a confronto con uno spettro di un campione d'argento di letteratura. Nella figura è possibile notare un picco di assorbimento a circa 250 nm attribuibile al polistirene ed un picco a 420 nm caratteristico dell'argento nanometrico.

Nella figura 5.3.3 è mostrata una micrografia a trasmissione elettronica di un campione di polistirene comprendente nanoparticelle monodisperse di cobalto di diametro medio di circa 5 nm.

Il polistirene processato in forma di granuli è un polistirene atattico aPS acquistato alla Aldrich ( $M_w$  medio ca. 230000,  $M_n$  medio ca. 140000 e  $T_g=94$ °C).

## Capitolo 5

Il precursore termolitico impiegato, dodecantiolato di cobalto  $[\text{Co}(\text{SC}_{12}\text{H}_{23})_2]$ , è stato miscelato al polimero da soluzione in una quantità pari al 10 % in peso rispetto al peso totale di polimero e precursore, ottenendo una dispersione omogenea di polimero e precursore.

In particolare, l'aPS è stato sciolto in una soluzione di cloroformio ad una concentrazione pari al 20 % in peso rispetto al peso totale. Analogamente il dodecantiolato di cobalto è stato sciolto sempre in cloroformio ad una concentrazione pari al 40 % in peso rispetto al peso totale.

Le due soluzioni sono state miscelate per qualche minuto su una piastra con agitatore magnetico e successivamente l'intera soluzione è stata versata in capsule di Petri lasciando evaporare il solvente. Una volta seccato il materiale è stato ridotto in pellets.

Quindi, i pellets di polimero comprendente il precursore in esso uniformemente disperso sono stati riscaldati, in un miscelatore Haak Rheocord 9000, ad una temperatura di circa 160°C per circa 30 minuti.

Nella figura 5.3.4 è mostrata una micrografia a trasmissione elettronica di un campione di polistirene comprendente nanoparticelle monodisperse di cobalto di diametro medio di circa 20 nm.

La dispersione omogenea riscaldata, uguale a quella dell'esempio precedente, è stata ottenuta disperdendo il precursore nel polimero fuso direttamente nella fase di riscaldamento all'interno del miscelatore.

Nel processo "in situ" le inclusioni di dimensioni nanometriche sono ottenute dal precursore direttamente nel polimero fuso.

## Capitolo 5

E' necessario avere una intima ed uniforme miscelazione tra polimero e precursore, ottenibile ad esempio per termomiscelazione o per dispersione da soluzione, per poi ottenere la scissione del precursore direttamente nel polimero fuso.

Il materiale polimerico comprendente le inclusioni nanometriche uniformemente disperse può essere quindi stoccato, ad esempio in forma di pellets, granuli, sferule, polvere e simili semilavorati, per essere successivamente lavorato a caldo, oppure esso può essere termoformato, cioè modellato a caldo, in coda al processo, con ottenimento di un relativo manufatto.

La formazione di inclusioni direttamente in un matrice polimerica fusa ha il grande vantaggio di rendere il processo utilizzabile per realizzare manufatti in materiale polimerico nanocomposito su larga scala.

Altri importanti vantaggi sono conseguiti mediante il processo. Ad esempio, con il presente processo è possibile impiegare i convenzionali macchinari di termoformatura dei polimeri, poiché il calore impiegato per conseguire il rammollimento del polimero è impiegato anche per la scissione termolitica del precursore nella matrice polimerica fusa.

Un secondo vantaggio consiste nel fatto che i mercapturi metallici sono composti praticamente inerti a temperatura ambiente, che possono essere preparati senza difficoltà e stoccati per un tempo prolungato senza dover ricorrere ad atmosfere controllate, ed è possibile, inoltre, preparare mercapturi di un qualsiasi metallo e anche polimetallici. Tali precursori non sono tossici e possono essere impiegati nel processo secondo l'invenzione anche in polvere.

Un ulteriore vantaggio risiede nella natura organica dei precursori utilizzati, che rende possibile un loro efficace mescolamento con il polimero poiché sono minimizzati i fenomeni di aggregazione delle inclusioni. Questo favorisce una dispersione uniforme

## Capitolo 5

delle stesse inclusioni nella matrice polimerica consentendo convenientemente l'impiego di un qualsiasi polimero modellabile a caldo, anche l'impiego di polimeri apolari altrimenti difficilmente utilizzabili.

