

Funzionalizzazione delle superfici e materiali nanocompositi

Federica Bondioli





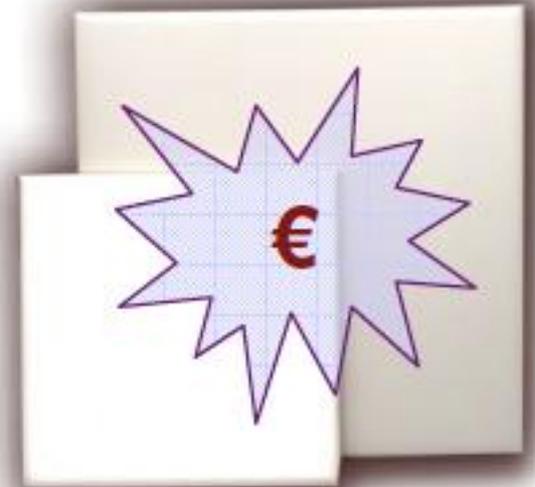
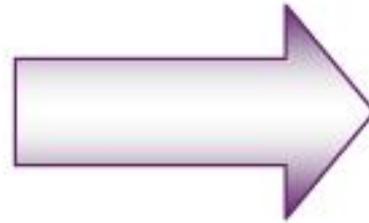
Cosa significa funzionalizzare le superfici ?



Conferire **NUOVE FUNZIONI** oltre a quelle intrinsecamente già possedute



Prodotto Standard



Prodotto ad alto valore aggiunto



1. Funzionalizzazione estetica

- Tecnologie industriali
- Beniculturali

2. Funzionalizzazione meccanica

- Nanosintering
- Tecnologie innovative

3. Autopulenza

4. Nanocompositi

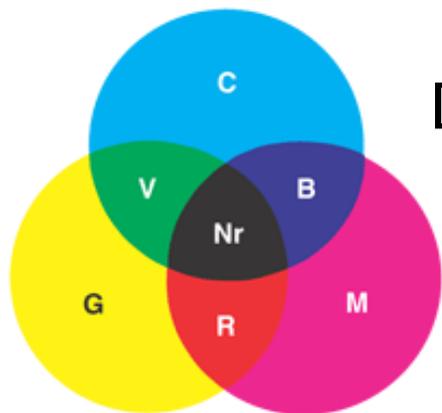


Funzionalizzazione estetica: decorazione ceramica



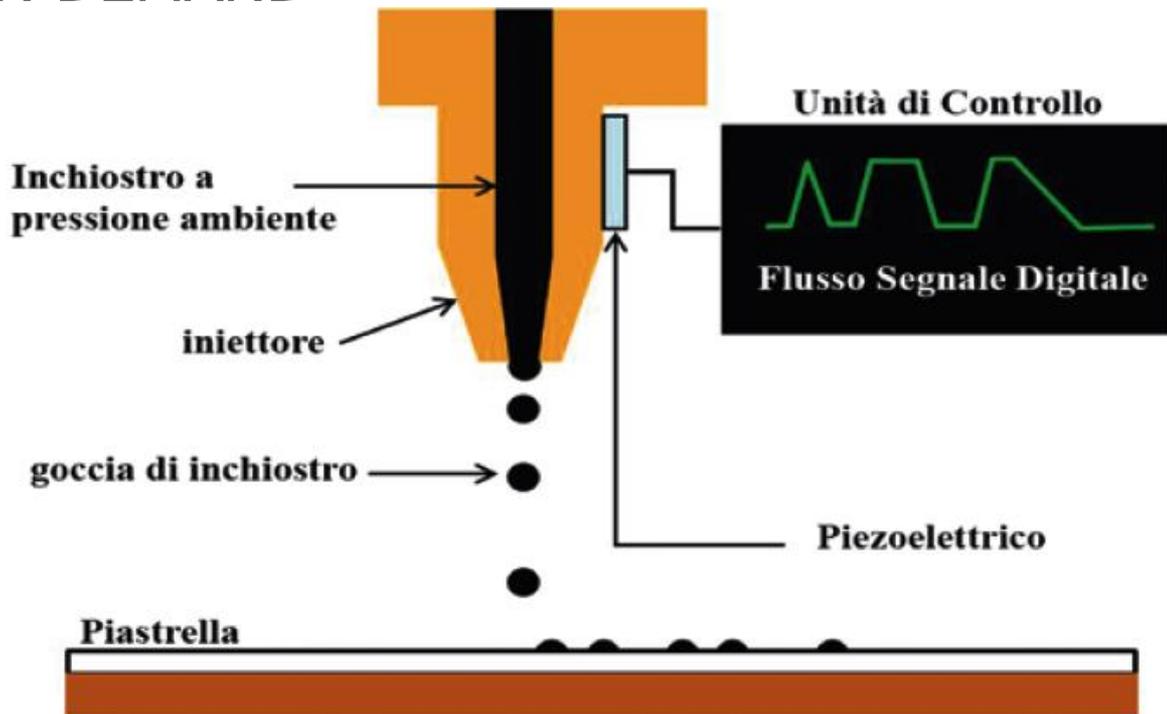
Il decoro viene applicato sul supporto tramite piccole gocce di inchiostro appositamente formulato, emesso dalla testina di stampa.

DROP ON DEMAND



Sintesi sottrattiva
del colore

Alto livello qualitativo
della decorazione

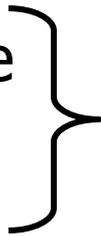




Stampanti a getto di inchiostro



tecnica di immagine
"variabile" o digitale



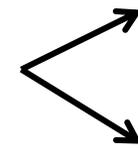
L'immagine viene
trasmessa alla stampante
senza contatto diretto con
il supporto

V G

decorazione su superfici lisce e
irregolari

A G

immagine variabile in
termini di



decoro

N I

cambio di formato

T

elevata velocità di stampa (0.25 – 6 m/s)

A

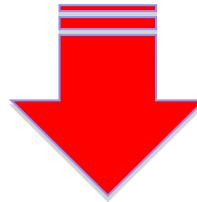
paletta cromatica infinita

spreco di inchiostro minimo

Inchiostri ceramici utilizzati per la decorazione digitale

**1. PIGMENTI CERAMICI
SUPERMACINATI**

2. SALI SOLUBILI



Inchiostri ceramici basati su nanopigmenti

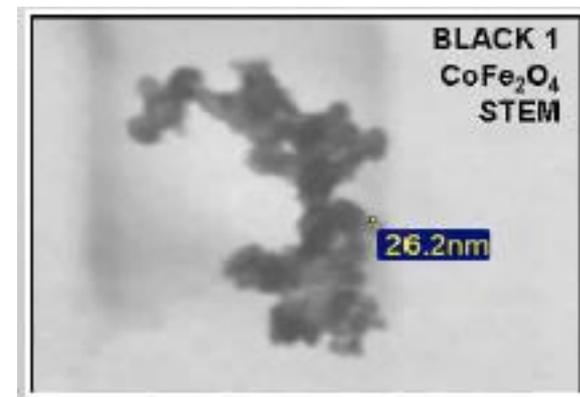
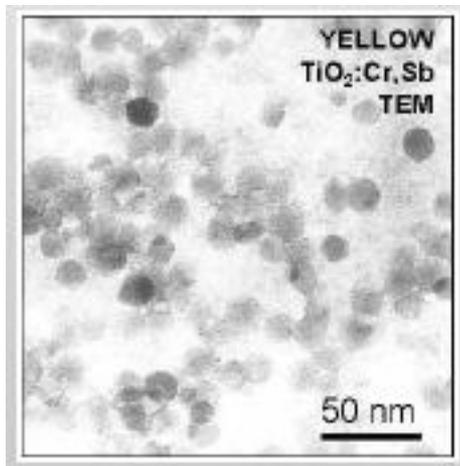
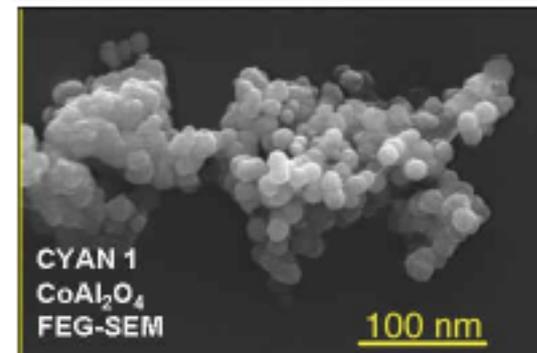
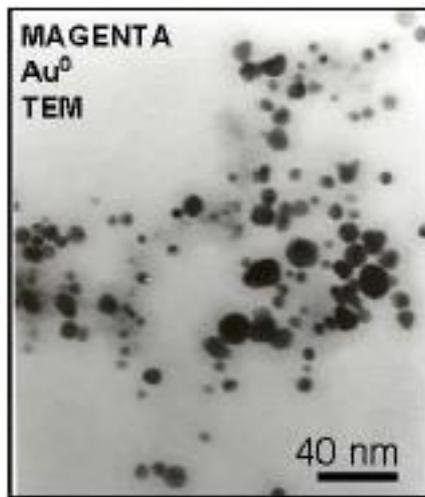
- ✓ sospensioni indefinitamente stabili (in termini di anni)
- ✓ solventi con alti punti di ebollizione
- ✓ inchiostri non corrosivi né tossici
- ✓ ampia scelta dei colori
- ✓ alta maneggiabilità



Nanopigmenti industriali



Sospensioni Parnasos Colorobbia





Applicazione delle nanotecnologie ai Beni Culturali:

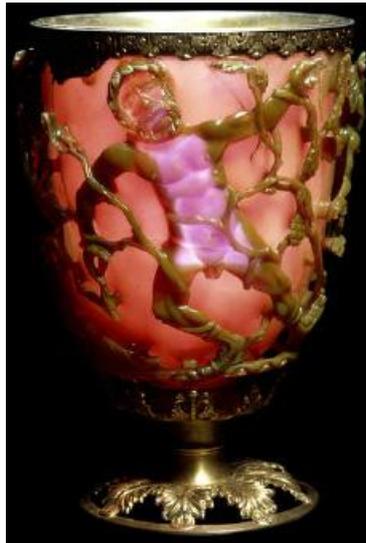
1. applicazioni antiche involontarie
2. applicazioni recenti: nanoprotettivi, nanoconsolidanti



Coppa di Licurgo del IV sec. a.C.



Luce riflessa



Luce trasmessa

Effetto dovuto a particelle di
circa 70 nm di composizione:
70% Ag, 30% Au

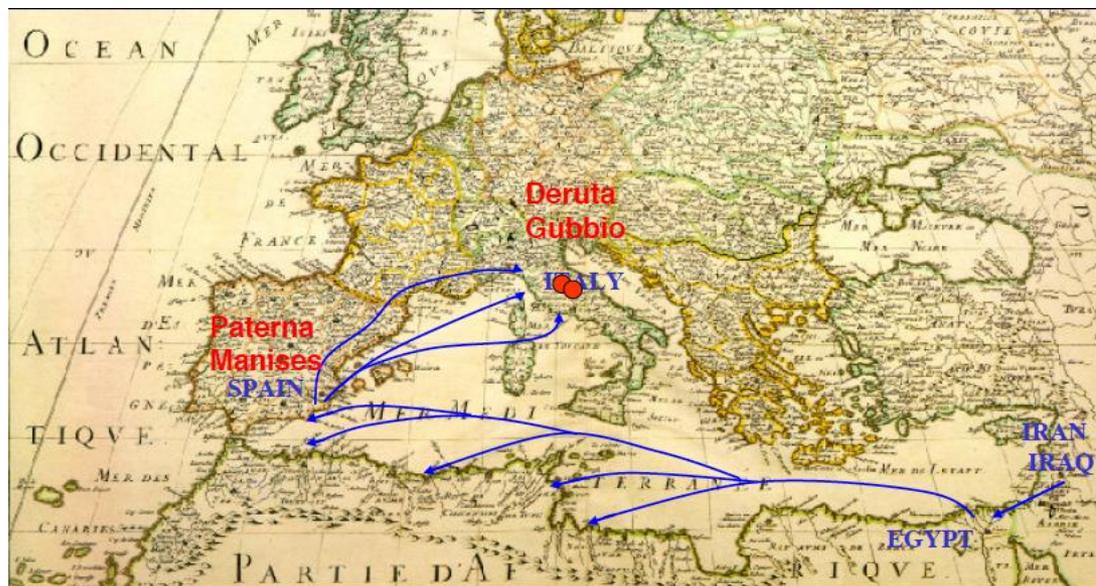
British Museum, Londra



Lustri rinascimentali



Il lustro è una tipica decorazione della ceramica Medievale e Rinascimentale del bacino del Mediterraneo caratterizzata da brillanti riflessi metallici, iridescenze ed effetti cangianti.



Originariamente la tecnica è islamica (IX sec)



1557, C. Piccolpasso
Li tre libri dell'arte del vasaio



Lustri rinascimentali



ROSSO
Cu, sali e ossidi

Rosso da maiolica

Terra rossa
Bolo arminio
Feretto di Spagna
Cinabrio

	A	B
on.	3	6
on.	1	0
on.	2	3
on.	0	3

ORO
Ag e Cu, sali e ossidi

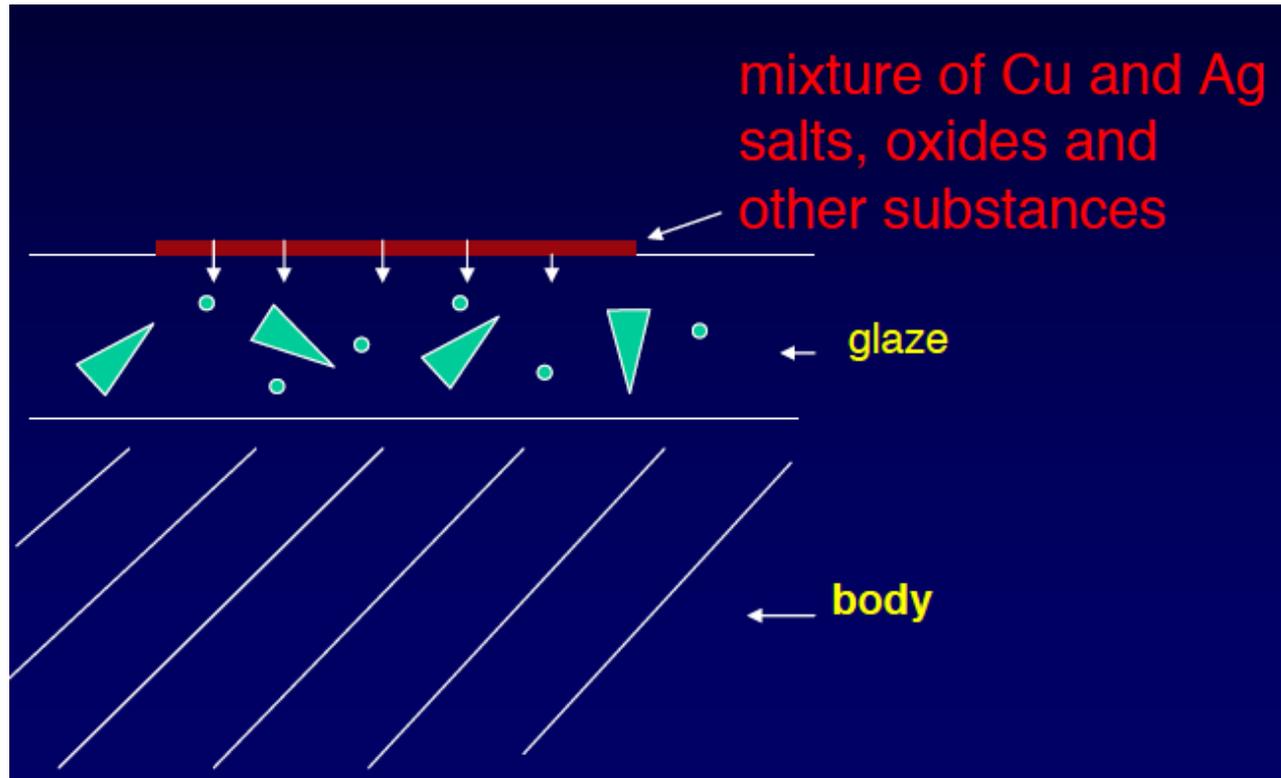


La tecnica del lustro



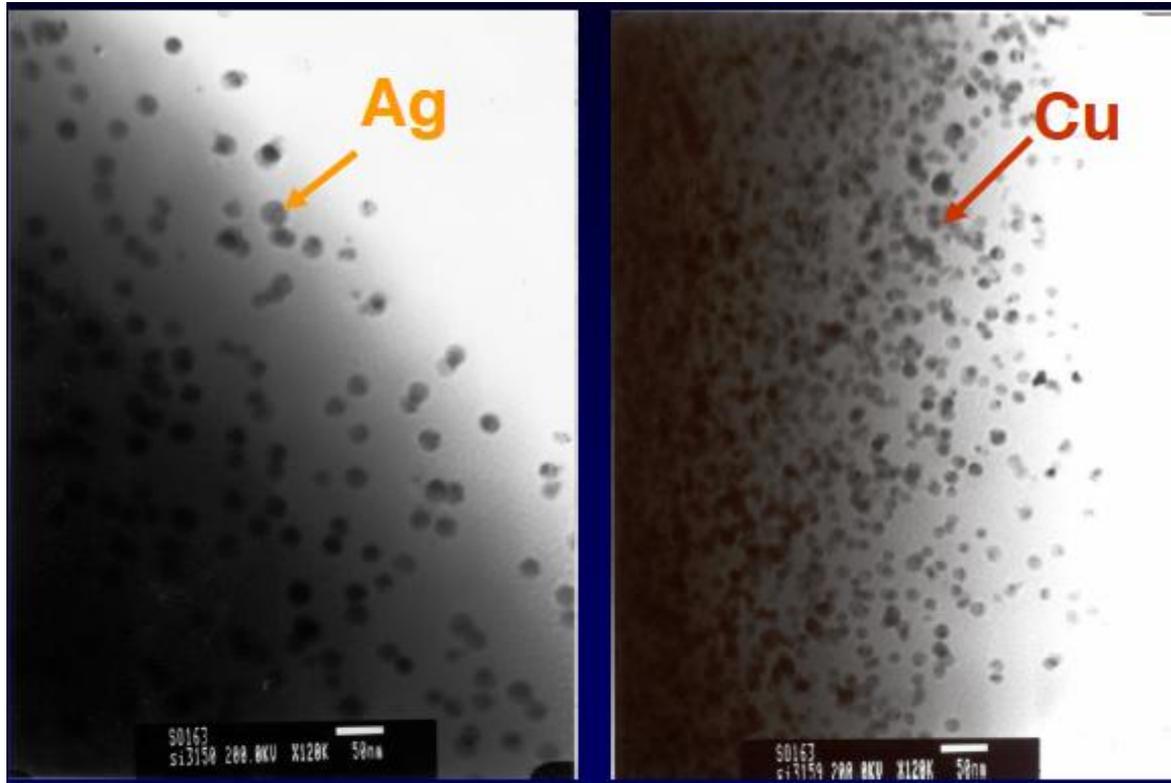
A 600° C in atmosfera riducente:

- il vetro rammollisce;
- lo ione metallico è ridotto allo stato metallico;
- il metallo rimane intrappolato nella matrice vetrosa.