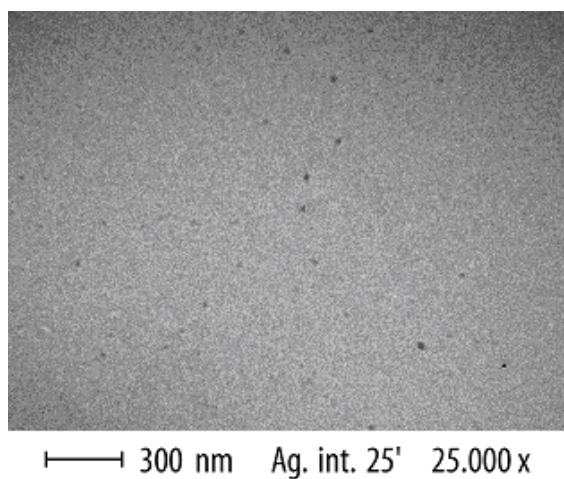


figura 5.3.1

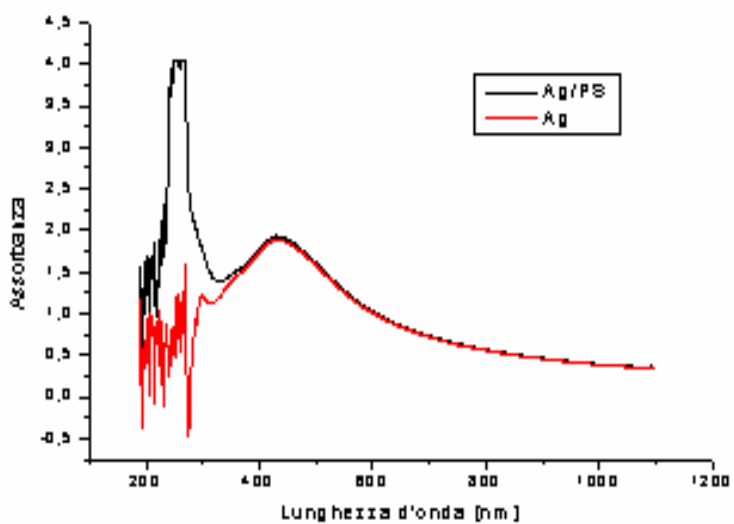
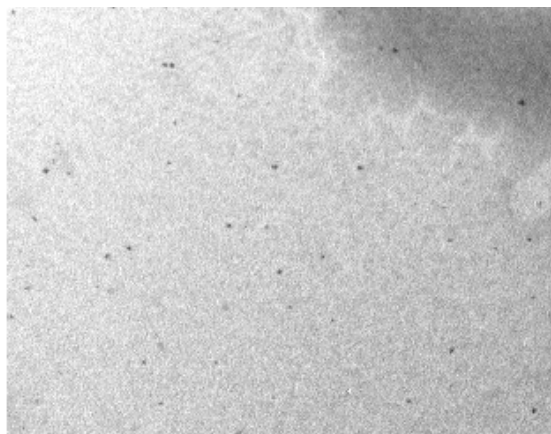
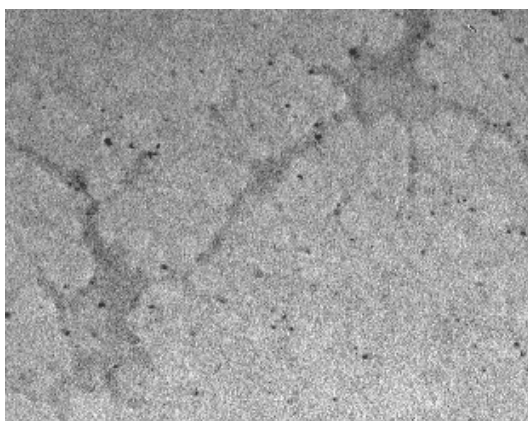


figura 5.3.2



┆ 100 nm CO/PS 30' Int 40.000 x

**figura 5.3.3**



┆ 100 nm CO/PS 30' Ext 40.000 x

**figura 5.3.4**

## **Capitolo 6**

### ***6.1 Polimeri imbevuti come soluzione alla tossicità delle nanostrutture***

Fra le nuove proprietà dei solidi nanometrici, la reattività chimica osservata rappresenta un aspetto interessante; infatti, le reazioni in fase solida possono evolvere stechiometricamente in presenza di reagenti nanometrici, i metalli nobili possono facilmente ossidare a temperatura ambiente e le velocità di reazione risultano sempre significativamente incrementate.

Come conseguenza di tale aumentata reattività vi è un'elevata aggressività ambientale e dei tessuti umani; in aggiunta le dimensioni veramente piccole di tali materiali possono incrementare l'abilità a superare le barriere cellulari, alterando il metabolismo.

I possibili modi di assorbimento delle principali nanostrutture tossiche (grafene, nanotubi, cluster di atomi metallici, ecc.) sono per via orale, oculare, per inalazione ed attraverso la pelle.

Per esempio è stata riscontrata la tossicità nel caso in cui l'organismo sia stato a contatto con un'elevata concentrazione di nanoparticelle d'oro; in particolare, particelle protette da surfattanti cationici sono moderatamente tossici, mentre particelle rivestite da surfattanti anionici sono non tossici.

La tossicità delle nanostrutture condiziona il loro sviluppo futuro, ma questo problema potrebbe essere superato nel caso dei nanocompositi.

Il padre della tossicità moderna è Paracelsus (1493-1541). Paracelsus introdusse la moderna idea che: "Niente è velenoso e ogni cosa è velenosa; la dose determina la velenosità". La tossicità è la capacità di una sostanza ad essere velenosa, cioè ad

## Capitolo 6

avere effetti nocivi che sono misurati mediante il rischio,  $R$ , (la probabilità che avvenga un danno). Il rischio,  $R$ , è una funzione del pericolo,  $H$ , e l'esposizione  $E$ . In particolare, il pericolo misura la capacità di una sostanza a causare danno e l'esposizione misura il contatto della sostanza chimica con la superficie del corpo in un tempo specifico.

L'esposizione può essere scritta come il prodotto fra la dose,  $D$ , e il tempo,  $t$ . La relazione che lega il rischio al pericolo può essere espressa come:

$$R = H \times E = H \times D \times t$$

$D \propto 2\pi H \propto A r^2$  ( $A$  è la superficie del campione,  $r$  è la dimensione media della nanostruttura).

Nei nanocompositi, il rischio totale,  $R$ , può essere ridotto al singolo termine di superficie,  $R \sim R_s$ , che dipende dalla superficie del campione ( $A$ ), dalla concentrazione delle particelle ( $C$ ), dalla dimensione media ( $r$ ), in accordo alla seguente equazione:  $R_s \sim 2KA^2C r^2$ . Poichè il nanocomposito caricato ha una dimensione nanometrica ed un filling factor molto basso, il rischio di superficie è trascurabile.

In futuro, l'uso di nanostrutture (nanotubi, quantum dots, clusters, cluster compounds, ecc.) in una forma imbevuta rappresenterà, probabilmente, il solo modo possibile per esplorare questi materiali ed i nanocompositi avranno un ruolo chiave per le nanotecnologie.



## ***6.2 Conclusioni***

Nel presente lavoro di tesi è stato sviluppato un nuovo approccio di sintesi per la preparazione di nanoparticelle metalliche incluse nella matrice polimerica.

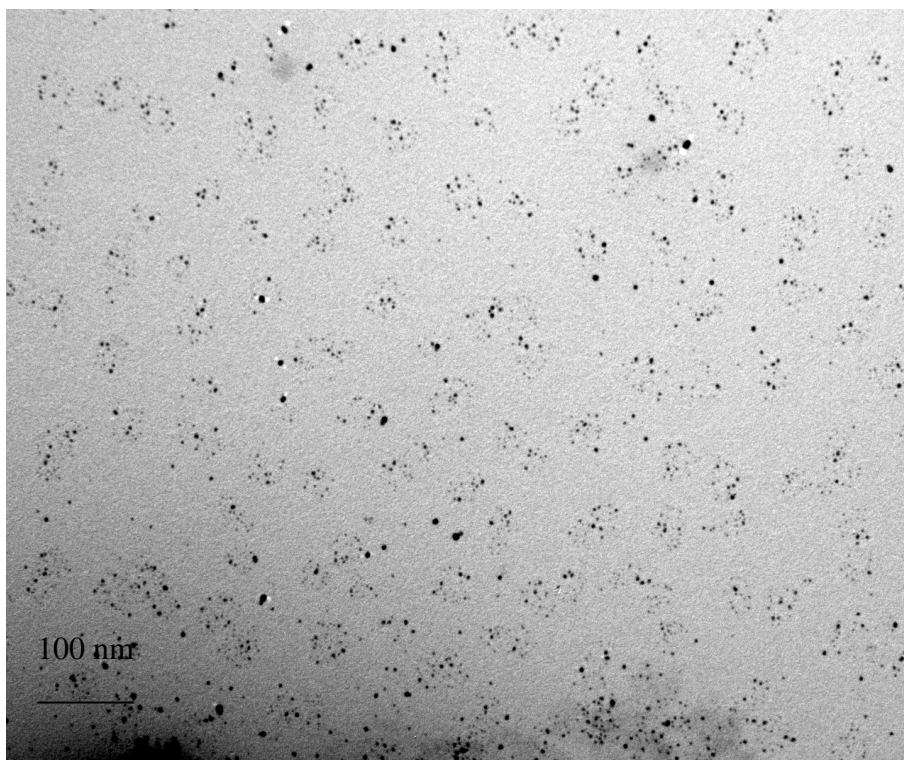
Il metodo utilizzato è basato in generale sulla preparazione di una sospensione alcolica di mercaptide attraverso reazione di sali e tioli, il sale di tiolo introdotto nella matrice polimerica viene successivamente ridotto termicamente al fine di ottenere i cluster metallici.

Le indagini microstrutturali tramite spettroscopia TEM sui film prodotti hanno consentito di determinare con buona accuratezza sia le dimensioni che la morfologia delle nanoparticelle. In particolare l'analisi UV-Vis-Nir ha consentito di determinare il tipo di inclusione ( metallo o solfuro); tale determinazione è stata confermata anche dai risultati ottenuti tramite le prove diffrattometriche eseguite sui campioni di materiale nanocomposito.

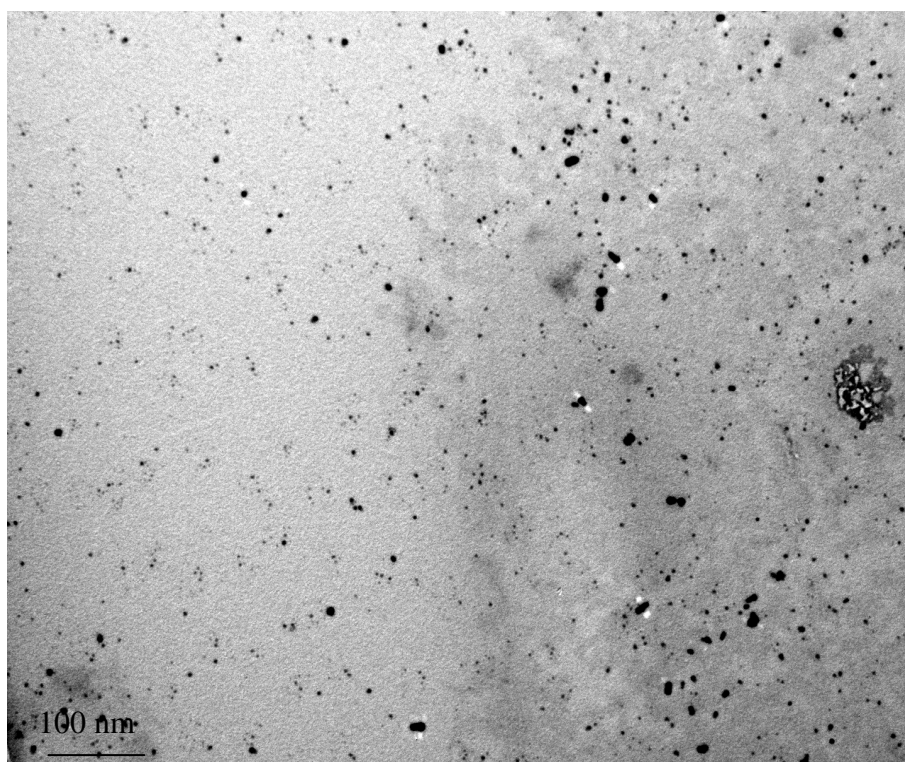
L'ipotesi di meccanismo di reazione discussa in questo lavoro è oggetto attualmente di studi più approfonditi. Inoltre per quanto concerne le applicazioni oltre ai sensori termocromici e polarizzatori dicroici, sono ideati dispositivi magnetici e termoluminescenti.

*Appendice*

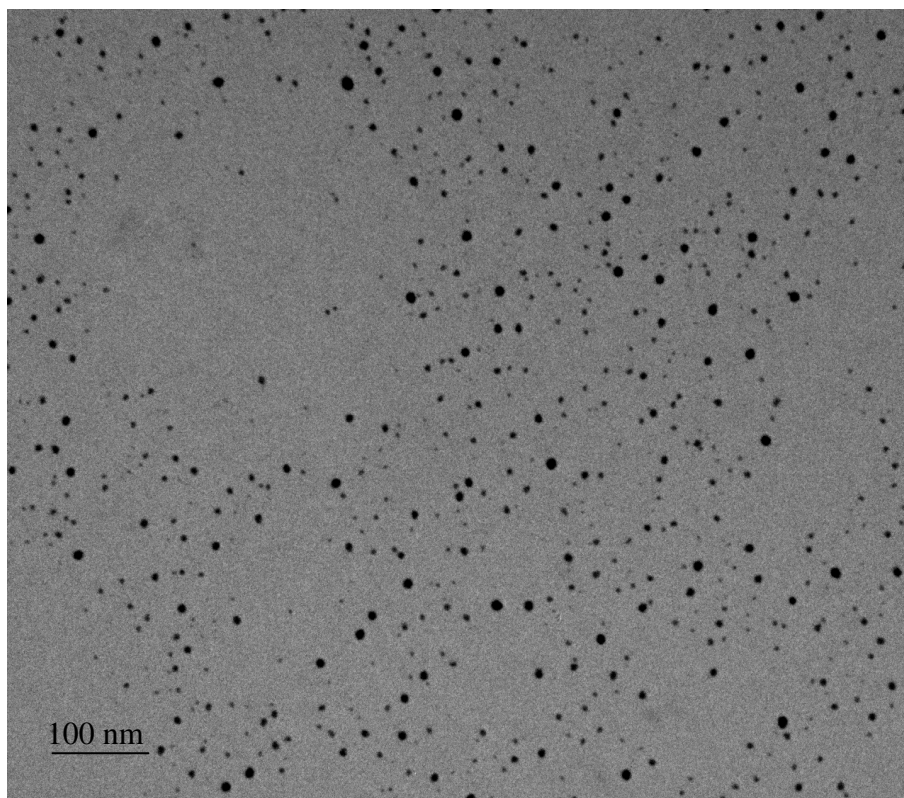
***MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE (TEM)***