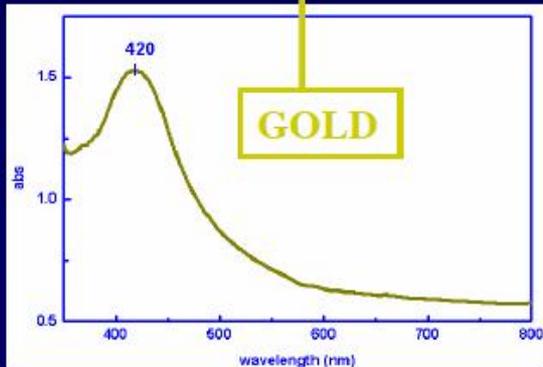
La tecnica del lustro



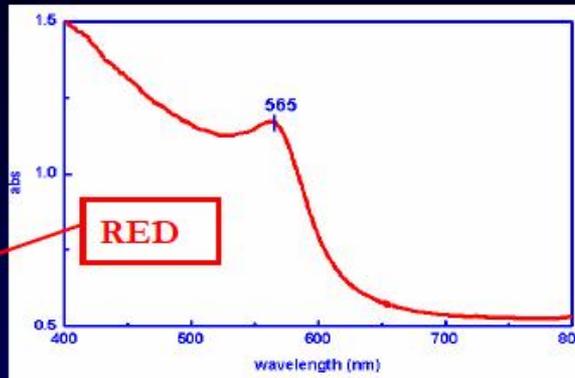
Dispersione in generale non omogenea



OPTICAL study

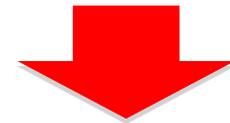


Vis-UV absorption Surface Plasmon Resonance (SPR)



The band at 565 nm is connected to Cu nanocluster formation

SPR at 420 nm indicate the presence of Ag nanoclusters



Forti analogie con i nanocompositi metallo-vetro



Applicazioni recenti: nanoprotettivi, nanoconsolidanti

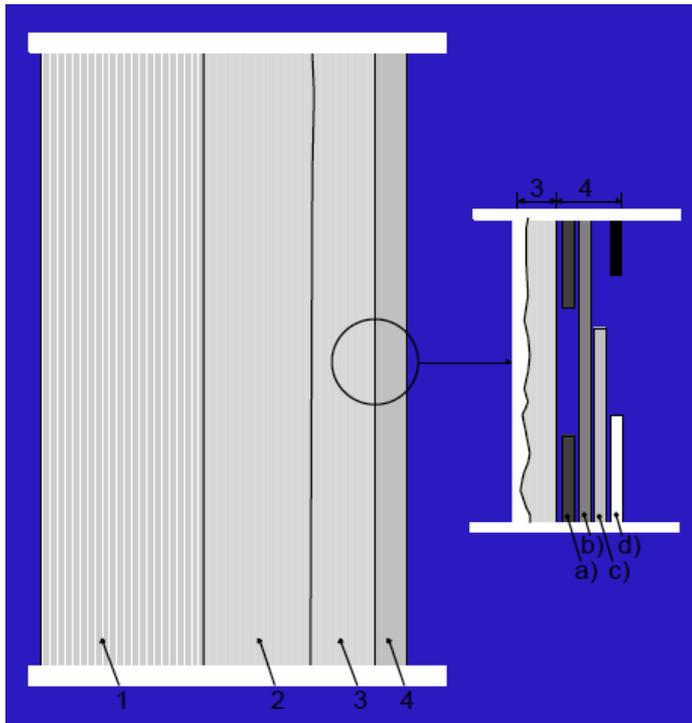
- a. Esperienza sulle nanocalci: Prof. Baglioni
Consolidamento di affreschi
- b. Esperienza del DIMA



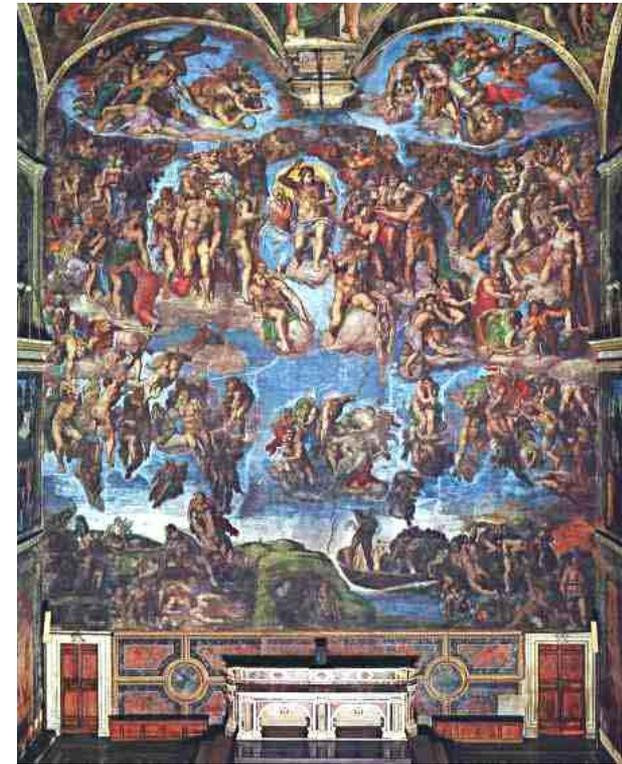
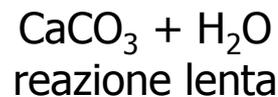
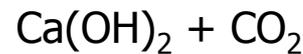
La tecnica del *fresco*



L'affresco è un'antichissima tecnica pittorica che si realizza dipingendo con pigmenti stemperati in acqua su intonaco fresco: in questo modo, una volta che l'intonaco si sia consolidato, il colore ne viene inglobato, acquistando così particolare resistenza all'acqua e al tempo.



1. Muro
2. Arriccio
3. Intonaco
4. Superficie pittorica



Cappella Sistina - Michelangelo



Decadimento dello strato pittorico



Molti fattori, tra i quali il più importante è l'inquinamento atmosferico, determinano perdita di adesione/coesione originando:

✓ polverizzazione superficiale

Beato Angelico, XV sec.
San Domenico che adora il Crocifisso
Chiostrò del Convento di San Marco
Firenze





Decadimento dello strato pittorico



Molti fattori, tra i quali il più importante è l'inquinamento atmosferico, determinano perdita di adesione/coesione originando:

- ✓ polverizzazione superficiale
- ✓ distaccamento dello strato pittorico

Piero della Francesca, XV sec.
Particolare della
Leggenda della Vera Croce
Chiesa di San Francesco
Arezzo





Decadimento dello strato pittorico



Molti fattori, tra i quali il più importante è l'inquinamento atmosferico, determinano perdita di adesione/coesione originando:

- ✓ polverizzazione superficiale
- ✓ distaccamento dello strato pittorico
- ✓ opacizzazione superficiale

G.D. Sogliani, XVI sec.
Particolare della Ultima Cena
Convento di San Marco
Firenze





Necessità di pre-consolidamento

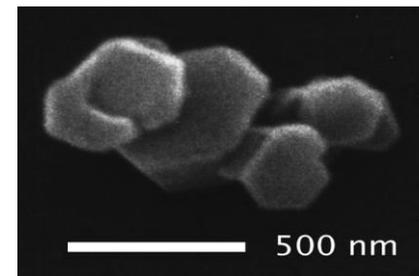
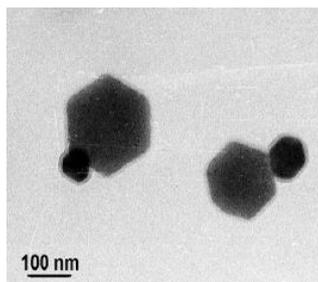


Strategia della ricerca eseguita a UniFi:

- utilizzo di dispersioni di nanocalci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per incrementare la stabilità della dispersione e favorire la penetrazione del legante all'interno dello strato pittorico

Perché nanopolveri?

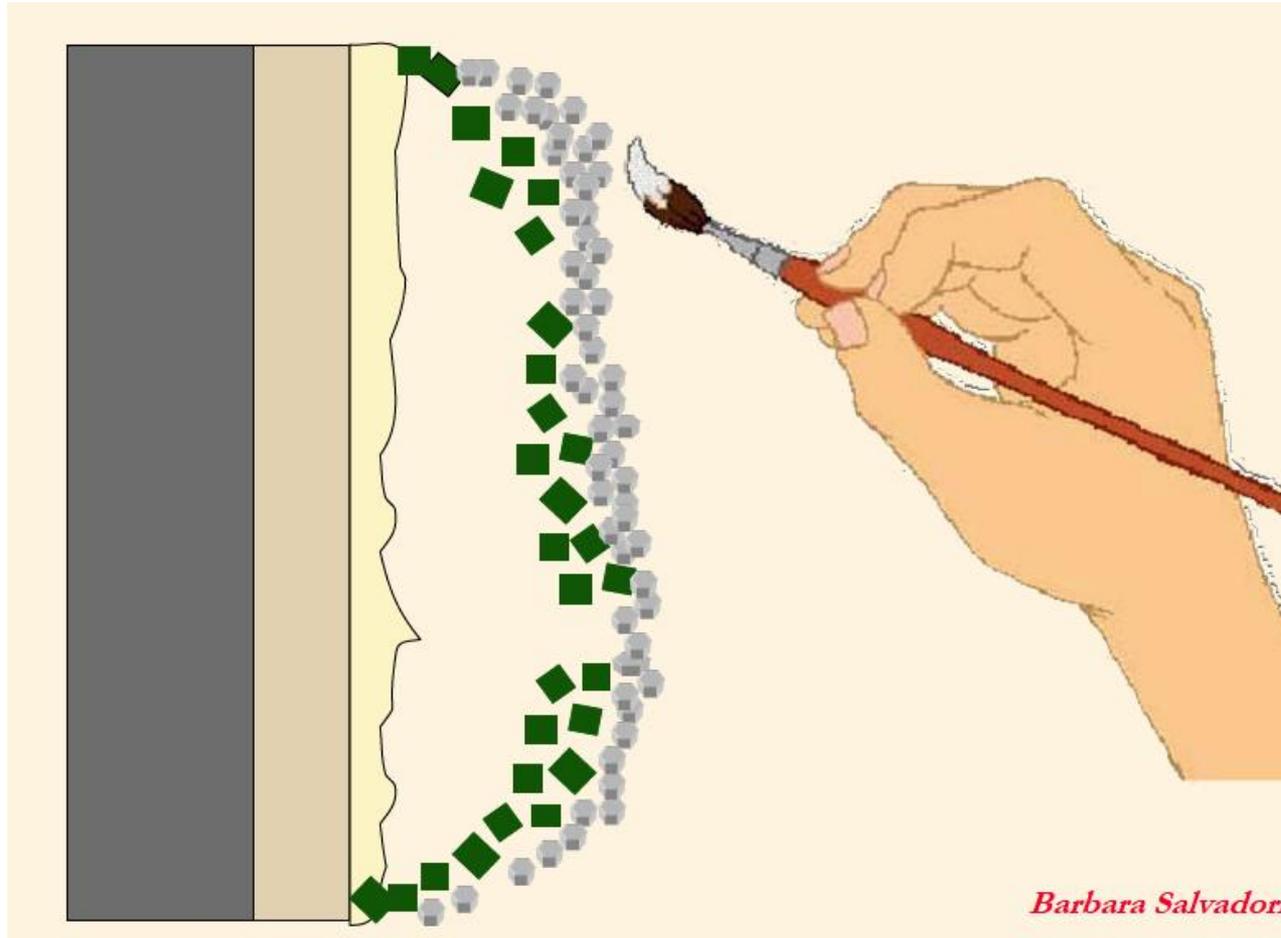
- miglior penetrazione dell'agente legante nella superficie pittorica;
- forte riduzione dell'effetto sbiancante;
- riempimento dei pori più piccoli.



R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, A new method for consolidating wall painting based on dispersions of lime in alcohol, *Studies in Conservation*, 45 (2000) 154

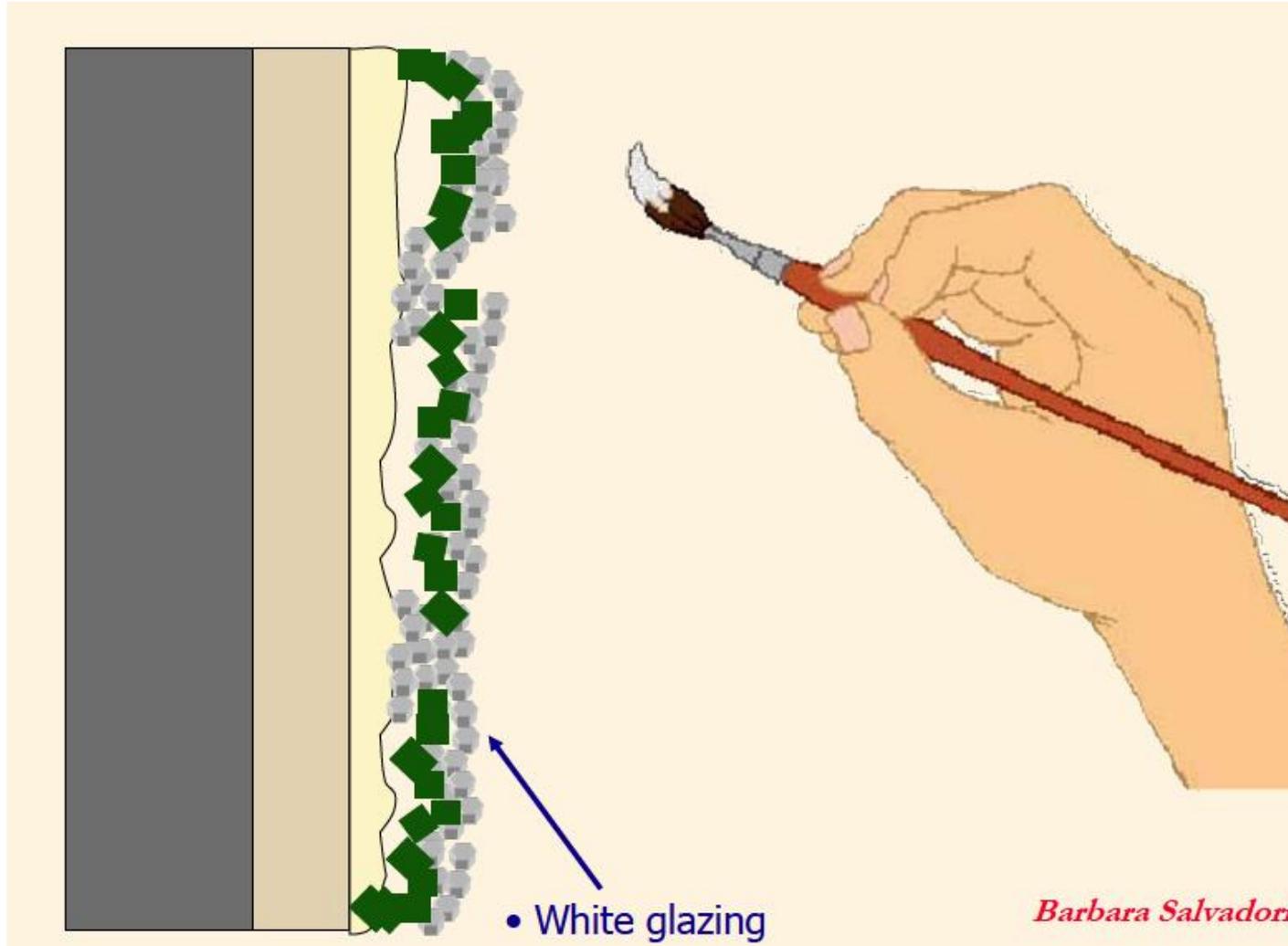


Meccanismo di azione delle sospensioni concentrate



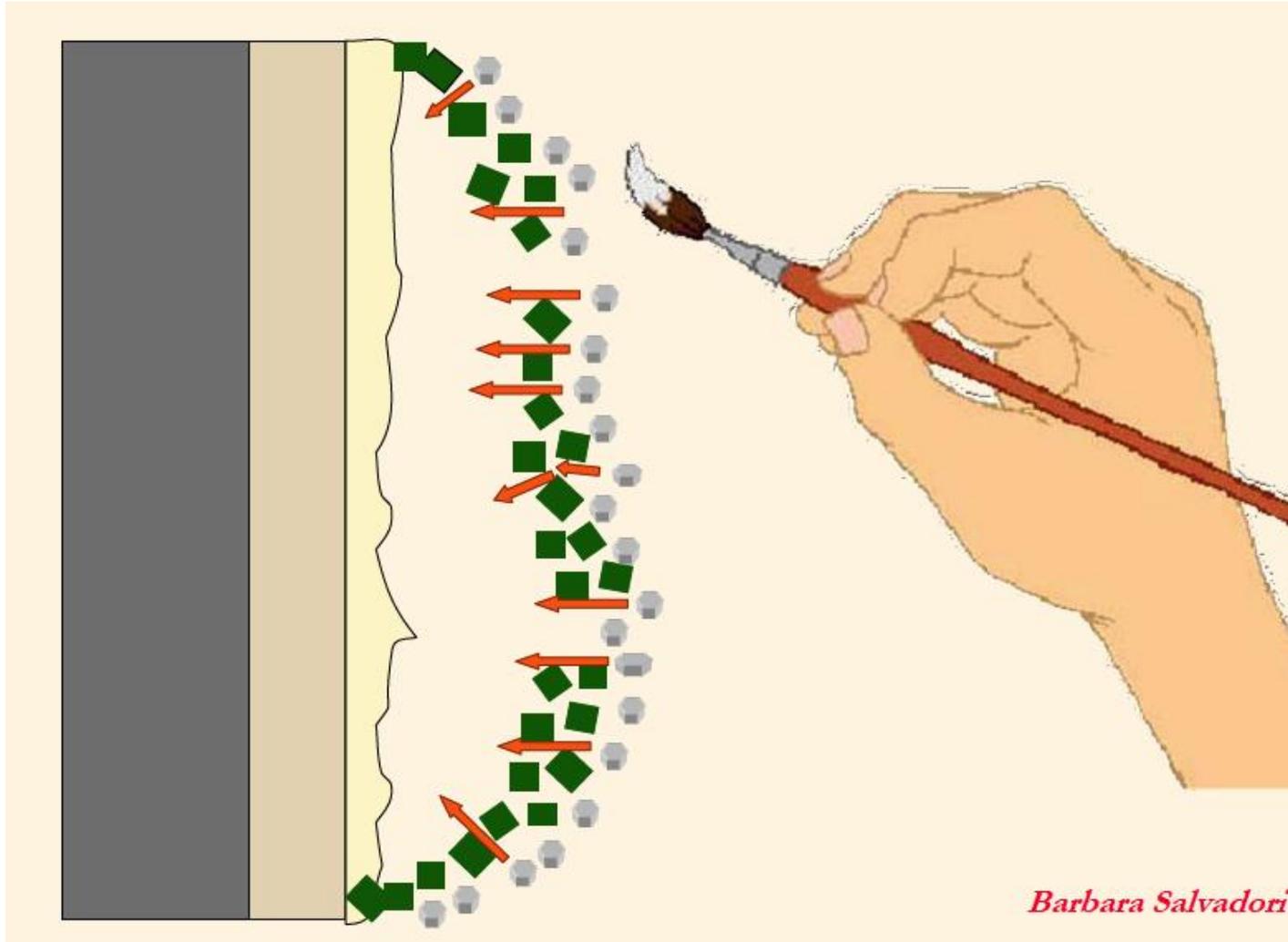


Meccanismo di azione delle sospensioni concentrate



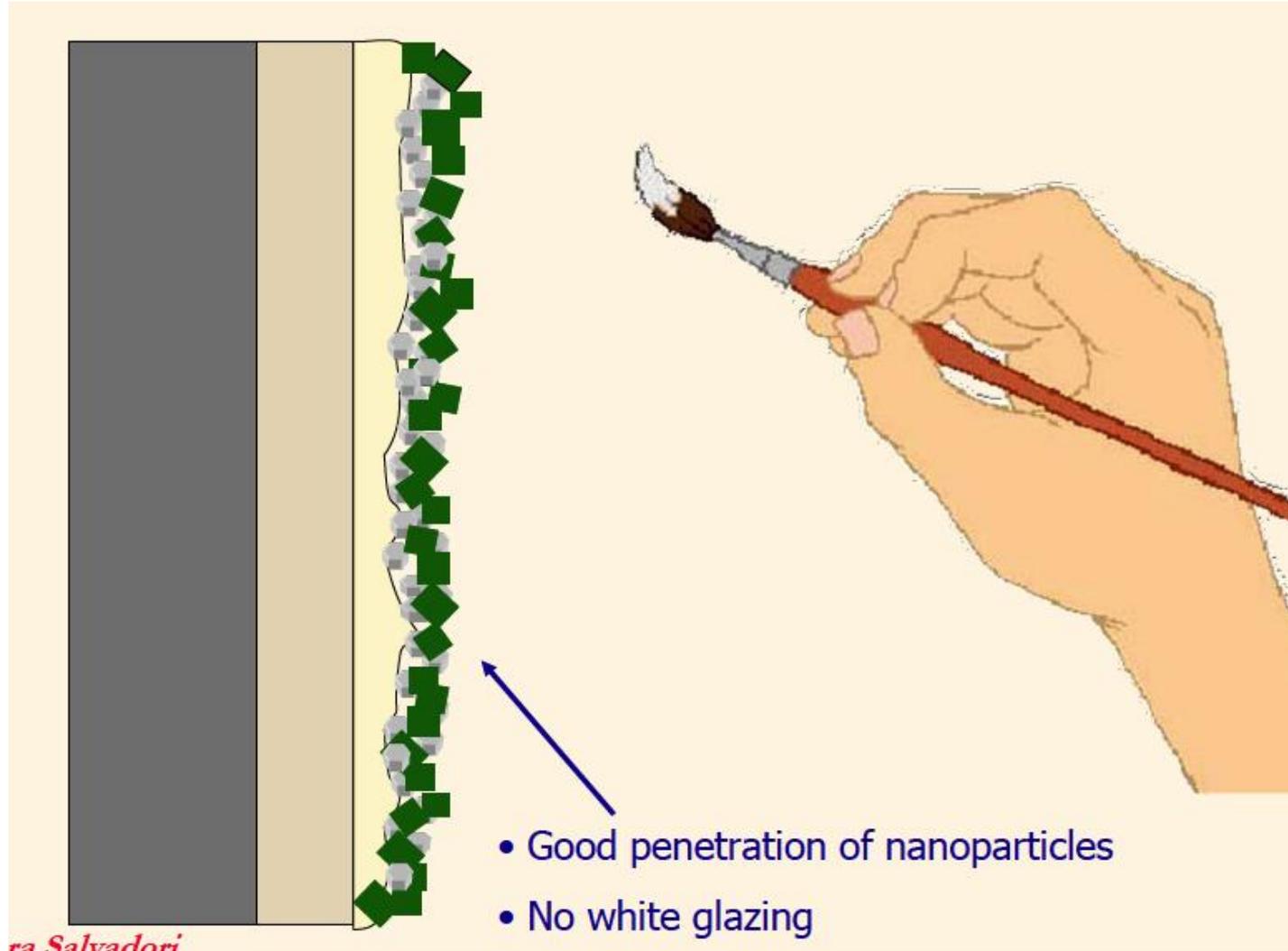


Meccanismo di azione delle sospensioni diluite





Meccanismo di azione delle sospensioni diluite



ra Salvadori

Federica Bondioli



Basilica di San Zeno (Verona)



PRIMA



DOPO



Basilica di San Zeno (Verona)



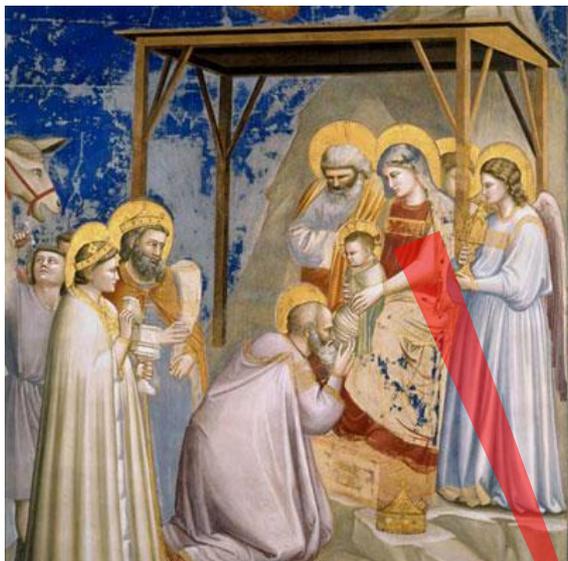
PRIMA



DOPO



Esperienze del DIMA



Applicazione di sospensioni di nanoparticelle per il restauro nel campo dei Beni Culturali per stabilizzare diversi tipo di coloranti.