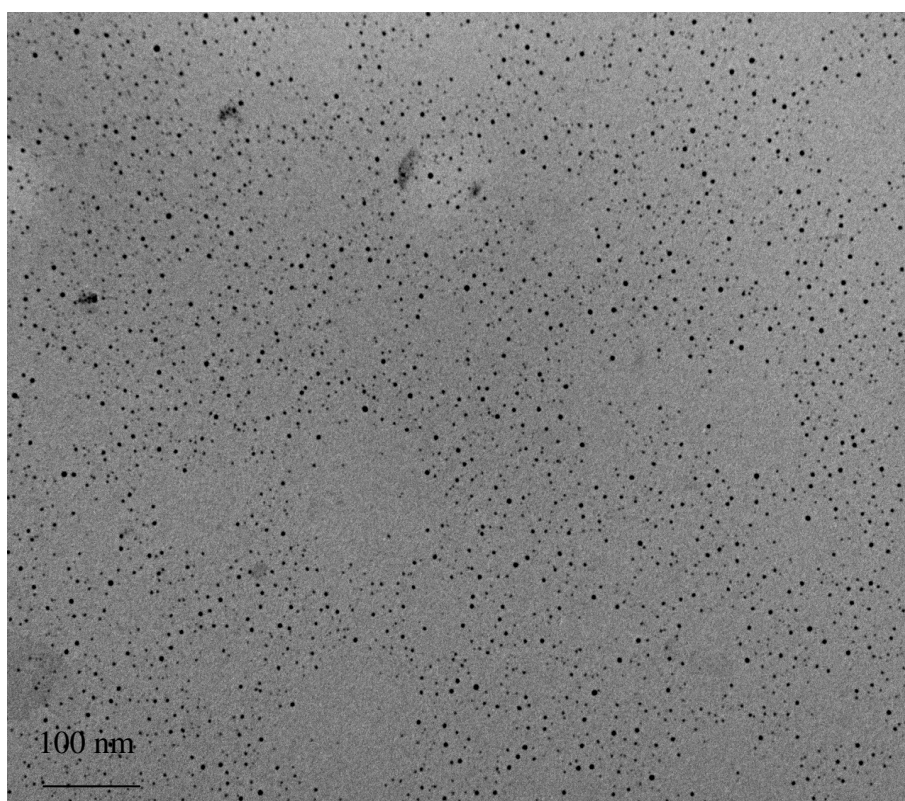
*figura - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo  
disperse in una matrice di polistirene (campione  
invecchiato a 25°C per 8 settimane) (100000 X)*



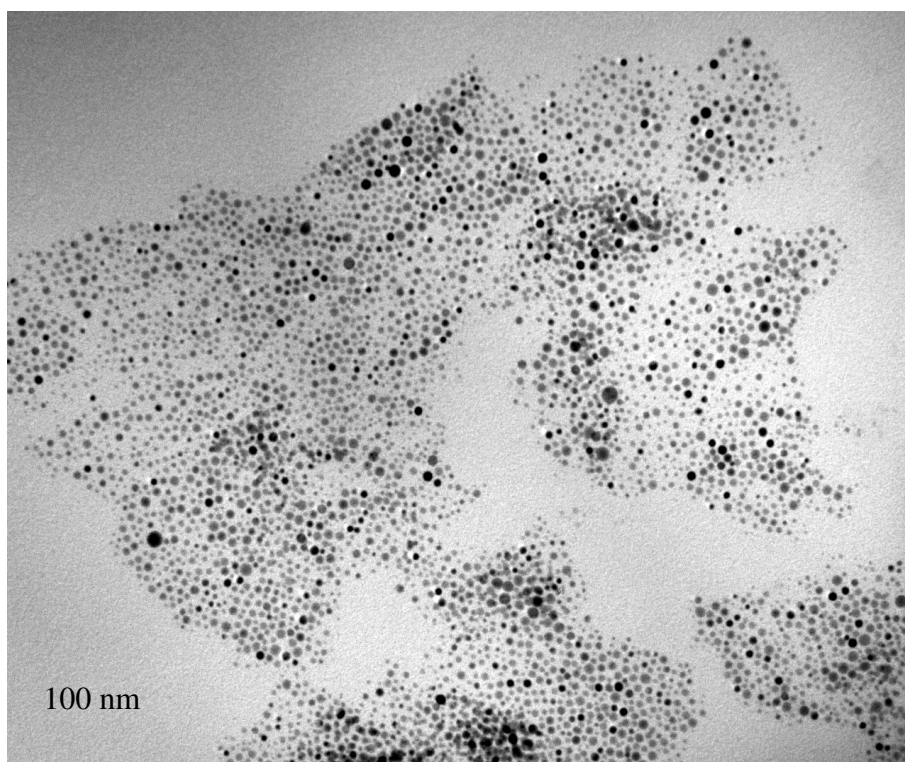
*figura - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo  
disperse in una matrice di polistirene (campione  
invecchiato a 25°C per 8 settimane) (100000 X)*



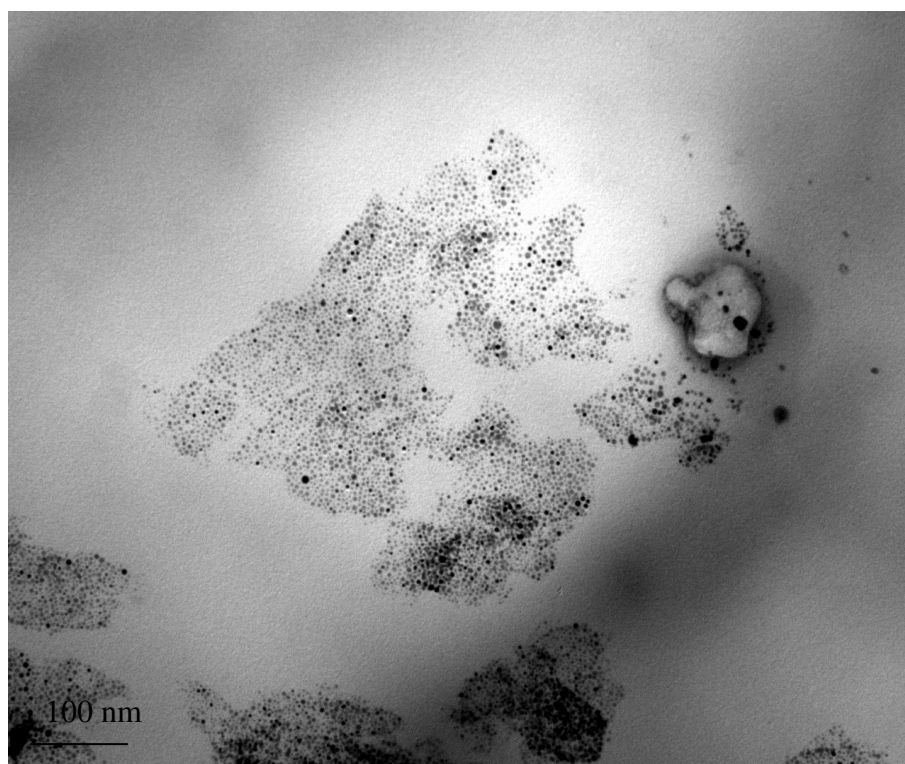
*figura - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo  
disperse in una matrice di polistirene (campione  
invecchiato a 25°C per 8 settimane) (160000 X)*



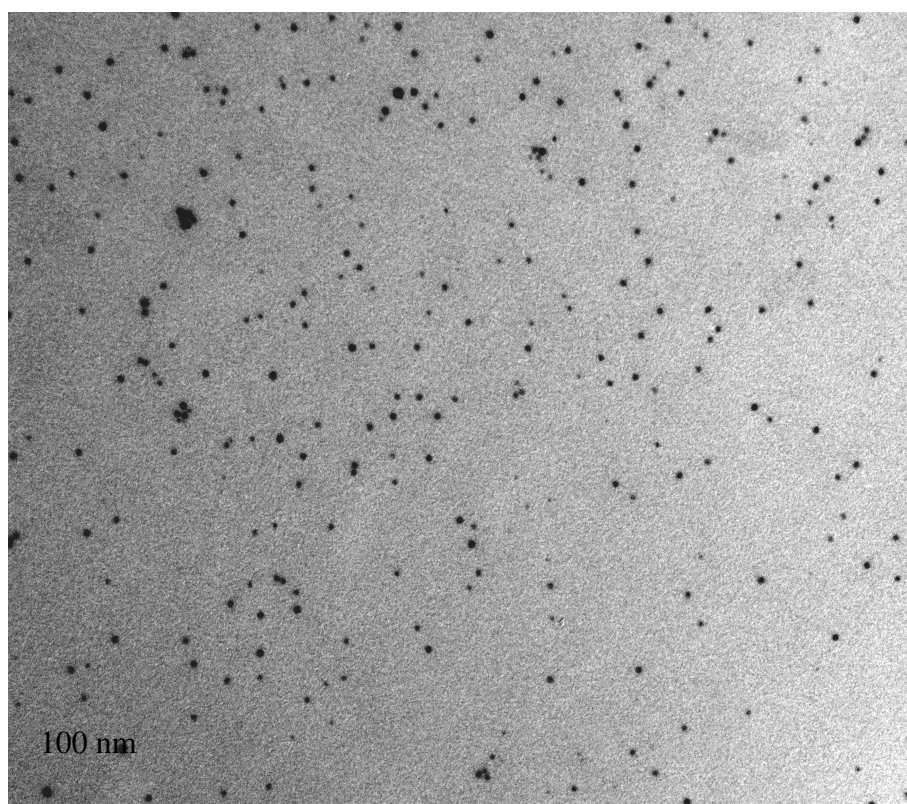
*figura - Immagine TEM di nanoparticelle di piombo  
disperse in una matrice di polistirene (campione  
invecchiato a 25°C per 8 settimane) (80000 X)*