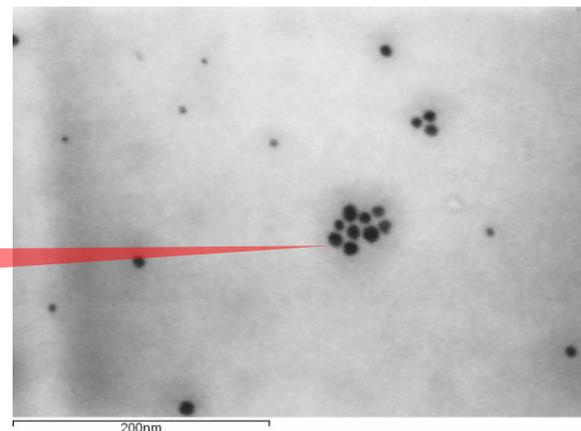
BBCCTUS | FACOLTÀ DI CONSERVAZIONE
DEI BENI CULTURALI
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA



DIMA



CE.RI.COL
CENTRO RICERCHE COLOROBIA





L'utilizzo di nanoparticelle in questo campo può essere volto a:

- **protezione:** le resine organiche usate negli ultimi 50 anni dimostrano scarsa durabilità in molti casi peggiorando l'apparenza e le condizioni di un'opera d'arte.

L'utilizzo di coating inorganici può risolvere questi problemi grazie alla loro durabilità a lungo termine; inoltre si possono ipotizzare anche superfici autopulenti e antibattericida.

- **colore:** i colori attualmente utilizzati per l'integrazione pittorica hanno spesso problemi di modificazione di tono nel tempo. I nanopigmenti inorganici hanno invece un'elevata stabilità.

- **consolidamento:** l'uso di nanosilici iniettate nel substrato possono essere un'alternativa all'utilizzo delle nanocalci attualmente utilizzate mentre l'utilizzo di nano allumina e/o nano zirconia può incrementare la resistenza al graffio superficiale del materiale.

1. Effetto protettivo

Materiali:

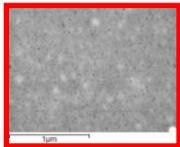
pannelli di legno preparati "a fresco"
(C. Cennini, 1390, Libro dell'arte)

Pigmenti:

Lacca di Garanza
Blue oltremare

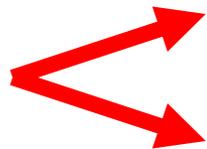
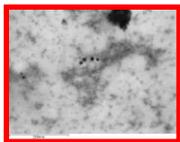
"Protettivi" NANO:

TiO₂



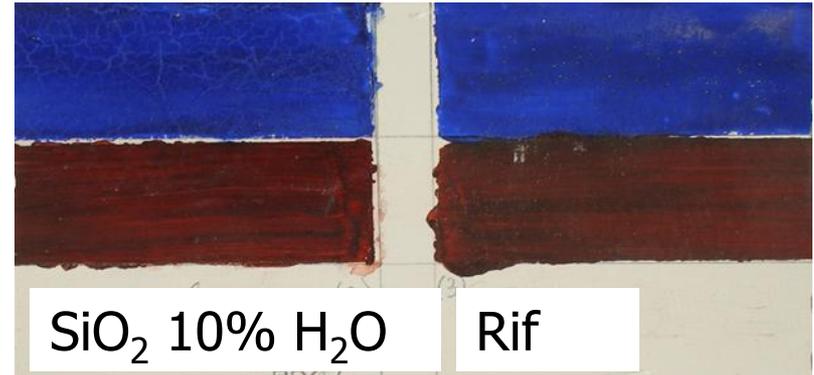
SiO₂

ZrO₂

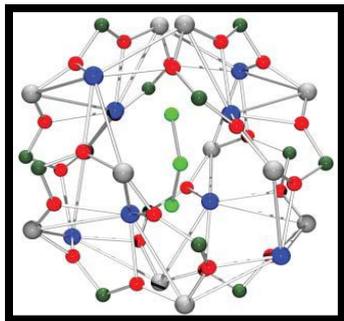


DEG

H₂O



Considerata la trasparenza di queste nanoparticelle con un diametro medio inferiore al potere risolutivo dell'occhio umano, l'obiettivo è ottenere una barriera fisica per i pigmenti instabili alle principali fonti di attacco chimico e fisico.



1) BLU OLTREMARE ARTIFICIALE;

- alluminosilicato con zolfo e sodio con formula chimica:
 $\text{Na}_{6.9}[\text{Al}_{5.6}\text{Si}_{6.4}\text{O}_{24}]\text{S}_{2.0}$
- vira verso una colorazione verdastra poiché instabile all'umidità e raggi UV



2) LACCA DI ROBBIA O GARANZA:

- ricavato dalla pianta alizarina;
- formula chimica: $C_{14}H_8O_4$;
- colorazione rosso rubino – bruno;
- vira verso il colore blu poiché instabile all'umidità e raggi UV



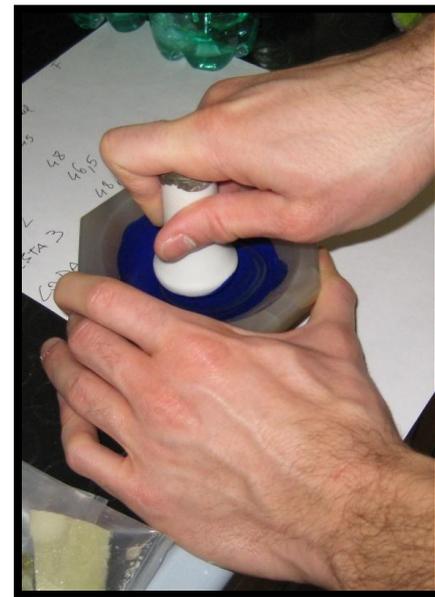
Ricetta Cennini

per la preparazione dei supporti

Tecnica acquerello
mescolare:

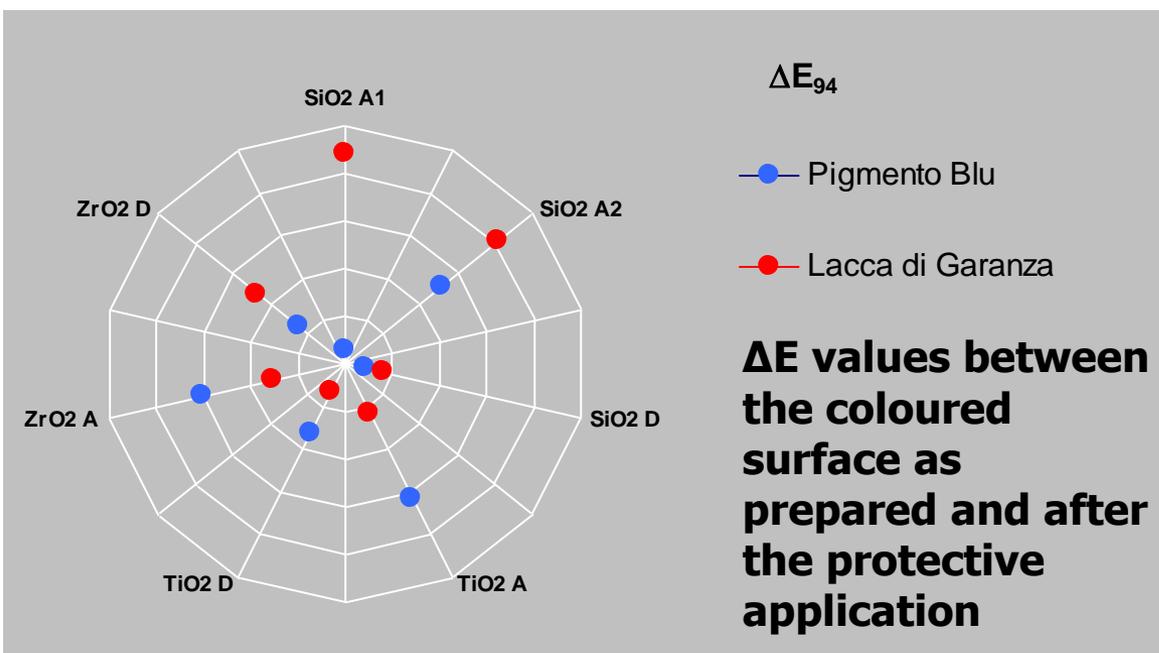
1) pigmento in polvere

1) medium legante: 2 parti di acqua + 1
parte di gomma arabica





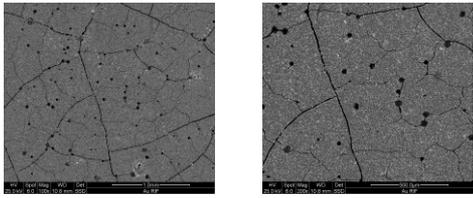
Variazione di tono e di gloss dopo l'applicazione



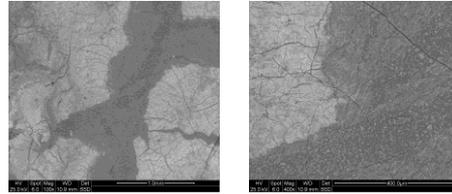
Legenda:
 A sospensione in acqua
 D sospensione in DEG
 A1 = 30% A2 = 10%

	Blu Pigment		Lacca di garanzia	
	20°	60°	20°	60°
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
SiO ₂ A1	0.83	8.67	0.53	5.63
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
SiO ₂ A2	0.90	8.53	0.73	3.57
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
SiO ₂ D	1.33	12.13	0.47	1.47
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
TiO ₂ A	1.33	9.47	0.53	2.60
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
TiO ₂ D	1.37	9.53	0.43	1.87
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
ZrO ₂ A	1.20	8.00	0.33	1.80
TQ	1.00	4.17	0.53	1.20
ZrO ₂ D	0.73	7.17	0.60	2.93

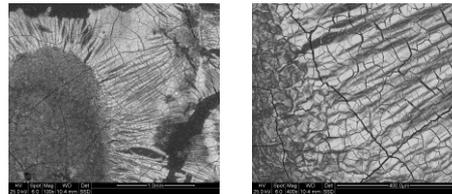
Microstruttura del film dopo l'applicazione



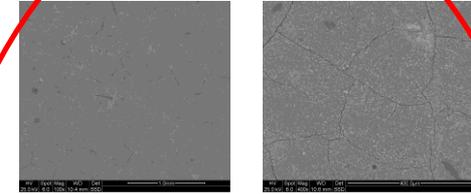
Pigmento blue



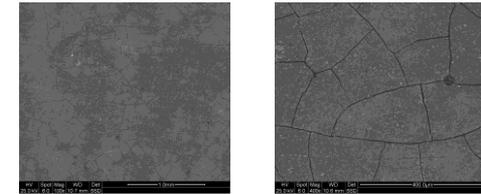
TiO₂ in H₂O



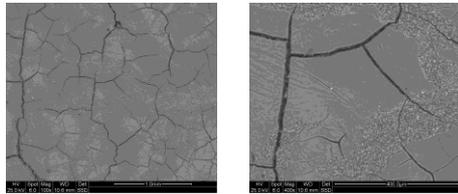
ZrO₂ in H₂O



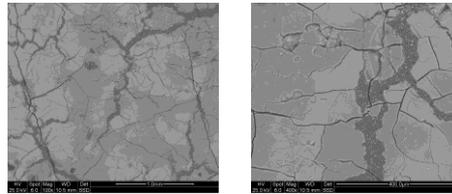
TiO₂ in DEG



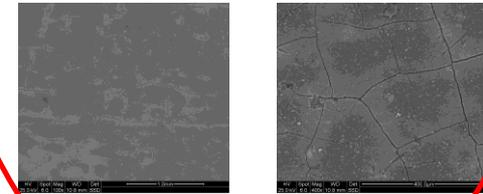
ZrO₂ in DEG



SiO₂ 10% in H₂O

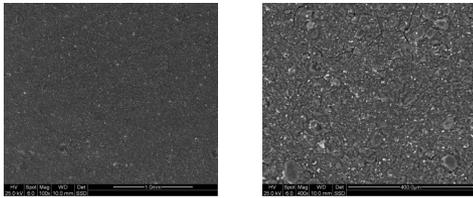


SiO₂ 30% in H₂O

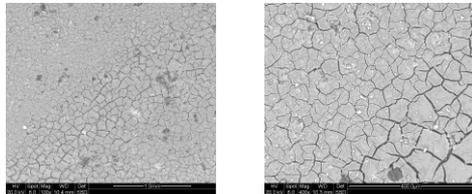


SiO₂ in DEG

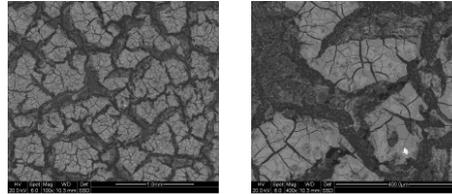
Microstruttura del film dopo l'applicazione



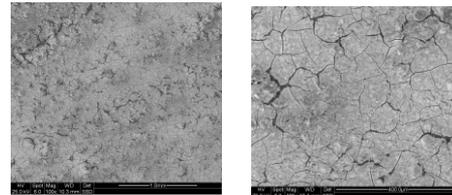
Lacca di garanzia



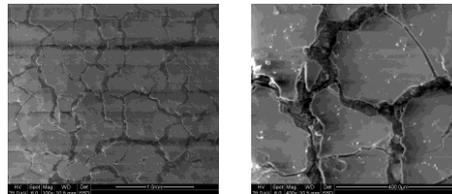
SiO₂ 10% in H₂O



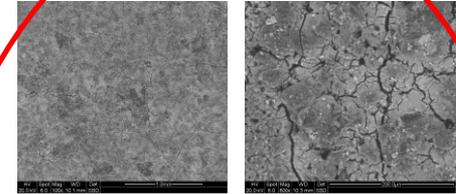
TiO₂ in H₂O



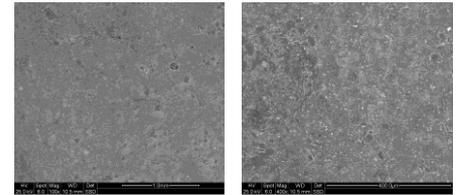
ZrO₂ in H₂O



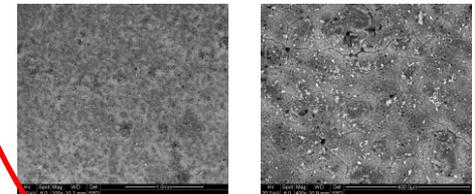
SiO₂ 30% in H₂O



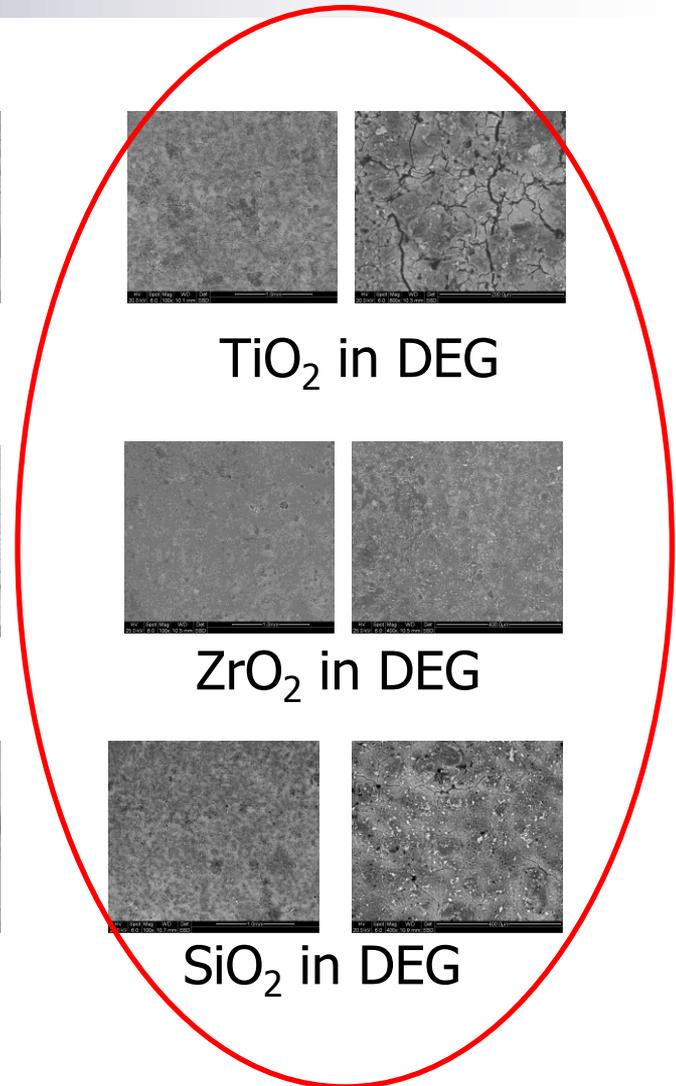
TiO₂ in DEG



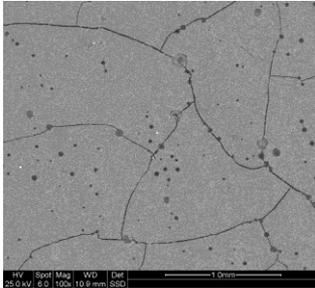
ZrO₂ in DEG



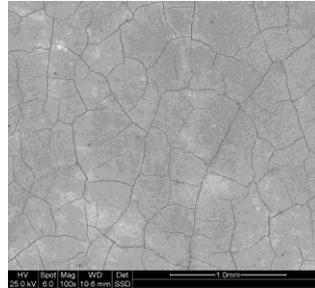
SiO₂ in DEG



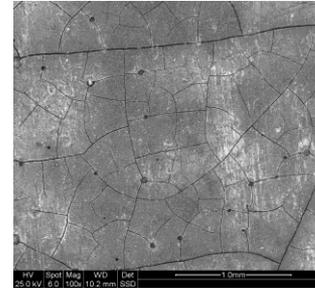
t = 7 days @ T = 35° C RH 75% irraggiamento UV