*figura - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (80000X)*

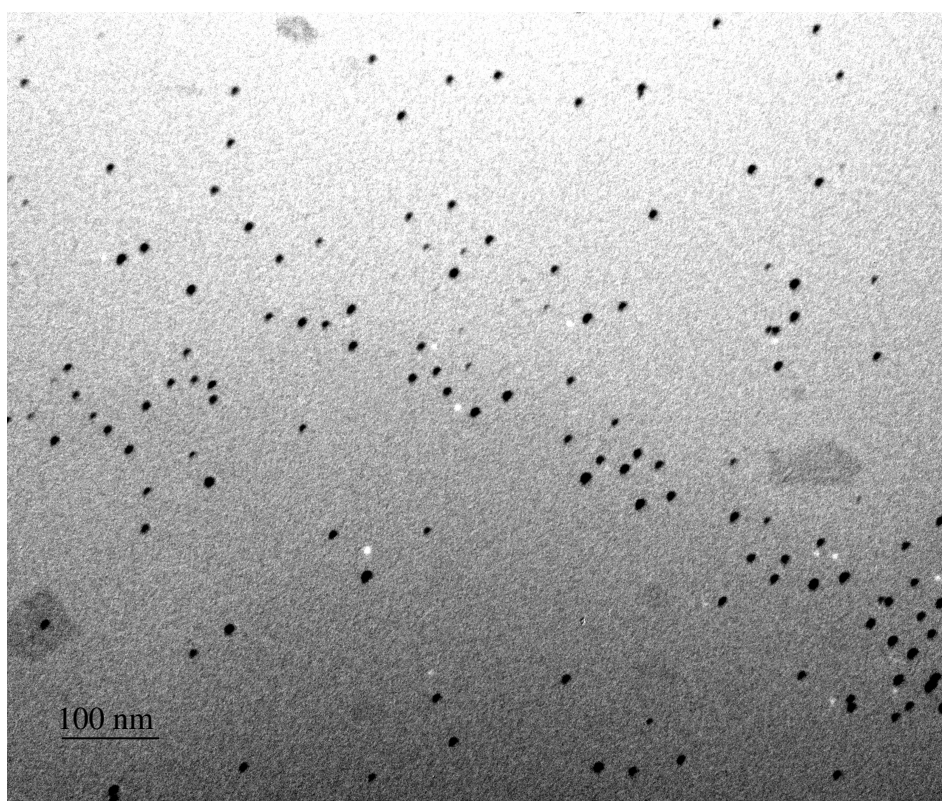


*figura - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (80000X)*

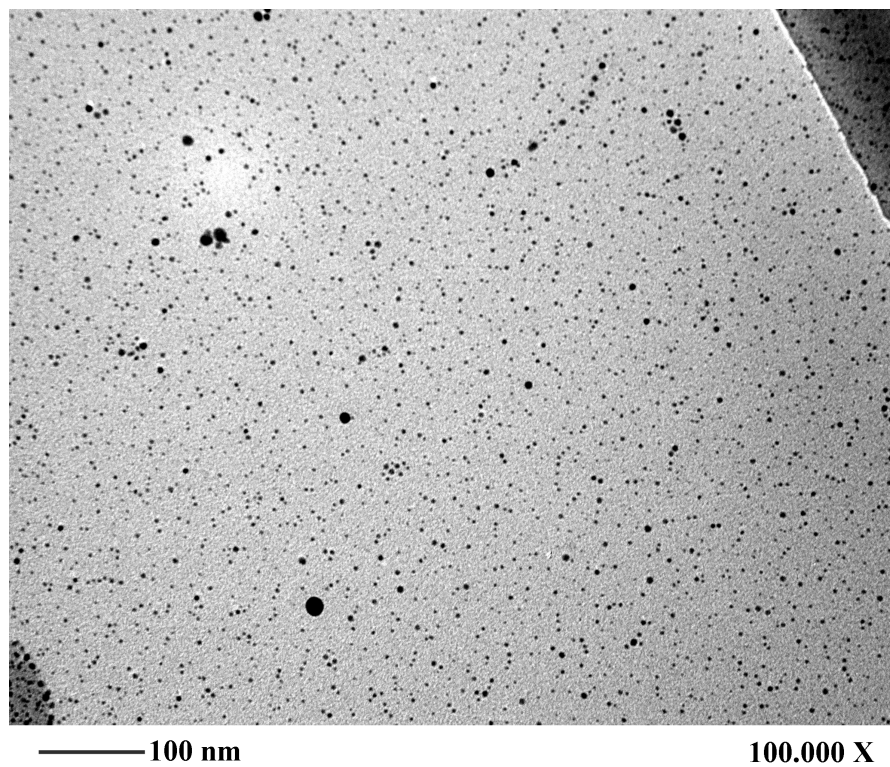


*figura - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (40000X)*





*figura - Immagine TEM di nanoparticelle d'argento disperse in una matrice di polistirene (campione invecchiato a 25°C per 8 settimane) (80000X)*



*figura- Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni metalliche di Ag (campione trattato termicamente a 180 per 5 min)*

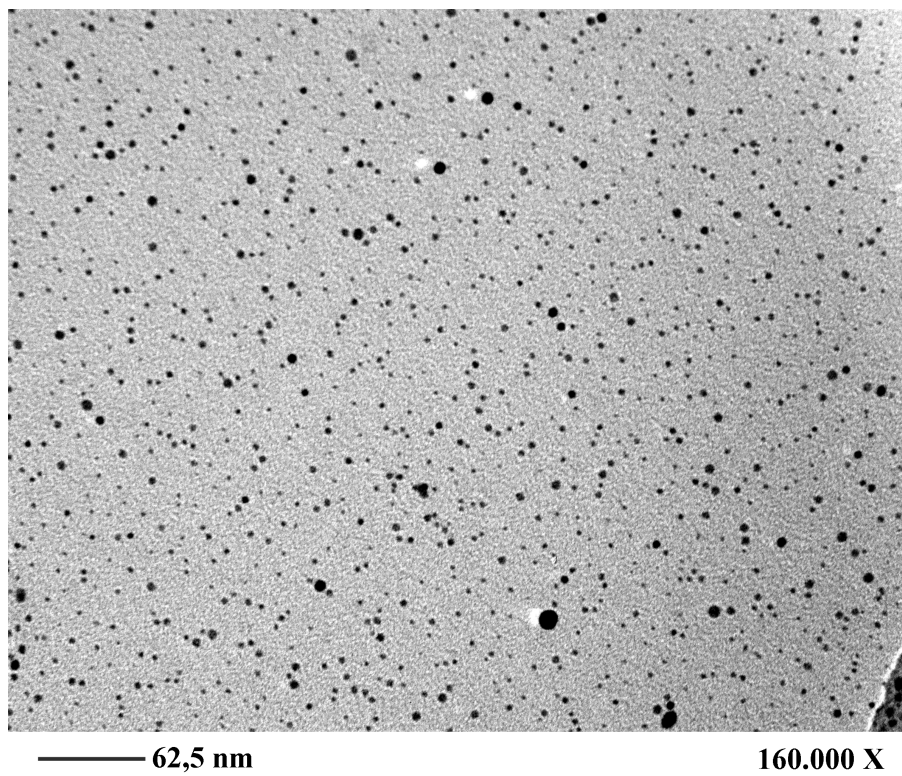
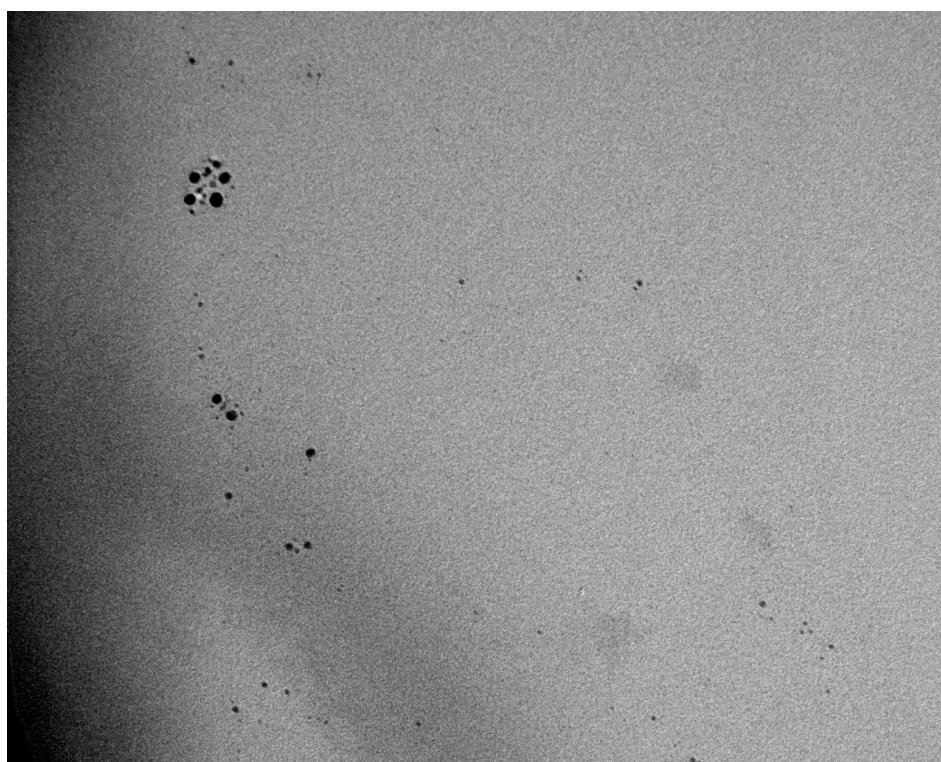