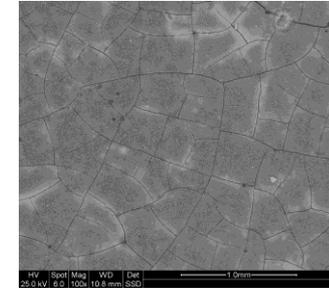
Pigment blue



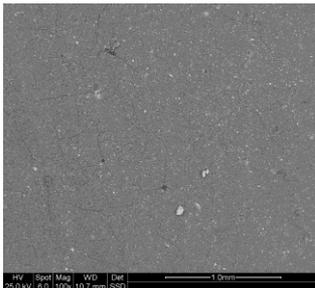
TiO₂ in DEG



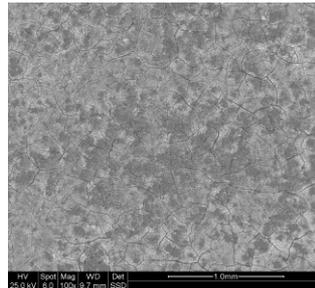
ZrO₂ in DEG



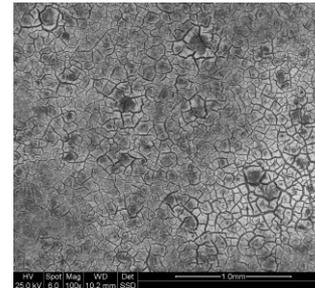
SiO₂ in DEG



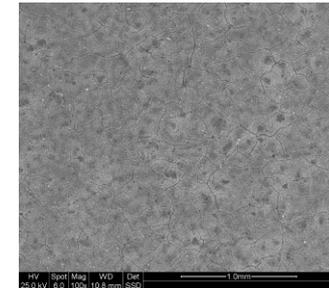
Lacca di garanza



TiO₂ in DEG

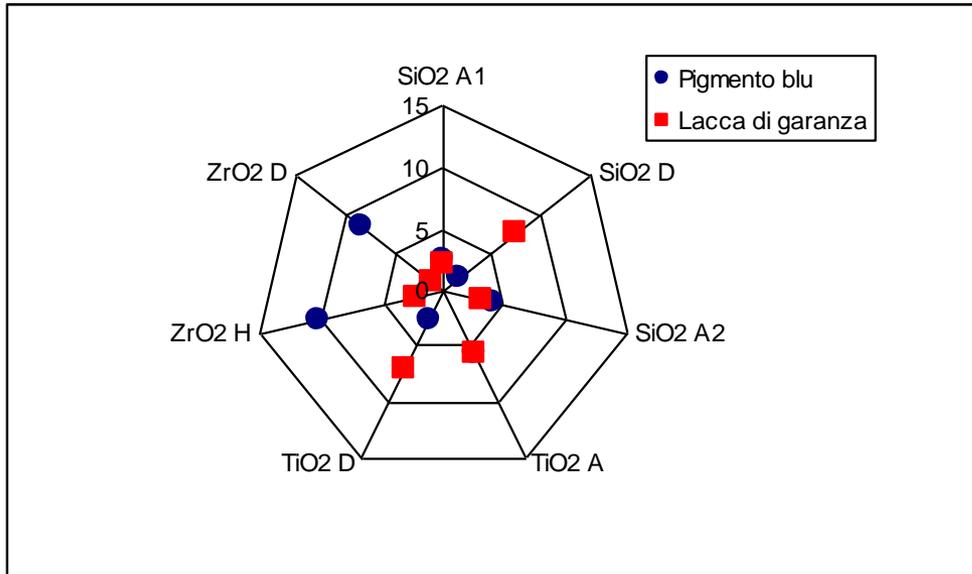


ZrO₂ in DEG



SiO₂ in DEG

Caratterizzazioni dopo invecchiamento



ΔE tra le superfici colorate prima e dopo l'invecchiamento

Legenda:

A sospensione in acqua A1 = 30% A2 = 10%
 D sospensione in DEG

	20°	60°
Pigmento blu	0,4	3,8
SiO2 A1	0,6	4,1
SiO2 D	0,9	7,6
SiO2 A2	0,7	7,4
TiO2 A	1,8	7,6
TiO2 D	1,5	7,1
ZrO2 H	1,3	7,8
ZrO2 D	0,5	4,1
Lacca di garanzia	0,4	1,1
SiO2 A1	0,5	3,5
SiO2 D	0,3	1,2
SiO2 A2	0,6	3,2
TiO2 A	1,2	3,1
TiO2 D	0,6	1,5
ZrO2 H	0,6	2,5
ZrO2 D	0,6	2,2



L'utilizzo di nanoparticelle in questo campo può essere volto a:

- **protezione:** le resine organiche usate negli ultimi 50 anni dimostrano scarsa durabilità in molti casi peggiorando l'apparenza e le condizioni di un'opera d'arte.

L'utilizzo di coating inorganici può risolvere questi problemi grazie alla loro durabilità a lungo termine; inoltre si possono ipotizzare anche superfici autopulenti e antibattericida.

- **colore:** i colori attualmente utilizzati per l'integrazione pittorica hanno spesso problemi di modificazione di tono nel tempo. I nanopigmenti inorganici hanno invece un'elevata stabilità.

- **consolidamento:** l'uso di nanosilici iniettate nel substrato possono essere un'alternativa all'utilizzo delle nanocalci attualmente utilizzate mentre l'utilizzo di nano allumina e/o nano zirconia può incrementare la resistenza al graffio superficiale del materiale.

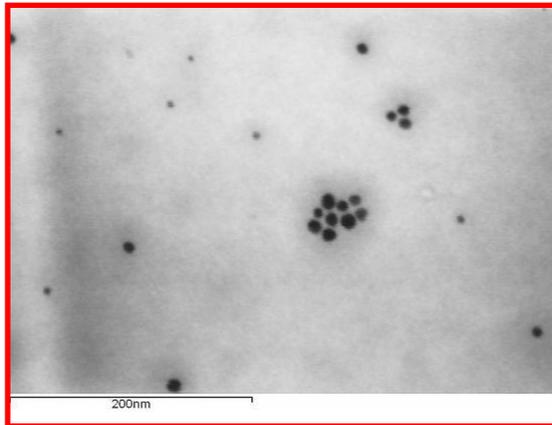


2. Nuovi colori stabili per il reintegro pittorico



Materiali:

pannelli di legno preparati "a fresco"
(C. Cennini, 1390, *Libro dell'arte*)



Pigmenti:

Nano Au

Lacca di garanza

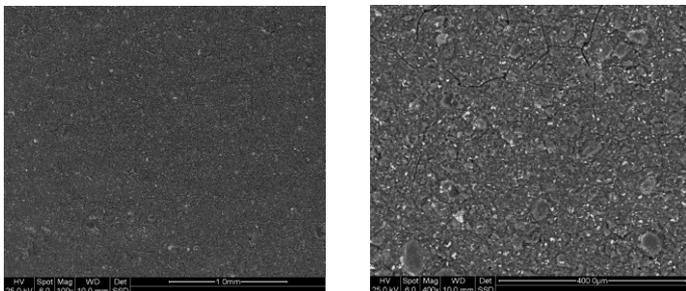


L*	a*	b*
27.31	14.42	6.06
34.94	25.78	6.59

L'obiettivo è verificare l'applicabilità di nanopigmenti, dalle maggiori caratteristiche di stabilità termica e chimica, come colori per l'integrazione pittorica.

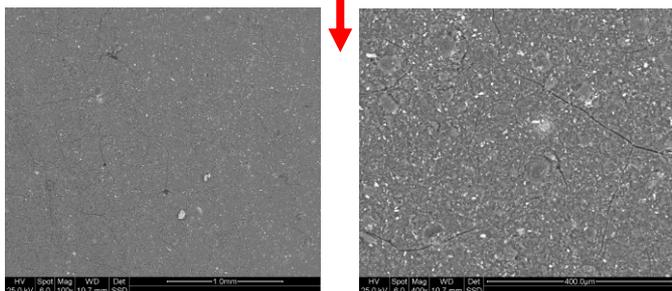


Lacca di garanzia



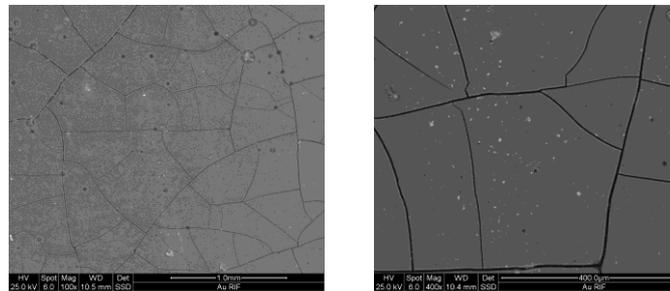
L*	a*	b*
27.31	14.42	6.06

dopo invecchiamento



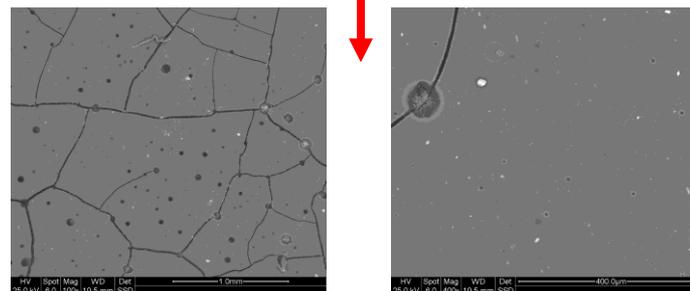
L*	a*	b*
27.88	10.32	5.09

NANO Au



L*	a*	b*
34.94	25.78	6.59

dopo invecchiamento



L*	a*	b*
34.99	26.3	7.4



L'utilizzo di nanoparticelle in questo campo può essere volto a:

- **protezione:** le resine organiche usate negli ultimi 50 anni dimostrano scarsa durabilità in molti casi peggiorando l'apparenza e le condizioni di un'opera d'arte.

L'utilizzo di coating inorganici può risolvere questi problemi grazie alla loro durabilità a lungo termine; inoltre si possono ipotizzare anche superfici autopulenti e antibattericida.

- **colore:** i colori attualmente utilizzati per l'integrazione pittorica hanno spesso problemi di modificazione di tono nel tempo. I nanopigmenti inorganici hanno invece un'elevata stabilità.

- **consolidamento:** l'uso di nanosilici iniettate nel substrato possono essere un'alternativa all'utilizzo delle nanocalci attualmente utilizzate mentre l'utilizzo di nano allumina e/o nano zirconia può incrementare la resistenza al graffio superficiale del materiale.



3. Consolidanti



Materiali:

CaCO₃ pressato (0.3 MPa)

Consolidanti:

SiO₂ 30% in H₂O

SiO₂ 40% in H₂O

Syton (DuPont)

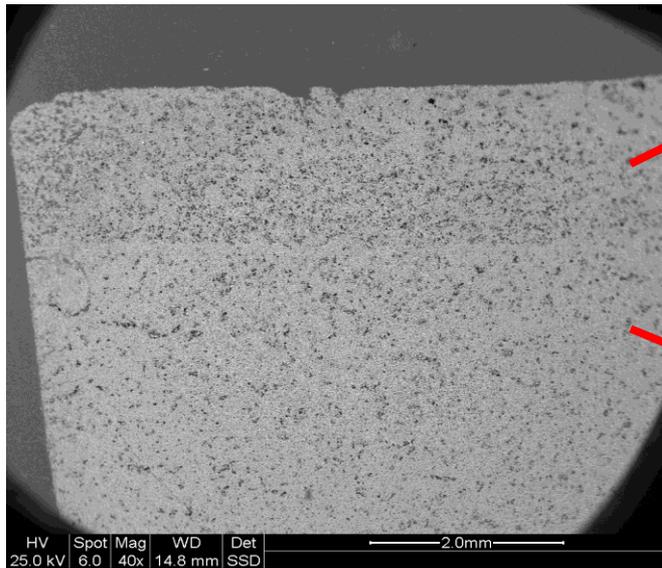
L'obiettivo è verificare l'applicabilità di nanosospensioni di silice come consolidanti inorganici dalle maggiori caratteristiche di stabilità termica e chimica rispetto ai polimeri sintetici attualmente utilizzati.



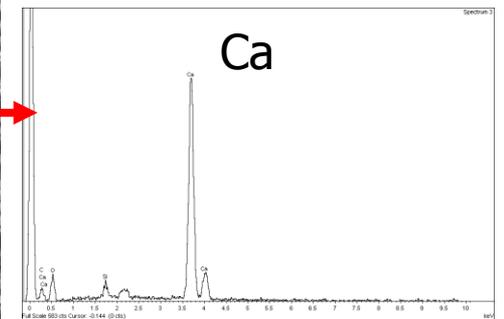
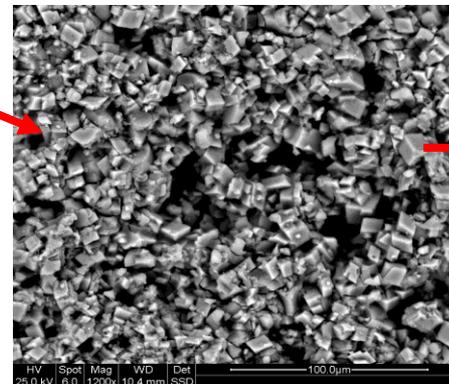
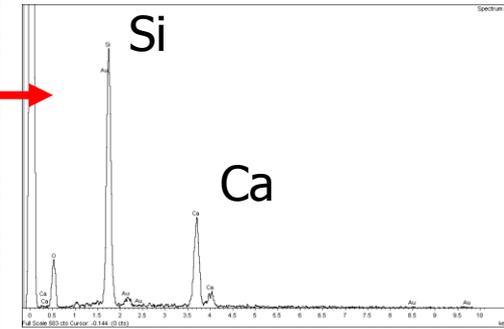
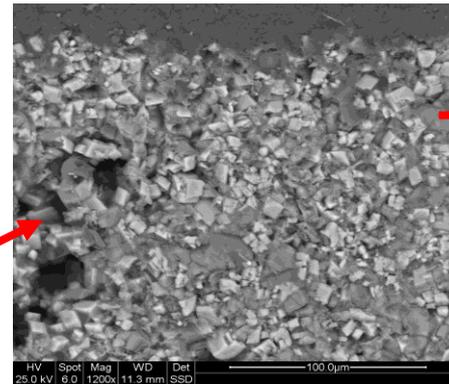
Risultati preliminari



SiO₂ 30% in H₂O



Cross section

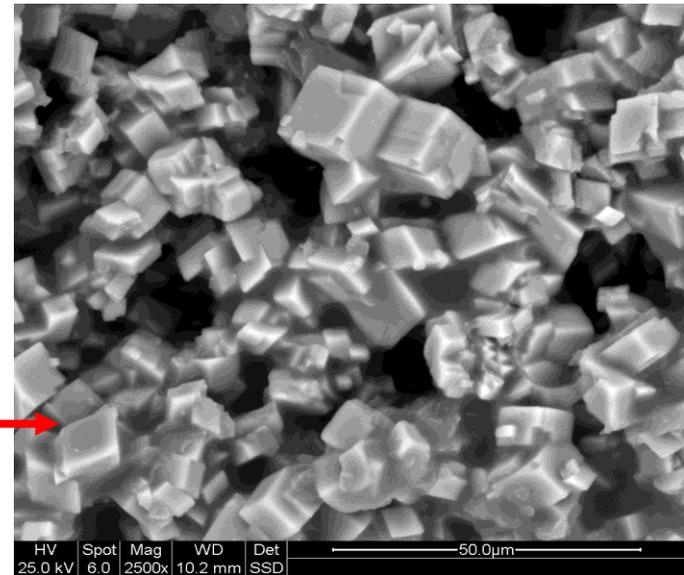
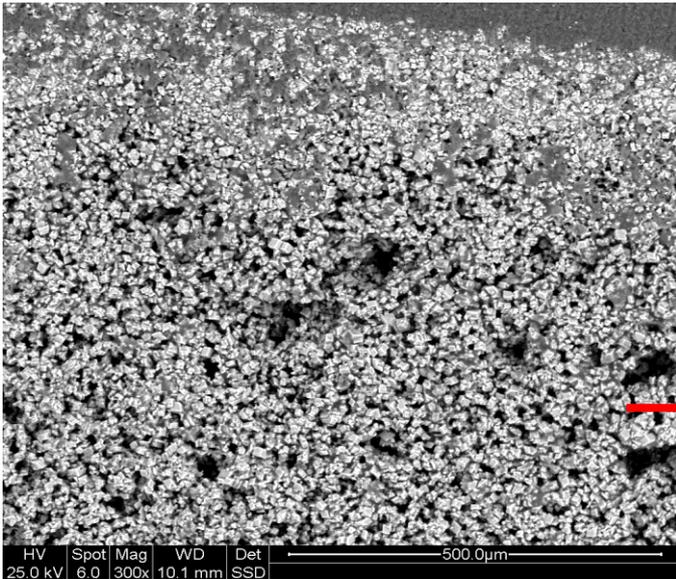




Risultati preliminari



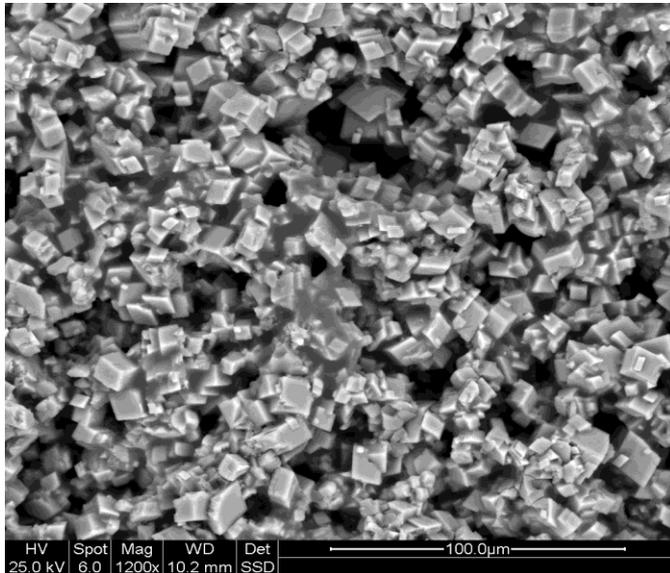
SiO_2 40% in H_2O



Cross section

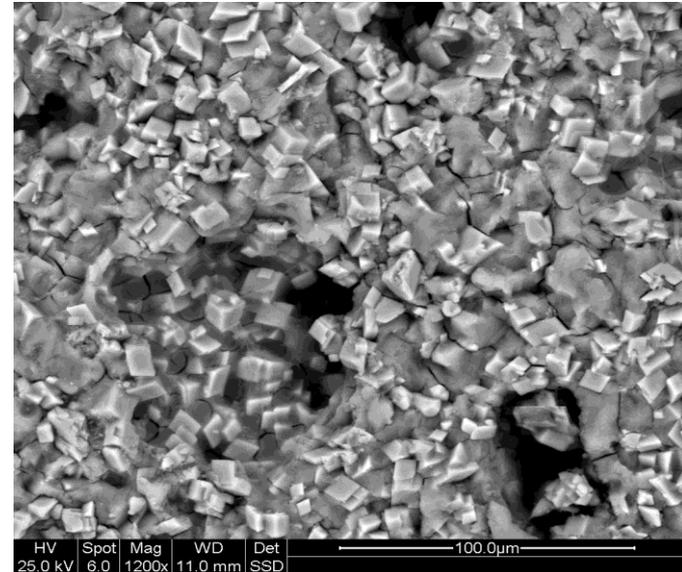


SiO₂ 40% in H₂O



Cross section

Syton



Cross section



Conclusioni



- **Protezione:** nano silice e nano zirconia in DEG producono un film con buona adesione ed elevata stabilità. Il colore del substrato non è modificato dal trattamento anche se la silice aumenta il gloss della superficie.
- **Colore:** nano Au in DEG produce un colore rosso ad alta stabilità. Il colore è paragonabile a quello della lacca di Garanza e può essere ottimizzato per diluizione o per aggiunta di un pigmento scuro.
- **Consolidamento:** i risultati preliminari dimostrano che le sospensioni di nano silice possono essere utilizzate come consolidanti inorganici avendo una buona adesione ai cristalli di calcite.



Ma..... si può fare tutto ciò che si vuole?



- certamente no: in passato sono stati fatti danni irrimediabili
- l'**UNESCO** ha definito una serie di regole da rispettare
- la prima e più importante è che l'intervento deve sempre essere **reversibile** (si deve poter eliminare il materiale usato per la protezione)
- ciò significa che alcune sostanze sono assolutamente proibite (per es. resine epossidiche, insolubili...)
- un'altra regola impone anche una accurata ricerca di carattere storico sull'opera e sui materiali usati, e di utilizzare possibilmente materiali uguali (stessa cava di marmo, per esempio...): lavoro interdisciplinare!

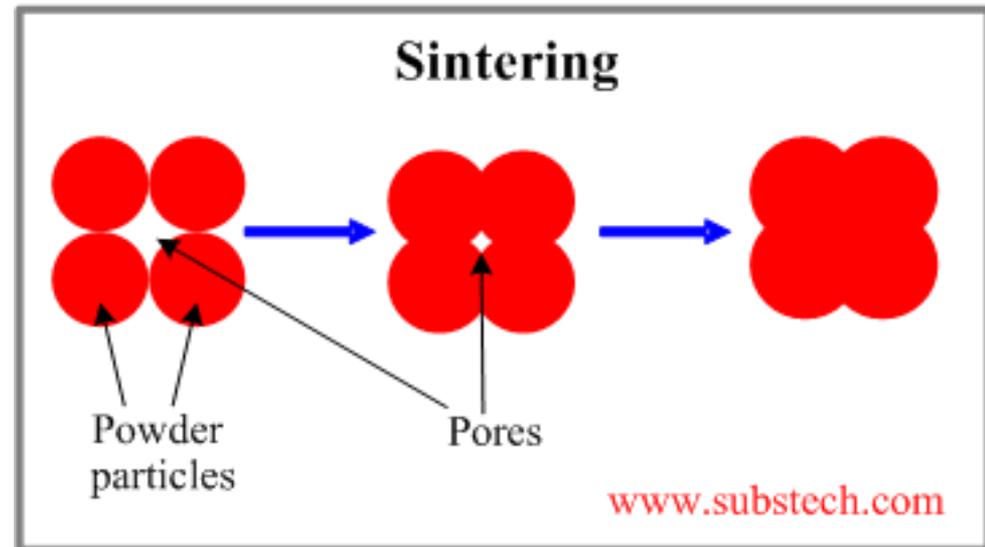


Funzionalizzazione meccanica: nanosintering



La sinterizzazione è il passaggio da un compatto di polveri ad un materiale coerente sotto l'azione del calore, a temperatura inferiore rispetto alla T_f del componente principale.

Termodinamicamente la sinterizzazione è un processo che porta alla diminuzione del contenuto energetico del sistema grazie alla riduzione dell'energia libera superficiale nel passaggio da un sistema disperso ad uno massivo (riduzione interfaccia solido-vapore)

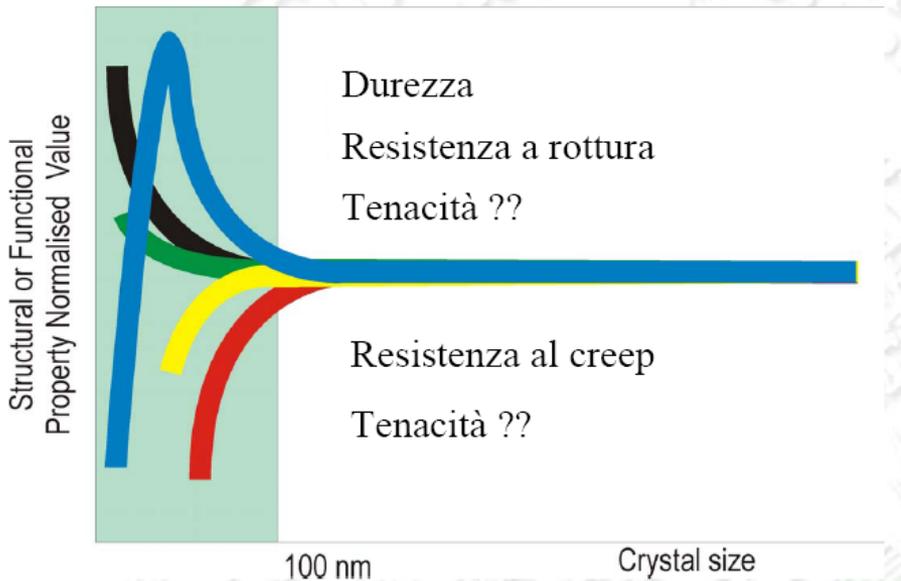




Funzionalizzazione meccanica: nanosintering

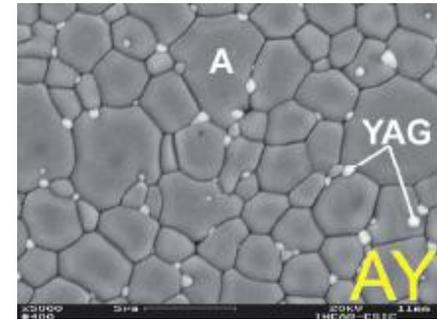


Cineticamente la sinterizzazione della nanopolveri appare significativamente favorita. In molti casi, la T di inizio densificazione si colloca nell'intorno dello 0.2-0.3 della T_f contro lo 0.5-0.8 delle polveri tradizionali.



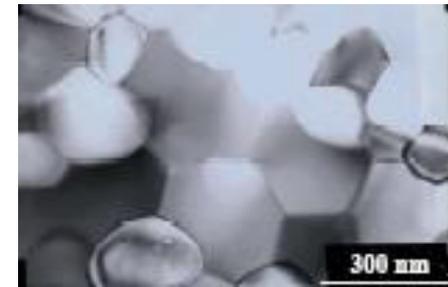
Resistenza:

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$
 Equazione di Petch

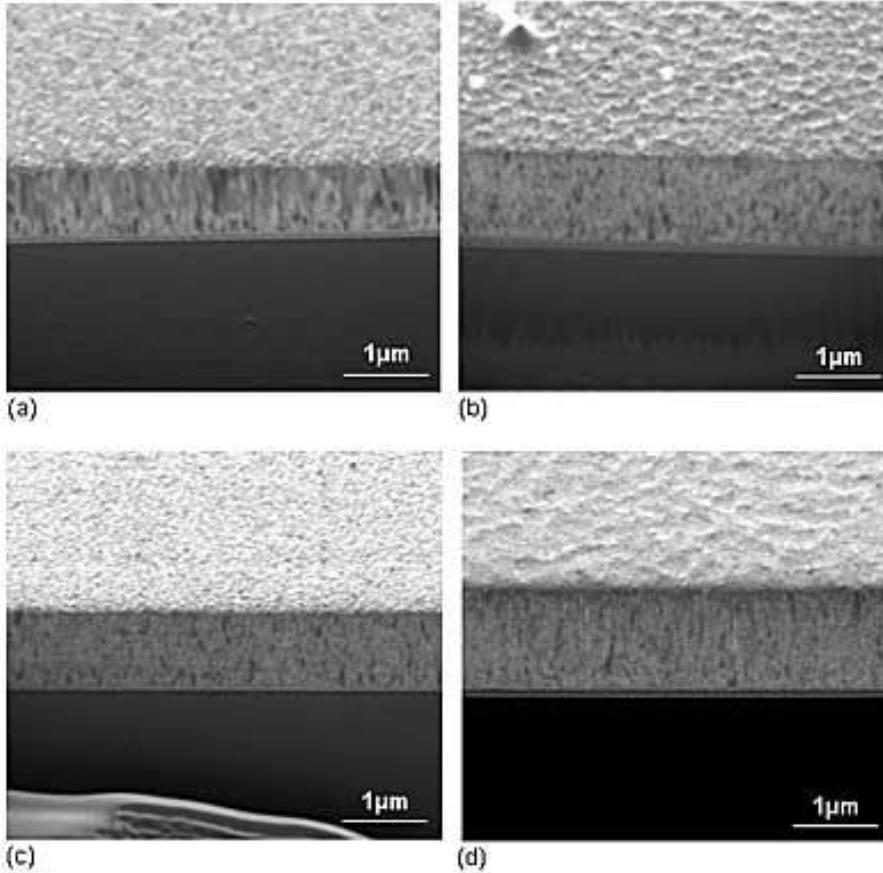


Allumina con YAG

Tenacità:
bordi di grano coerenti



Allumina e zirconia



Superhard Coatings

Martin, P. U, Ak

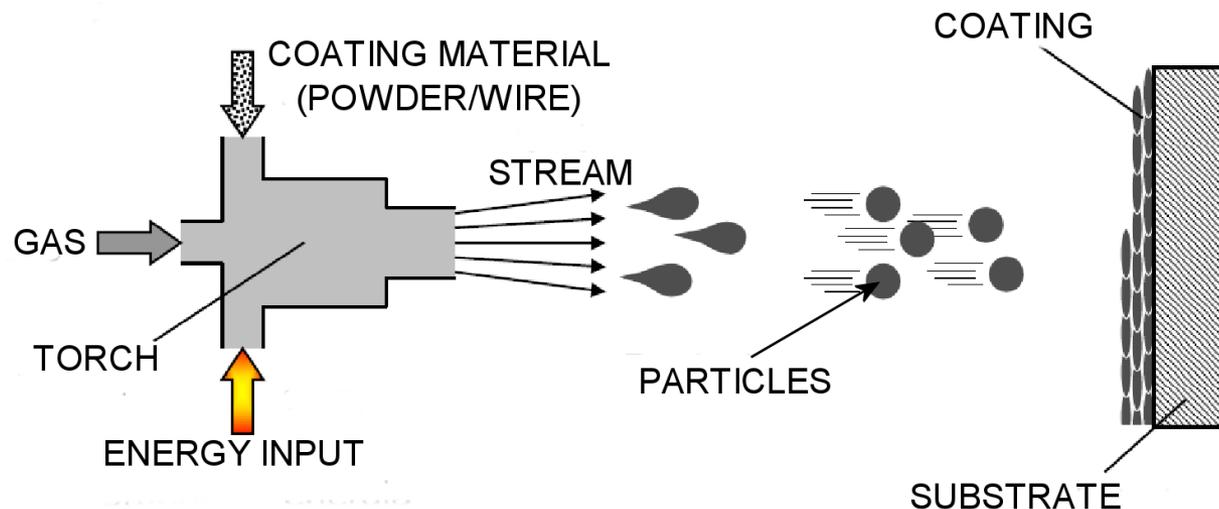


Come si possono ottenere: tecnologie innovative

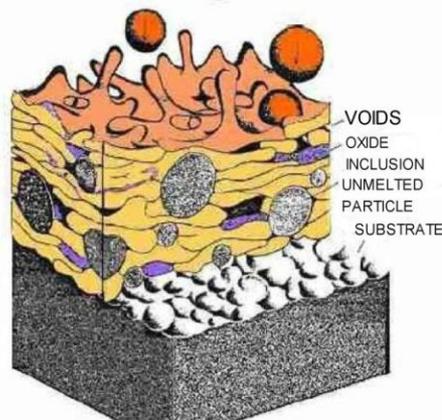


Thermal-spray process

General process layout

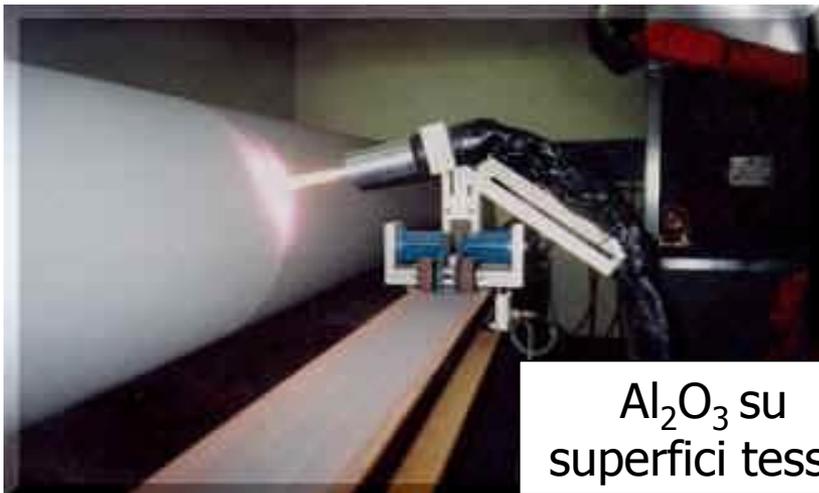


Typical coating microstructure





Alcuni esempi



Al_2O_3 su
superfici tessili



$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ su
componenti idraulici



Al_2O_3 su carta

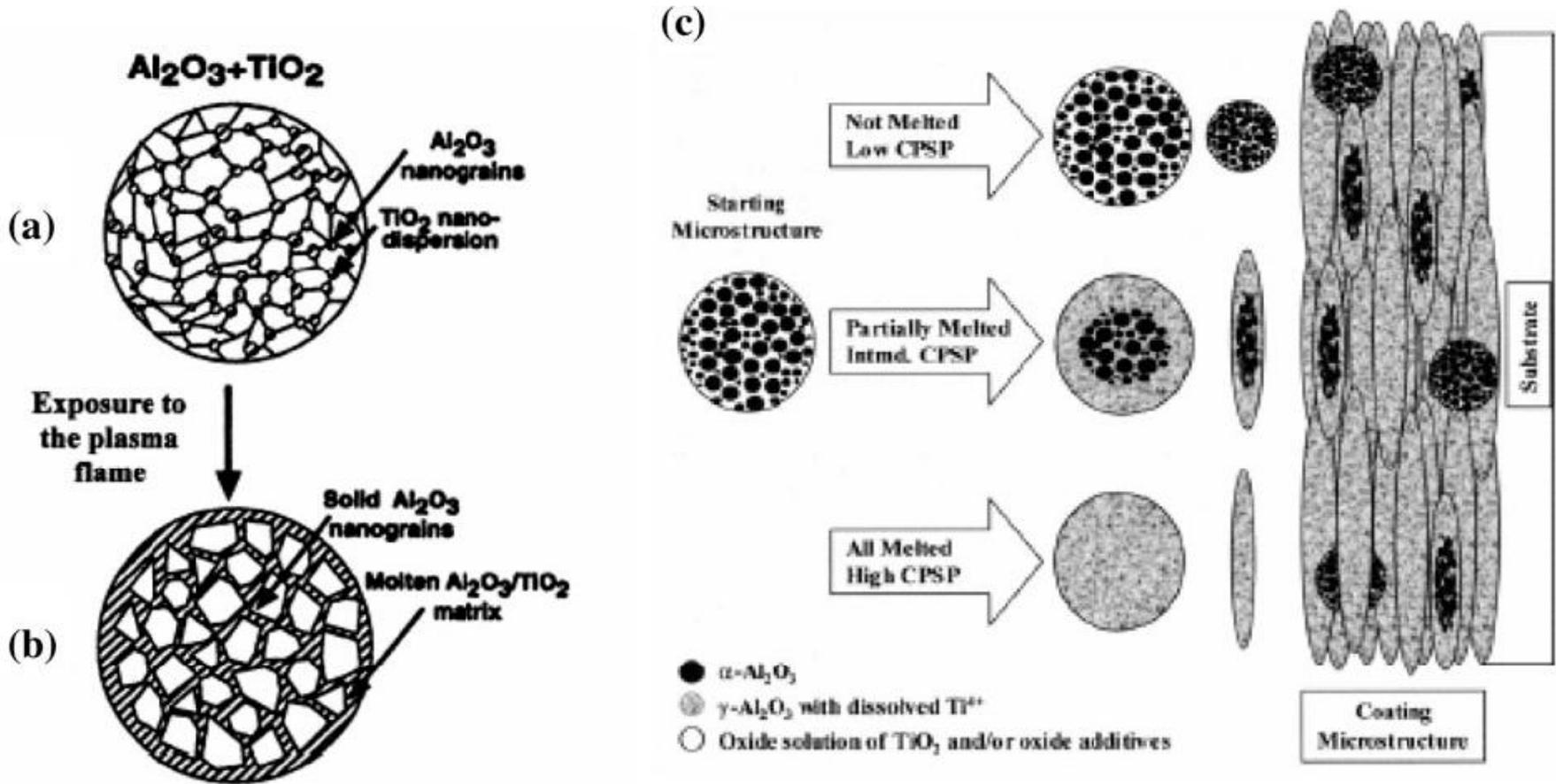


Cr_2O_3 su acciaio

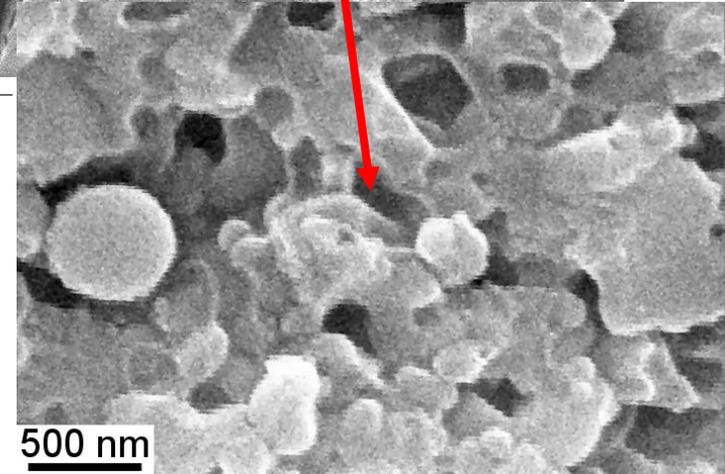
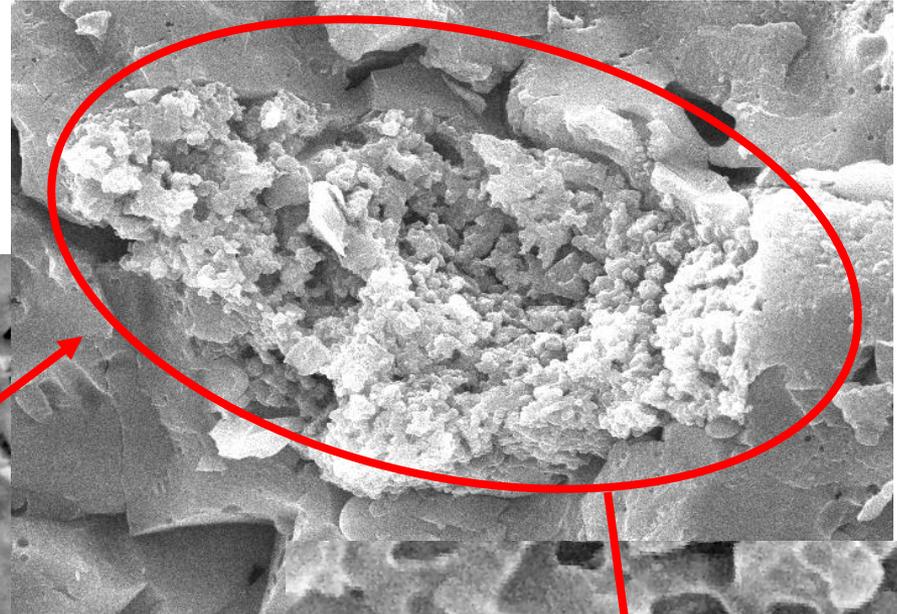
Thermal spray di polveri nanostrutturate



1. Processo convenzionale con polveri nanostrutturate agglomerate



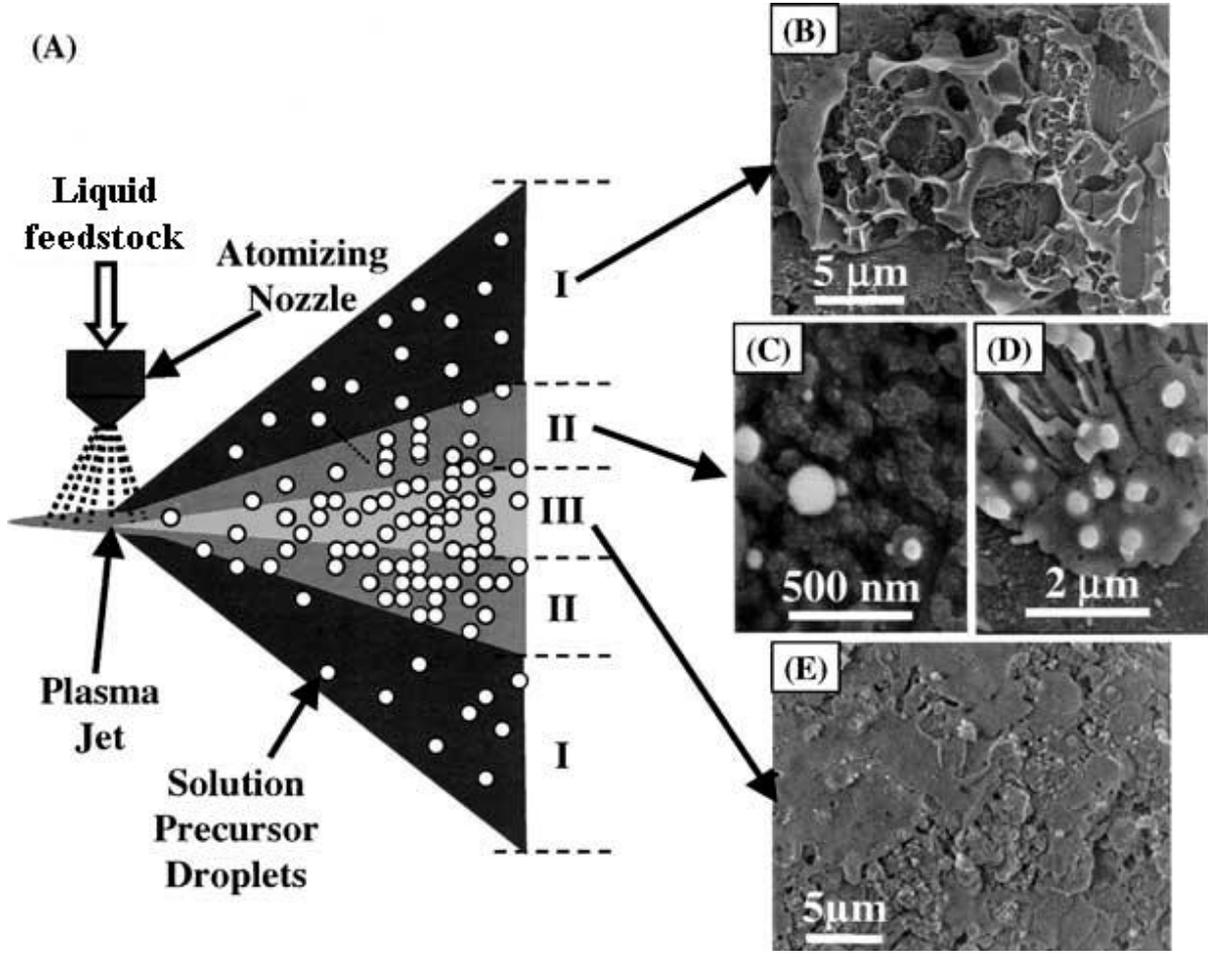
Thermal spray di polveri nanostrutturate