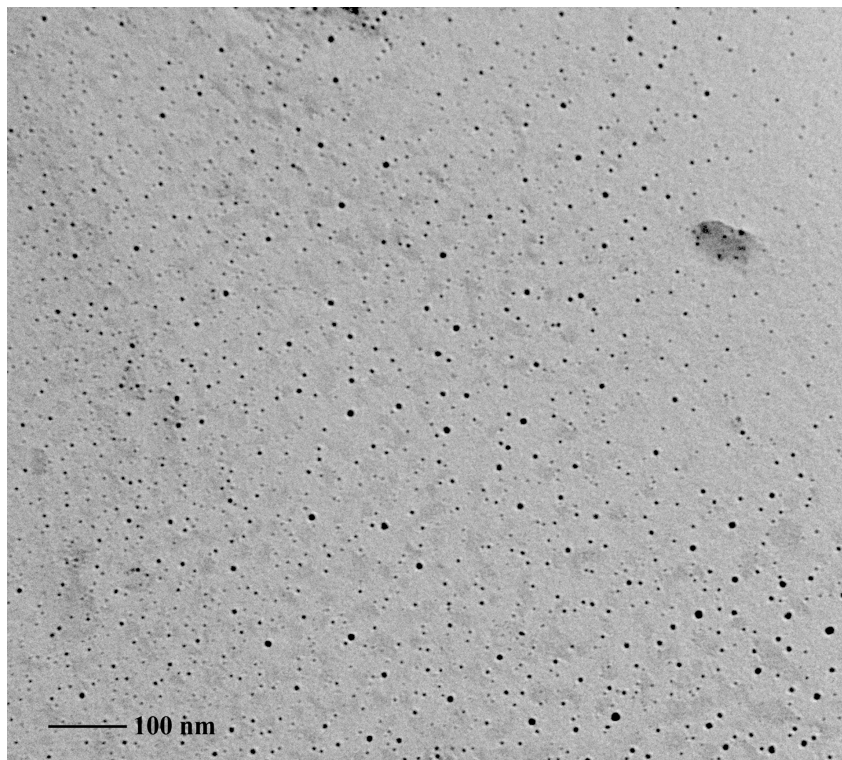
Figura- Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni di Ag metallico  
(campione trattato termicamente a 180 °C per 5 min) (160000x)



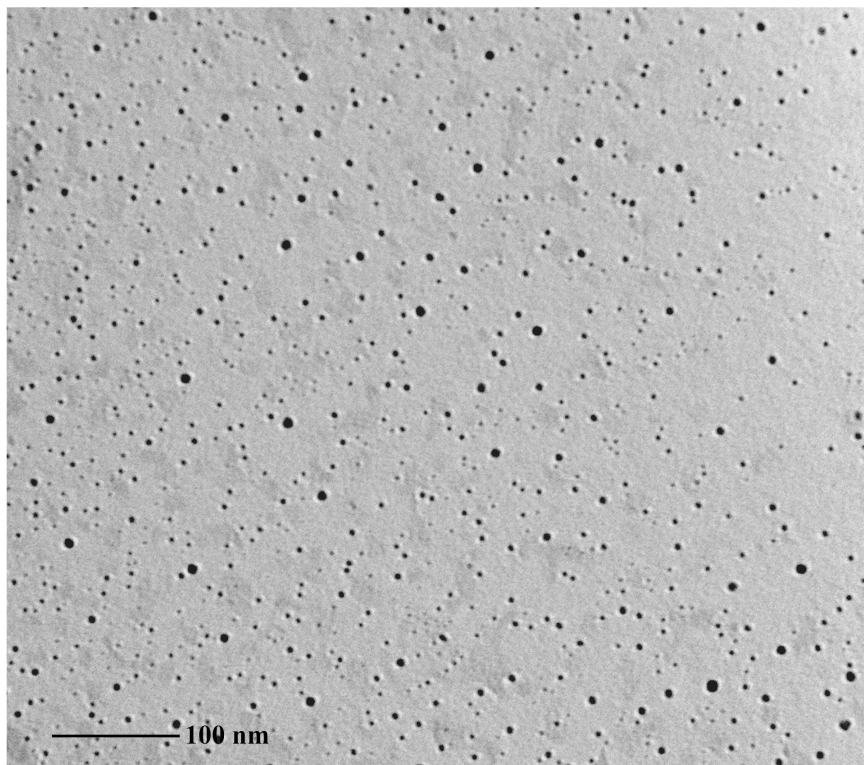
*figura - Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni di Co  
metallico (campione trattato termicamente a 150° C per 5 Minuti )  
(100000X)*



*figura - Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni di Co  
metallico (campione trattato termicamente a 150° C per 5 Minuti )  
(80000X)*



*figura - Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni di Co metallico (campione trattato termicamente a 180°C per 5 min) (40000x)*



*figura- Immagine TEM di una matrice di polistirene con inclusioni metalliche di Co metallico (campione trattato termicamente a 180 °C per 5 min) (80000x)*

***Bibliografia***

Nanostructured Materials and Nanotechnology, H.S. Nalwa. Ed., Academic Press, San Diego, 2001.