Thermal spray di polveri nanostrutturate



2. Spray di polveri fini (micro- o nano-) in sospensione

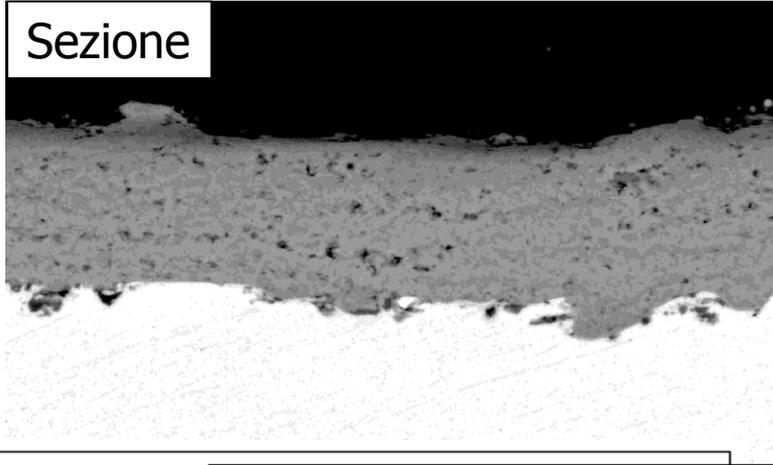




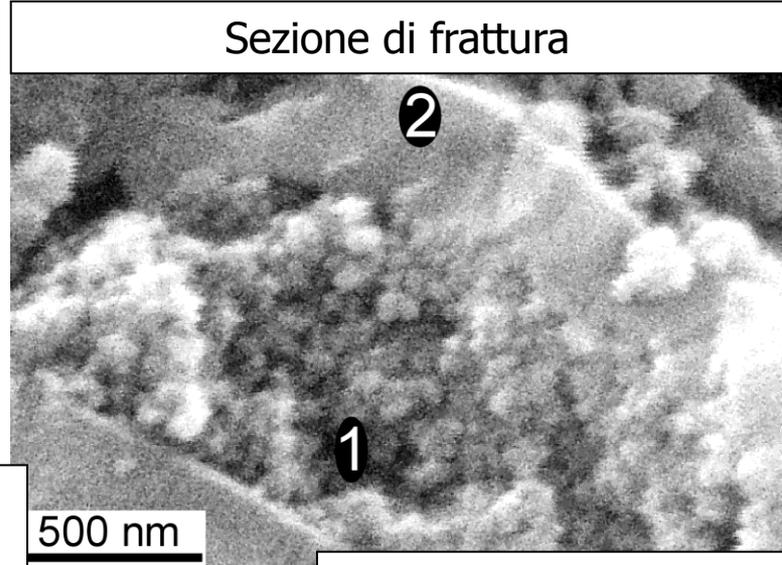
Thermal spray di polveri nanostrutturate: TiO_2



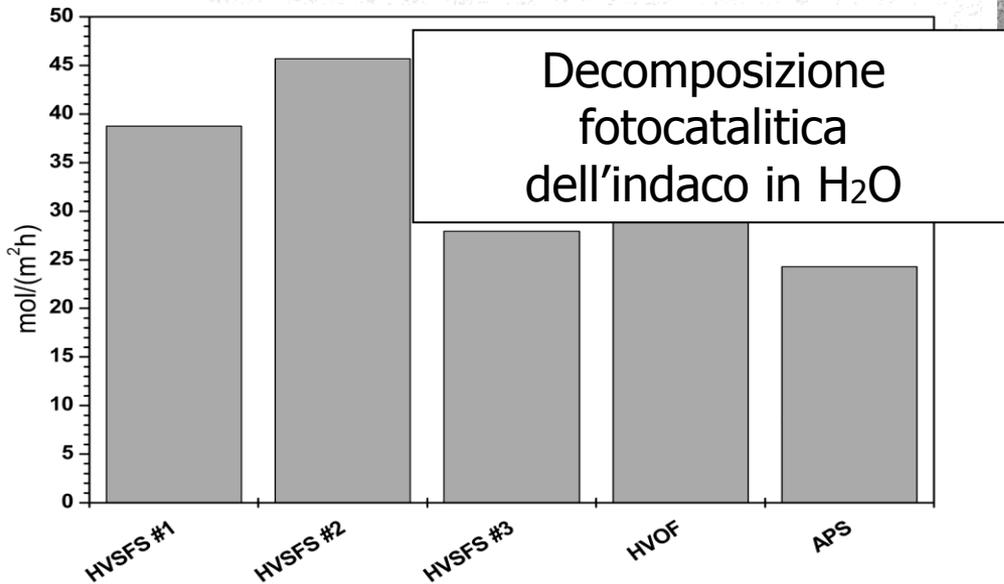
Sezione



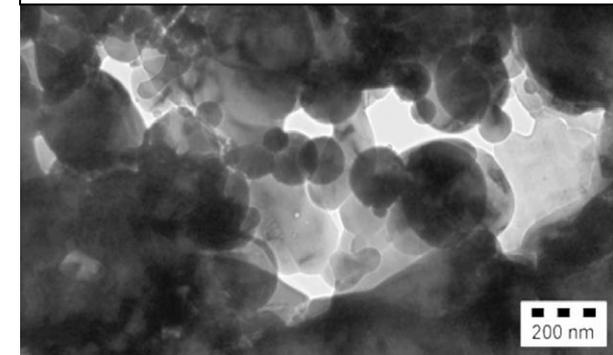
Sezione di frattura



Decomposizione fotocatalitica dell'indaco in H_2O



TEM view of nanostructured region (1)

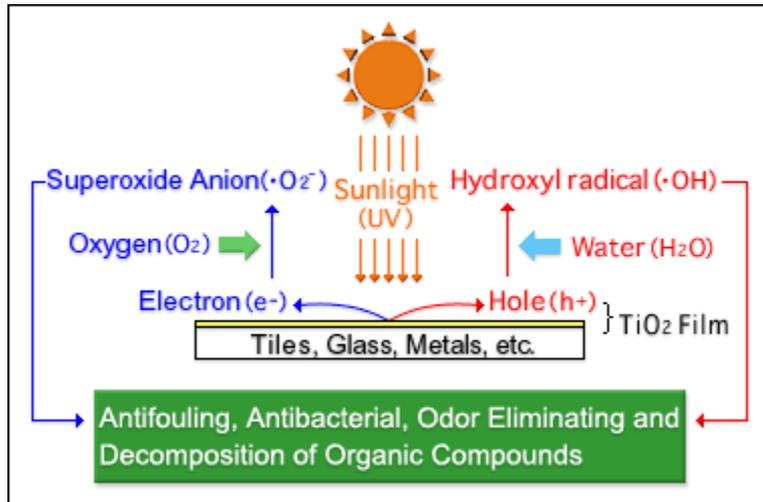




Superfici multifunzionali: autopulenti e superidrofile



Il caso Titania



http://www.khi.co.jp/fohium/photocatalyst/index_e.html

Degradazione fotocatalitica

Superidrofilia fotoindotta



PPG Industries





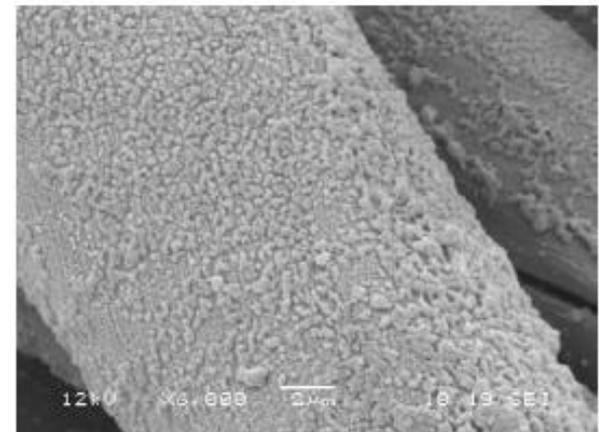
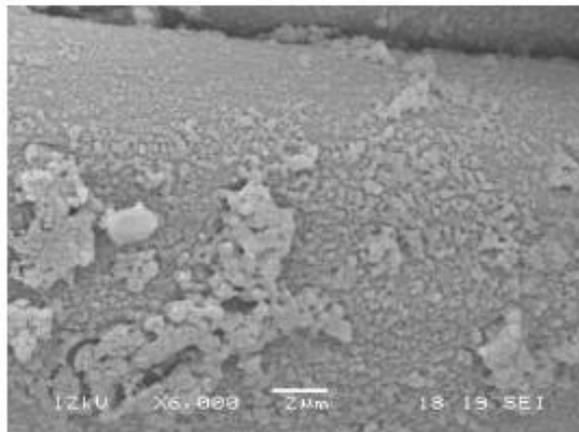
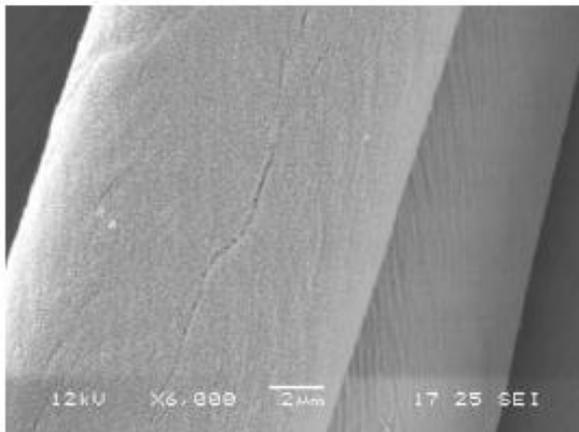
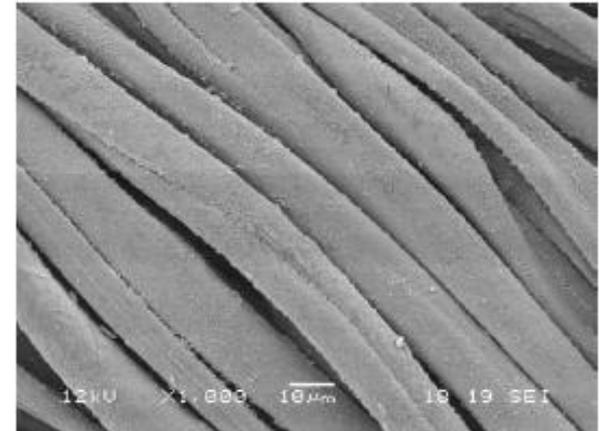
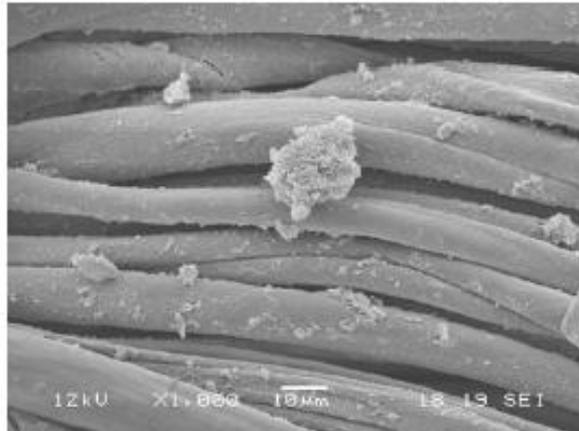
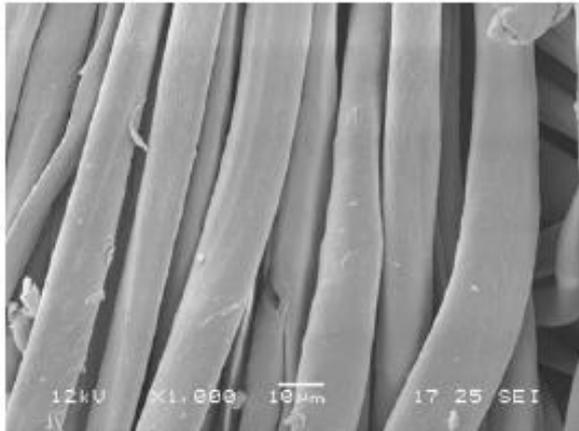
Materiali tessili multifunzionali: protezione UV + antibattericità



Cotone non trattato

Cotone/Titex
esaurimento

Cotone/Titex
foulardaggio



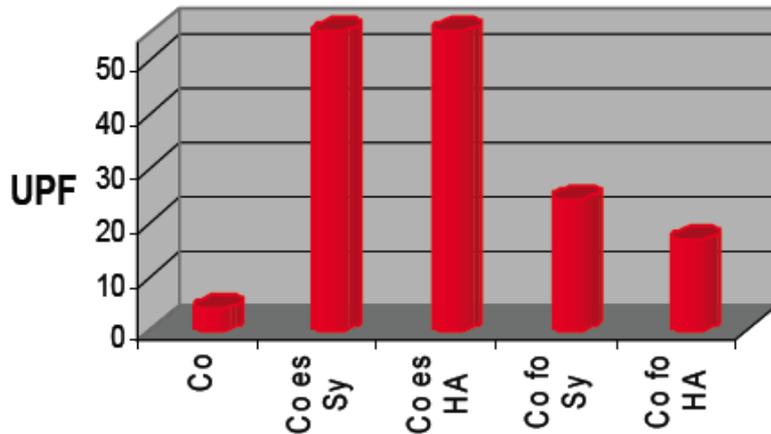
TECNOTESSILE



Materiali tessili multifunzionali: protezione UV + antibattericità

ELEVATI VALORI DI U.P.F. (UV Protection Factor): >50 eccellente grado di protezione UV (EN 13758 1/2001 13758)

UPF cotone con Titex



Tessuti antimicrobici (AATCC TM 100 1999 100-)

TiO₂ per foulardaggio

<i>batterio</i>	<i>abbattimento (%)</i>
stafilococco aureo	99,47
bacillus subtilis	99,6
aspergillus niger	>99,94

In fase di produzione delle fibre:

- Maggior stabilità nel tempo della funzione
- Perdita di funzionalità

In fase di finissaggio:

- Conferimento di funzionalità a fibre naturali
- Possibilità di realizzare prodotti multifunzione
- Alta stabilità nel tempo della funzione



Superfici idrofobe: effetto loto

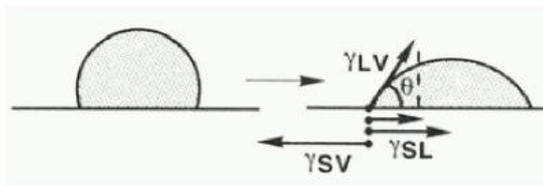


Approccio biomimetico



Gocce d'acqua sulla foglia del fiore di loto

Superfici idrorepellenti e autopulenti

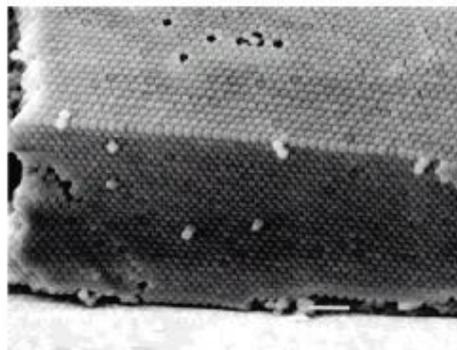


$$\gamma^{SV} - \gamma^{SL} = \gamma^{LV} \cos \theta$$

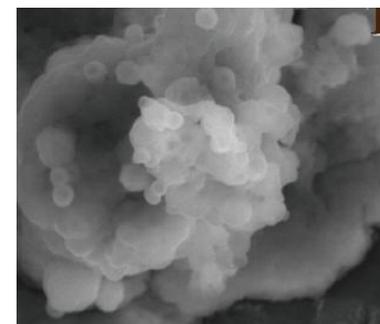
$$0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

Angolo di contatto
>140°

Silice colloidale



Zirconia





Materiali tessili multifunzionali: superidrofobia

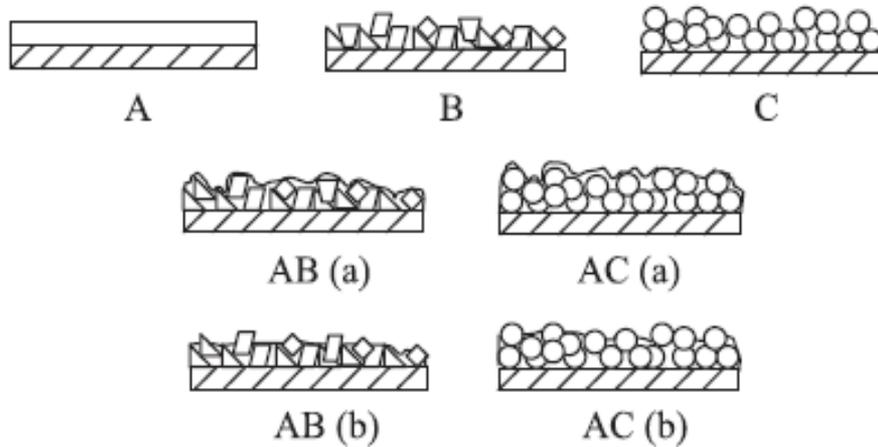


Fig. 2. Schematics of possible microstructures and surface morphologies of films A, B, C, AB and AC.

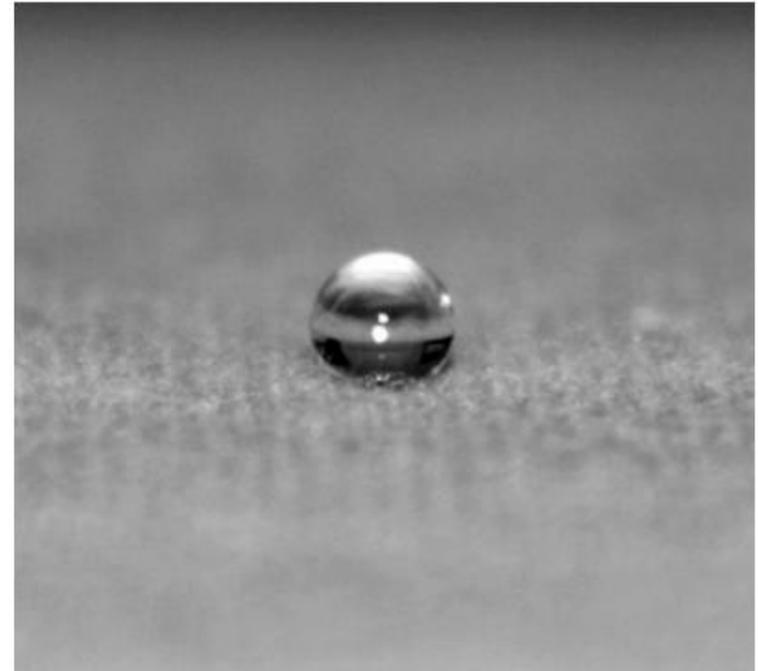


Fig. 2. Photograph of a water droplet placed on the nanocomposite-coated cotton substrate.

SiO_2 : sol-gel



Effetti contrastanti



$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

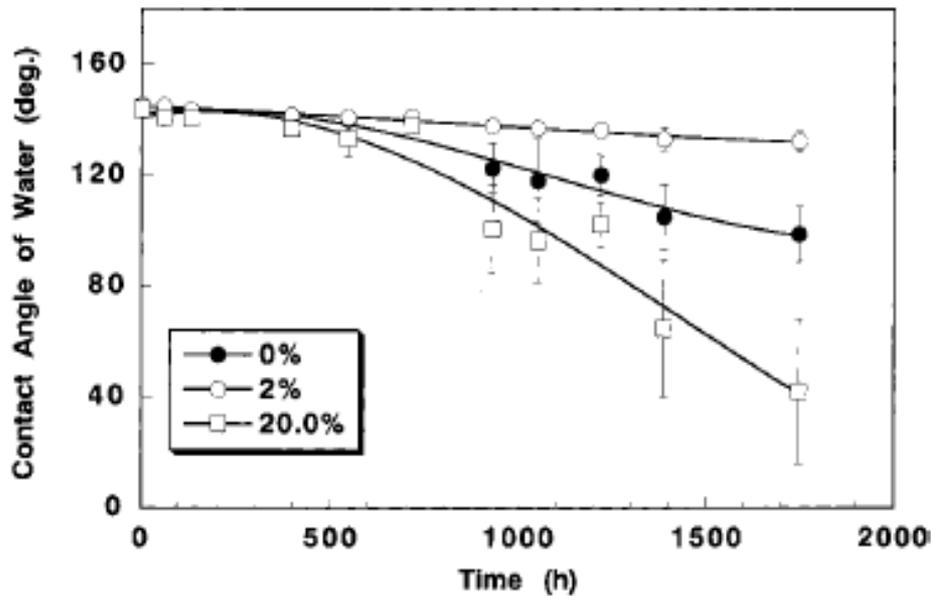


Figure 7. Change of contact angles during outdoor exposure.