Carotenuto, G., 2000, Polymer News 25, 191

Carotenuto, G., 2000, Polymer News 25, 260

Carotenuto, G., 2001, Polymer News 26, 48

Ashoori, R.C., 1996, Nature 379, 413.

McEuen, P.L., 1997, Science 278, 1729.

G. Carotenuto, L. Nicolais,<sup>3</sup> (2002), Mat. Science, Metal/Polymer Nanocomposites: New Materials for Advanced Functional Applications, 303-320

B. Mayer, Formation of noble metal nanoparticles within a polymeric matrix : nanoparticle features and overall morphologies, Material Science and Engineering 1998 155-166.

G. Schmidt (Ed.), Cluster and Colloids. From Theory to Applications, VCH, Weinheim, 1994.



## Bibliografia

A.B.R. Mayer, J. Mark, *Polymer J.* 30 (1998) 197.

Carotenuto, G., 2001, *Polymer News* 26, 119

Carotenuto, G., 2001, *Polymer News* 26, 234

Carotenuto, G., 2001, *Polymer News* 26, 278

Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical properties of Metal Cluster*, Ed. J.P. Toennies, Springer-Verlag (Berlin), 1993

C.L. Baigent, G. Muller, *Experientia* 36 (1980) 472.

Rosén A., 1998, *Adv. in Quantum Chem.* 30, 235

Wautelet, M., 1990, *Solid State Comm.* 74, 1237

Wang, Z.L., Petroski, J.M., Green, T.C., 1998, *J.Phys.Chem. B* 102 (32), 145

*Nanoscale Materials in Chemistry*, K.J. Klabunde Ed., Marcel Dekker. Inc., New York, 1997

## Bibliografia

Advanced Catalysts and Nanostructured Materials, W.R. Moser Ed., Academic Press, San Diego 1996, Chap.8 197 -212

Sugimoto, T., 2001, Monodispersed Particles, Elsevier Science, Sendai, Japan. Fine Particles Synthesis, characterization and mechanism of growth, Ed. Tadao Sugimoto, New York, 2000, 460-496

Zhang, Y., Liao, S, Fan, Y., Xu, J., Wang, F., 2001, Journal of Nanoparticles Research.3, 23

Rieke, R. D., Bales, S.E.:1974, J. Am. Chem. Soc., 96(6),1975.

W.R. Moser, Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods, Chapman and Hall, New York, 1996

Y.Volokitin, J. Sinzig, L.J.de Jongh, G. Schimid, I.Moiseev, Nature, 1994,367, 716.

Y.-Y. Yu, S.-S.Chang, C.- L. Lee, C.R.C. Wang, J. Phys. Chem. 101 (1997) 6661.

M.T. Reetz, W. Heilbig, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7401.

Watkins, J.J. McCarthy, T.J.,1995, Chem. of Mater., 7 (11), 1991.

## Bibliografia

Bronstein, M., Mirzoeva, E.Sh., Seregina, M.V., Valetsky, P.M., Solodovnikov, S.P., Register, R.A., 1996, ACS Symp. Ser., 622, 102.

Fragalà, M.E., Compagnini, G., Malandrino, G., Spinella, C., Puglisi, O., 1999, Eur. Phys. J. D 9, 631.

Chen, L., Yang, W.J., Yang, C.Z., 1997, J. Mater. Sci. 32, 3571.

Nasr, G.M., Badawy, M.M., 1995, Polym. Intern. 38 (3), 249.+

Wizel, S., Margel, S., Gedanken, A., 2000, Polym. Int. 49, 445.

Kruus, P., O' Neill, M., Robertson, D., 1990, Ultrasonics 28, 304.

Price, G. J., Smith, P. F., West, P.J., 1991, Ultrasonics 29, 166.

R.L. Whetten, et al., J. Phys. Chem. B 101(40) (1997) 7885-91.

R. L. Whetten, et al., Adv. Mater. 8, 428-433 (1996).

R. L. Whetten, Phil. Mag. Lett. 75, 321-7 (1997).

G. Carotenuto et al., Eur. Phys. J. B 24, 437-441 (2003)

A. Frey-Wyssling, Protoplasma 27, 563 (1937).

## Bibliografia

- E.H. Land, *J. Opt. Soc. Am.* 41, 957 (1952).
- S. Berkman, J. Bohm, H. Zocher, *Z. Phys. Chem.* 124, 83 (1926).
- A. Frey-Wyssling, *Protoplasma* 27, 372 (1937).
- A.M. Lyons, S. Nakahara, M.A. Marcus, E.M. Pearce, J.V. Waszczak, *J. Phys. Chem.* 95, 1098 (1991).
- G.M. Nasr, M.M. Badawy, *Polym. Intern.* 38(3), 249 (1995).
- M. Bronstein, E.Sh. Mirzoeva, M.V. Seregina, P.M. Valetsky, S.P. Solodovnikov, R.A. Register, *ACS Symp. Ser.*, 622, 102 (1996).
- L. Chen, W.J. Yang, C.Z. Yang, *J. Mater. Sci.* 32, 3571 (1997).
- Y. Zhu, Y. Qian, X. Li, M. Zhang, *Chem. Commun.*, 1081 (1997).
- M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, G. Jin, *Mater. Res. Bull.* 36, 853 (2001).
- M.E. Fragalà, G. Compagnini, G. Malandrino, C. Spinella, O. Puglisi, *Eur. Phys. J. D* 9, 631 (1999).
- C. Huang, C.Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1692 (1999).

## Bibliografia

- S. Wizek, S. Margel, A. Gedanken, *Polym. Int.* 49, 445 (2000).
- J.J. Watkins, T.J. McCarthy, *Chem. of Mater.* 7(11), 1991 (1995).
- K.E. Gonsalves, G. Carlson, X. Chen, S.K. Gayen, R. Perez, M. Jose-Yacaman, *Nanostructured Mater.* 7, 293 (1996); K.E. Gonsalves, G. Carlson, X. Chen, J. Kumar, F. Aranda, R. Perez, M. Jose-Yacaman, *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 948 (1996).
- Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *J. Mater. Sci.* 34, 3859 (1999); Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Adv. Mater.* 11, 223 (1999).
- L. Nicolais, G. Carotenuto, Wiley Interscience, **Metal-Polymer Nanocomposites**
- F. Esposito, V. Casuscelli, M. V. Volpe, G. Carotenuto, L. Nicolais, *J. Polymer News* Vol. 30, No 9, 296 (2005)