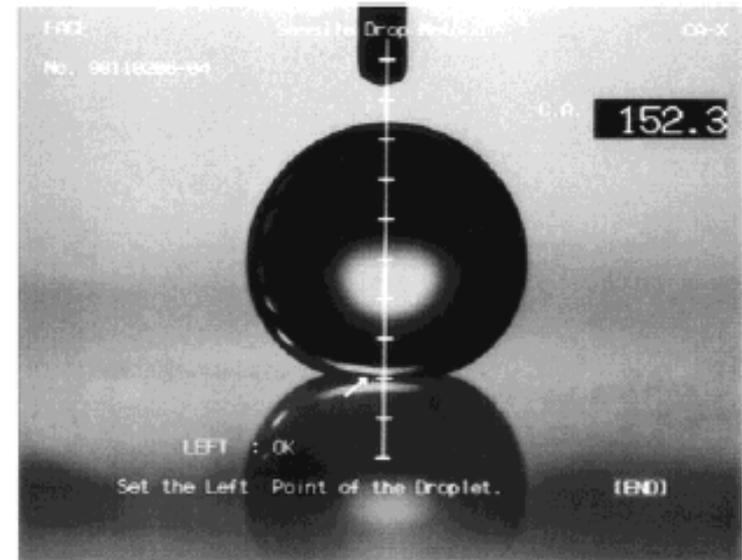
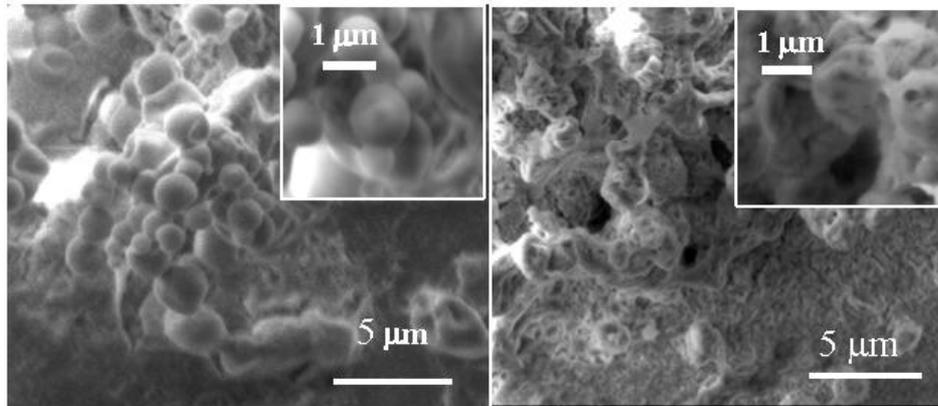
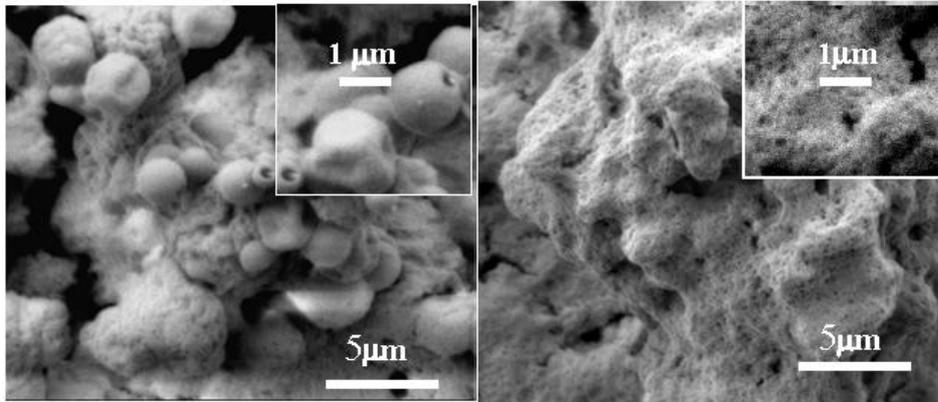


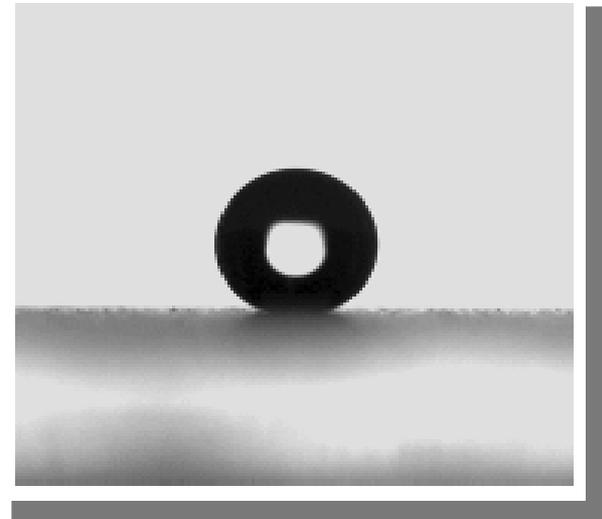
Figure 2. Water droplet on the transparent superhydrophobic film with 20 wt % TiO_2 .



Idrofobia @ DIMA: $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Fluorurato}$



$\theta = 157^\circ$



Dott.ssa E. Fabbri
DIMA





Nanocompositi

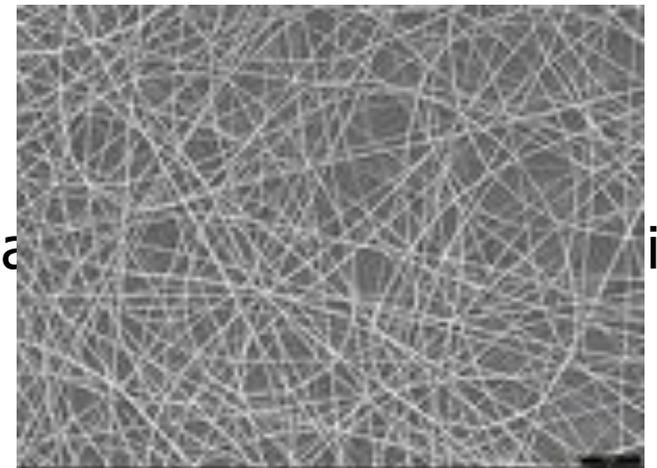
Materiale bifasico in cui una delle due componenti è dispersa nella seconda a livello nanometrico. I nanocompositi sono una nuova classe di materiali caratterizzati da una dispersione delle fasi ultrafine, tipicamente dell'ordine di pochi nanometri.

In virtù di questa dispersione, essi possiedono proprietà uniche non condivise dai convenzionali compositi o microcompositi, offrendo nuove opportunità tecnologiche ed economiche.

Nanoparticelle isodimensionali

Nanotubi (whiskers)

Nanolamine

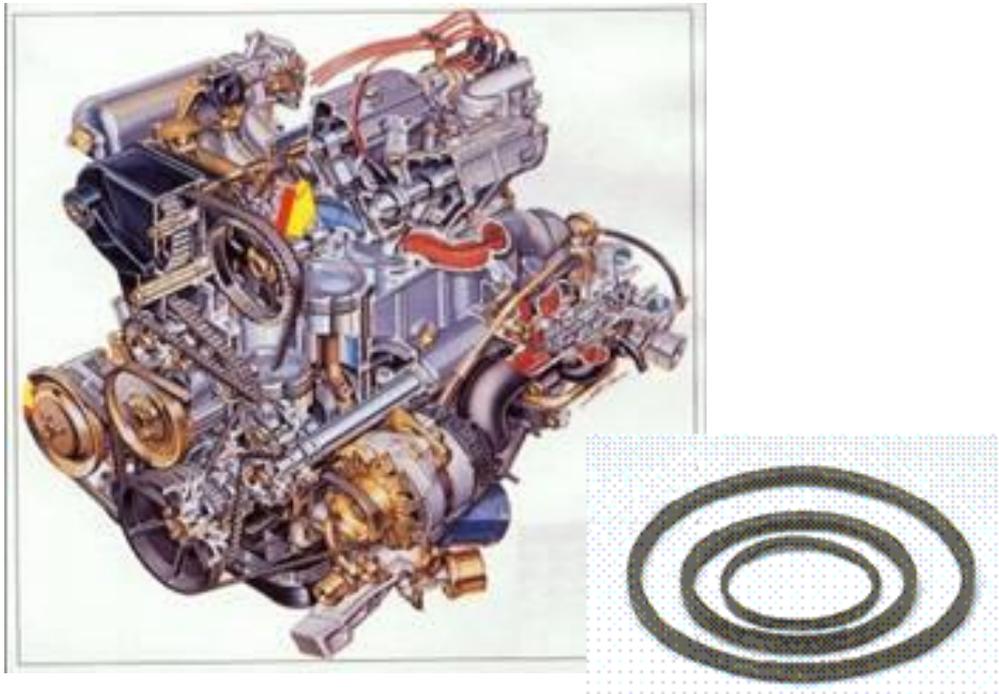




Primi esempi: nanocompositi polimero/silicato lamellare



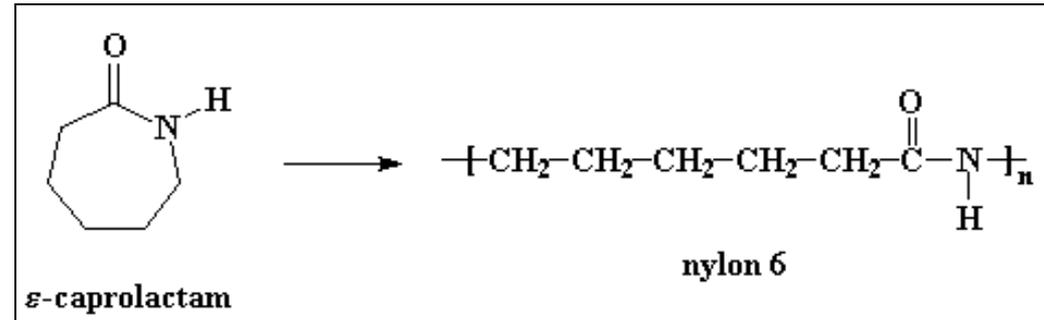
Nanocompositi a matrice polimerica e rinforzo in argilla:
facile reperibilità e basso costo delle argille;
chimica di intercalazione già studiata da molto tempo



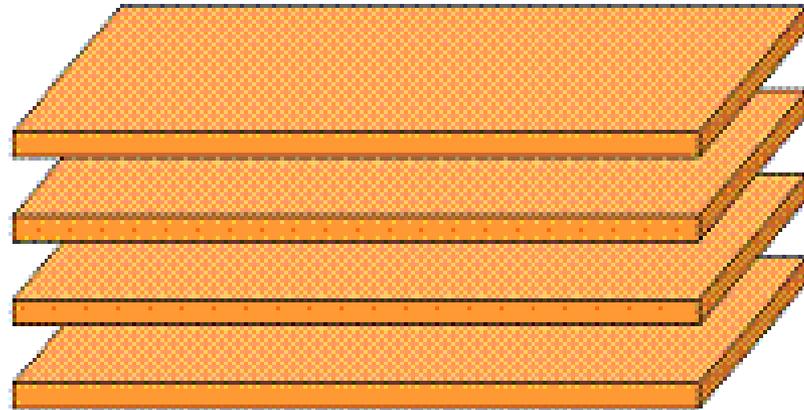
Nanocompositi polimero/silicato lamellare



Matrice: polimero (es. nylon 6)



Rinforzo: silicato lamellare
(es. montmarillonite)





Ogni tetraedro è unito ad altri 3 attraverso ponti ossigeno con disposizione planare (fogli tetraedrici, T). A questi si alternano fogli ottaedrici (O) costituiti da Al (gibbsite) o Mg (brucite)

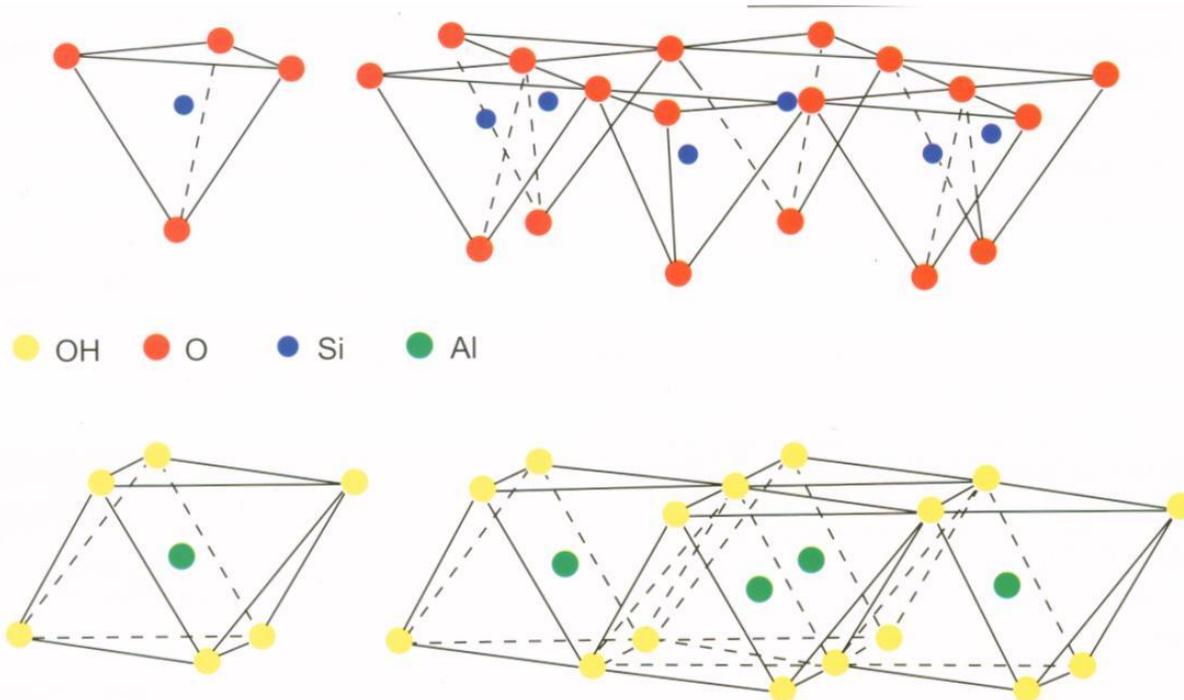


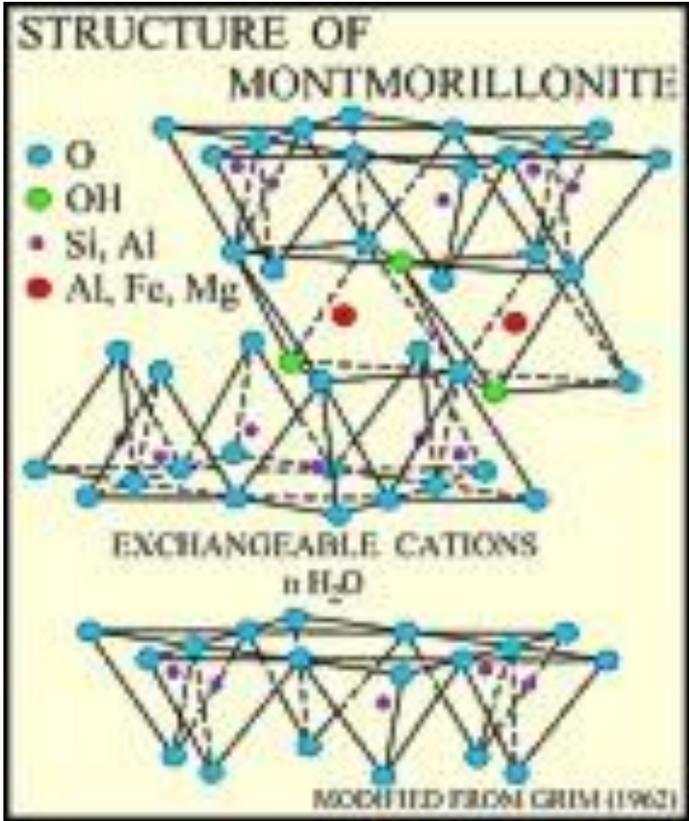
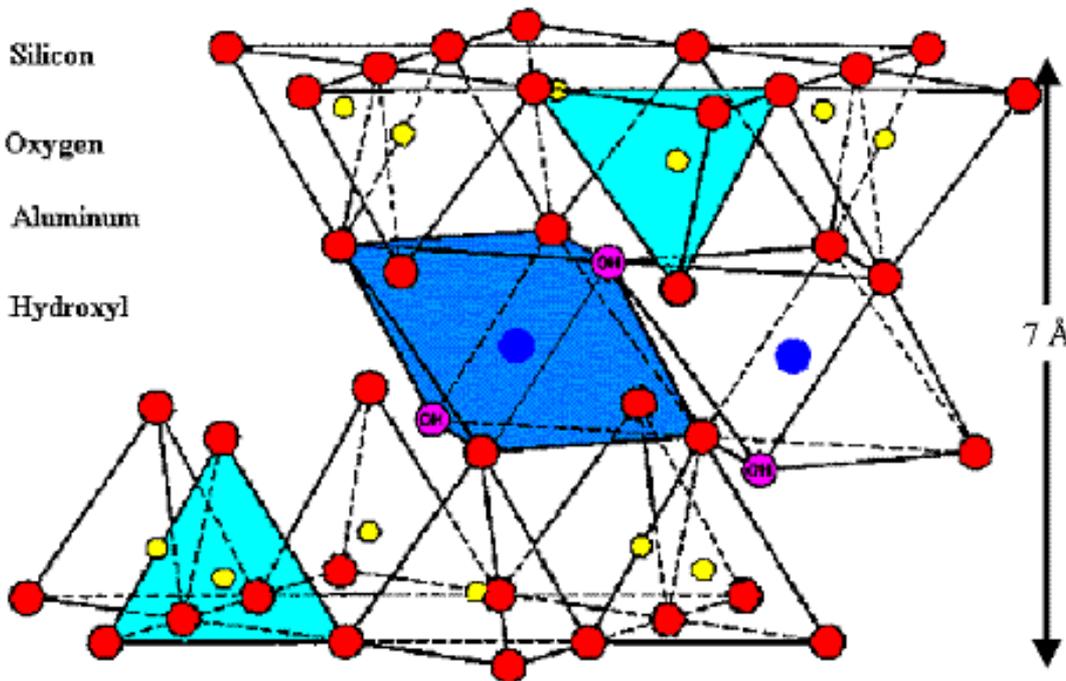
Fig. 45 - Tetraedri formano struttura esagonale - Ottaedri e strato di ottaedri.



La montmorillonite



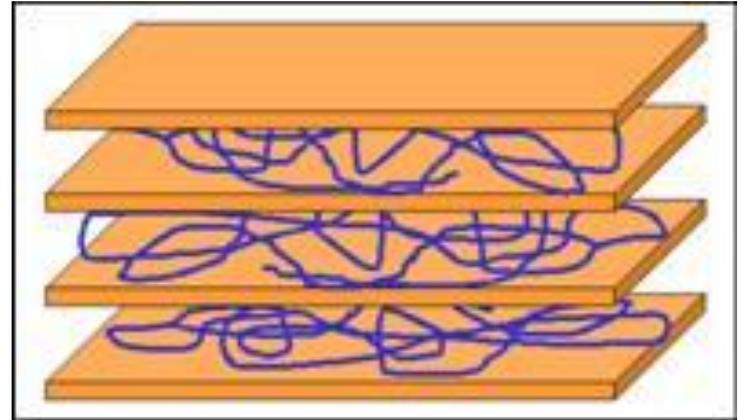
- Silicon
- Oxygen
- Aluminum
- Hydroxyl



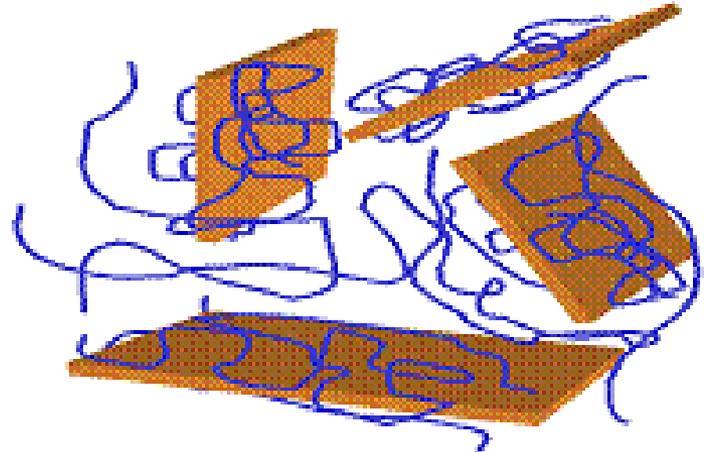
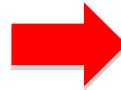
Morfologia dei nanocompositi lamellari



Struttura intercalata



Struttura esfoliata o delaminata





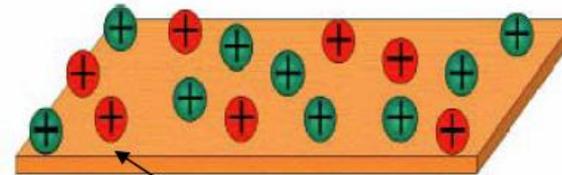
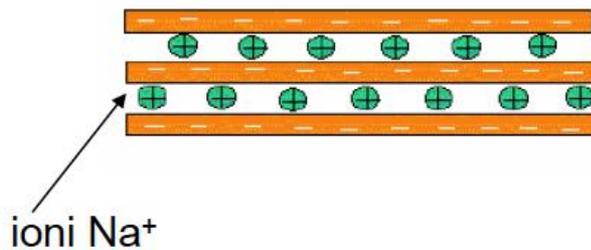
Agenti compatibilizzanti

Sono molecole costituite da un gruppo idrofilico e un gruppo organofilico che permettono di disperdere l'argilla nel polimero scambiandosi facilmente con gli ioni presenti nell'interstrato.

I più utilizzati sono:

- ioni alchilammonio;
- amminoacidi;
- silani.

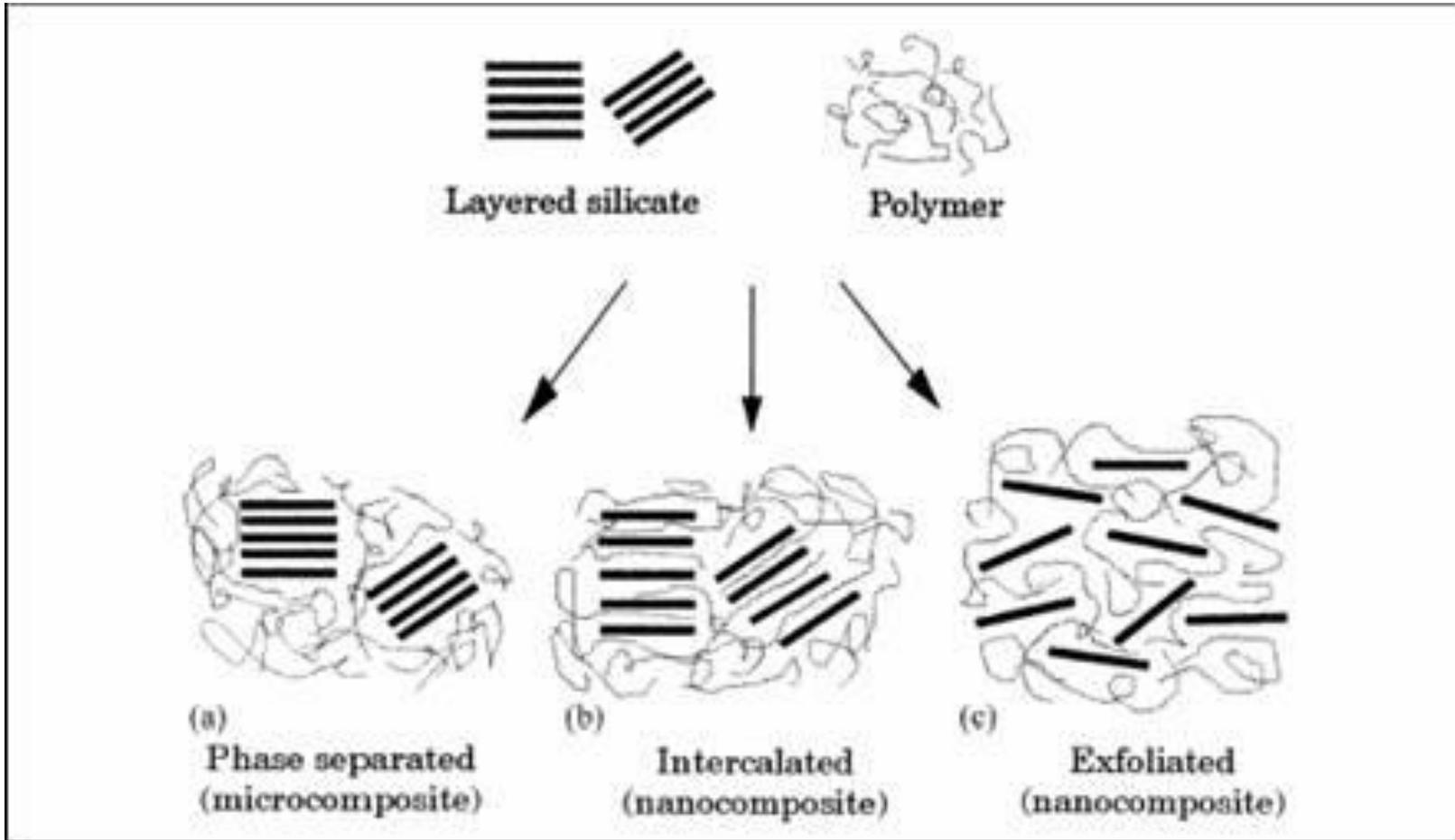
es.: *montmorillonite*



parziale sostituzione con cationi organici con "coda" organofilica, che rendono il silicato compatibile con la matrice polimerica



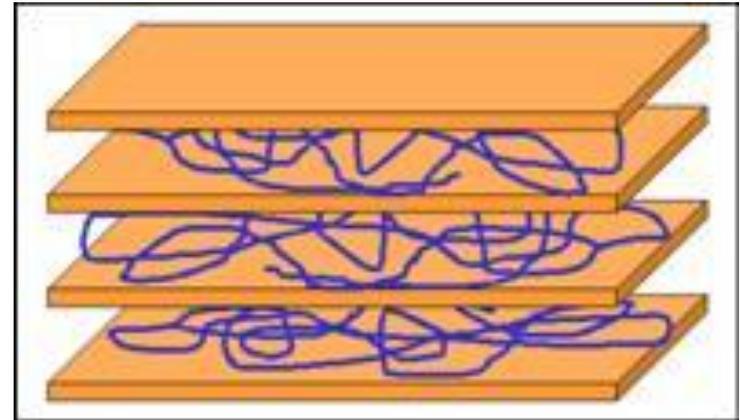
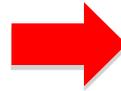
Come si ottengono ?



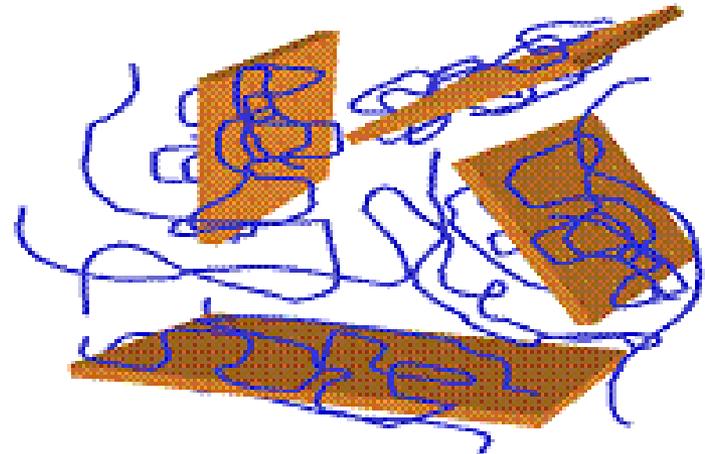
Morfologia dei nanocompositi lamellari



Struttura intercalata



Struttura esfoliata o delaminata





Microstruttura al TEM

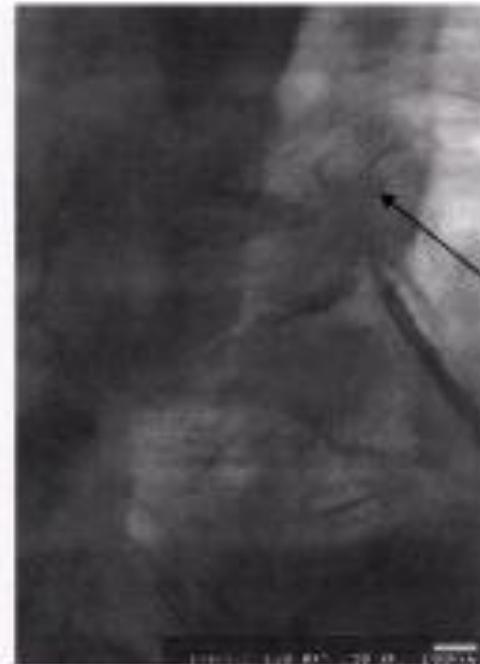


nanocomposito intercalato



(a)

nanocomposito
esfoliato



(b)



Come si ottengono i nanocompositi polimero/silicato



➤ **intercalazione – esfoliazione da soluzione:**

(consiste nella solubilizzazione del polimero nel solvente organico. Con l'ausilio dello stesso solvente viene disciolto (sfaldato) il silicato lamellare. È importante usare un solvente che disciolga il polimero e che diffonda all'interno dell'argilla. Le due soluzioni vengono mescolate e il polimero allora si adsorbe sulle lamine del silicato. Segue l'evaporazione del solvente; le lamine tendono a riunirsi intrappolando in mezzo il polimero e formando una struttura ordinata multistrato)

➤ **polimerizzazione intercalativa in situ:**

(consiste nel disperdere le lamelle di argilla nella matrice polimerica attraverso la polimerizzazione, partendo da una soluzione contenente monomero e silicato disperso comprensiva di catalizzatore. Così facendo la formazione del polimero avviene intercalando gli strati del silicato)

➤ **intercalazione – esfoliazione da fuso:**

(consiste nella dispersione e nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso. Per la sua semplicità, dal punto di vista industriale è la tecnica più promettente anche se presenta notevoli problematiche di applicazione. Mediante riscaldamento e applicazione di sforzi di taglio durante il mixing, si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla, a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato. Il fattore critico che indirizza la formazione dell'ibrido verso l'una o l'altra forma non è completamente noto, ma probabilmente è legato a fattori termodinamici)

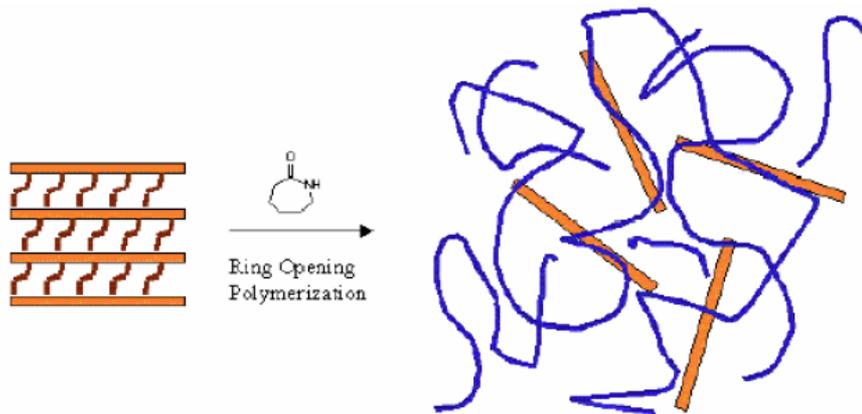


Il nanocomposito della Toyota



I nanocompositi nylon 6-montmarillonite sono sintetizzati dalla polimerizzazione per apertura dell'anello dell' ϵ -caprolattame in presenza di montmarillonite modificata con cationi.

La frazione in massa d'argilla varia dal **2% al 70%**.



Questo processo può creare un nanocomposito polimero-silicato lamellare sia con struttura intercalata sia con struttura delaminata. La struttura intercalata si forma quando la frazione in massa d'argilla è maggiore del 20%, altrimenti si ottiene quella delaminata.



Mostrano un notevole aumento delle:

- proprietà meccaniche (aumento del modulo di Young e della resistenza);
- proprietà termiche (aumento della resistenza al calore);
- proprietà ottiche (aumento della trasparenza);
- proprietà fisico-chimiche (minor permeabilità ai gas e minor infiammabilità).

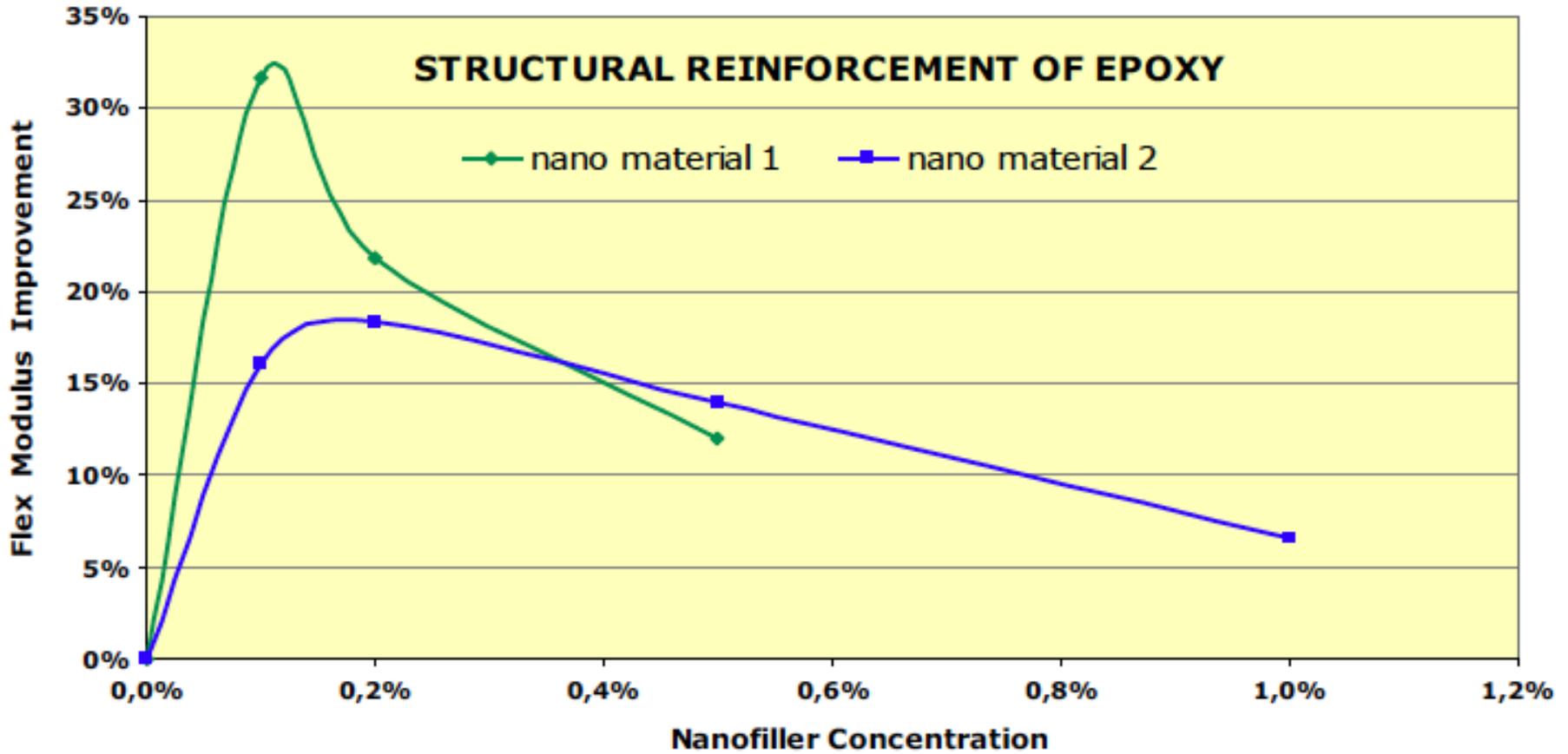


NY6 NANOCOMPOSITO (4%wt silicato):

PROPRIETA'	NYLON 6	NANOCOMPOSITO	$\Delta\%$
Modulo tensile [GPa]	1.1	2.1	+91%
Resistenza a trazione [MPa]	69	107	+55%
Temperatura di distorsione [°C]	65	145	+123%
Forza d'impatto [KJ/m ²]	2.3	2.8	+22%
Assorbimento d'acqua[%]	0.87	0.51	-41%
Coefficiente d'espansione termica	$13 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	-51%

PROPRIETA':

- aumento resistenza a trazione
- aumento del modulo elastico
- riduzione coeff. espansione termica
- riduzione della permeabilità
- resistenza ai solventi
- resistenza alla fiamma

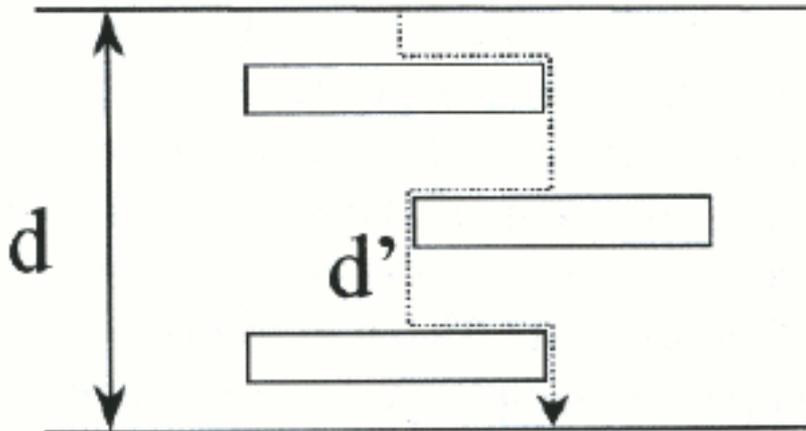


MA.... attenta valutazione della % ottimale di rinforzo



Proprietà funzionali

La **proprietà di barriera dei nanocompositi**, cioè la scarsa permeabilità, è legata all'impermeabilità delle argille. Questa bassa permeabilità è dovuta alla tortuosità del percorso che una molecola di gas permeante deve compiere per attraversare un nanocomposito. All'aumentare della dimensione planare del nanocomposito diminuisce la permeabilità del nanocomposito, in quanto aumenta il percorso della molecola.



$$\tau = \frac{d'}{d}$$

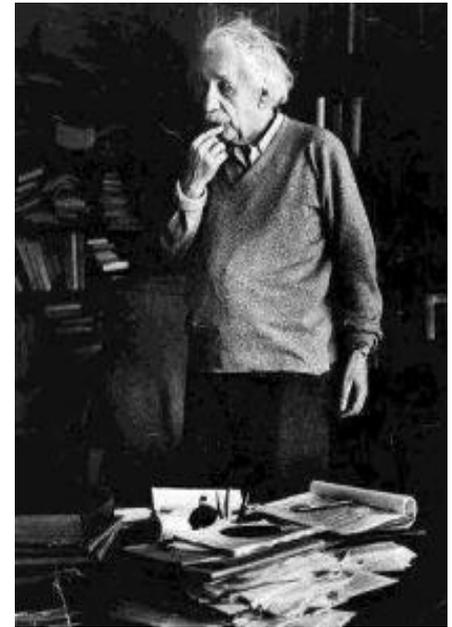


Crisi o opportunità per il mondo ??



Non pretendiamo che le cose cambino, se facciamo sempre la stessa cosa. **La crisi è la migliore benedizione che può arrivare a persone e Paesi, perché la crisi porta progressi.** La creatività nasce dalle difficoltà nello stesso modo che il giorno nasce dalla notte oscura. È dalla crisi che nasce l'inventiva, le scoperte e le grandi strategie. Chi supera la crisi supera se stesso senza essere superato. Chi attribuisce alla crisi i propri insuccessi e disagi, inibisce il proprio talento e ha più rispetto dei problemi che delle soluzioni. La vera crisi è la crisi dell'incompetenza. La convenienza delle persone e dei Paesi è di trovare soluzioni e vie d'uscita. Senza crisi non ci sono sfide, e senza sfida la vita è una routine, una lenta agonia. Senza crisi non ci sono meriti. È dalla crisi che affiora il meglio di ciascuno, poiché senza crisi ogni vento è una carezza. Parlare della crisi significa promuoverla, e non nominarla vuol dire esaltare il conformismo. Invece di ciò dobbiamo lavorare duro. Terminiamo definitivamente con **l'unica crisi che ci minaccia, cioè la tragedia di non voler lottare per superarla.**

Albert Einstein - 1955





Grazie per l'attenzione

Per contatti:

bondioli.federica@unimore.it

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente

Via Vignolese 905 – 41100 Modena (I)

tel. 059-2056242