

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Coatings ibridi organici–inorganici ottenuti
mediante processo sol-gel e contenenti
assorbitori di radiazioni UV**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Elio Flammia

RELATORE

Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Prof.ssa Paola Fabbri

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Abstract

In questo progetto di tesi si è cercato il modo di rendere più efficace la resistenza dei materiali plastici alla fotodegradazione indotta dai raggi ultravioletti, attraverso l'utilizzo di *coatings* ibridi organici-inorganici preparati utilizzando il processo sol-gel.

Tali rivestimenti in grado di migliorare la resistenza superficiale potrebbero essere applicati a diversi materiali ed in particolare ai policarbonati che per le loro eccellenti proprietà di trasparenza vengono molto utilizzati in illuminotecnica ed altre applicazioni per l'esterno.

In particolare il lavoro ha riguardato lo studio e l'utilizzo di due assorbitori UV di tipo fenolico, il 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone e il 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone.

Si è provato a non collocare semplicemente tali assorbitori all'interno del *coating* sol-gel ma a legarli covalentemente al *network* tridimensionale di silani auspicando una migliore resistenza alla fotodegradazione UV-indotta.

Il nostro interesse si è concentrato soprattutto sul 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone, in quanto abbiamo visto che una sua funzionalizzazione rispetto all'altro assorbitore UV risulta più semplice ed efficace.

In this thesis project we tried to make more effective the stability of plastic materials with respect the photodegradation induced by UV rays, through the use of organic-inorganic hybrid *coatings*, which are prepared by sol-gel process.

These *coatings* could improve the surface resistance and could be applied to different materials, particularly to polycarbonates. Thanks to their excellent clarity they are mainly used in lighting and other outside applications.

The work was focused in particular to the study and the use of two phenolic UV absorbers, namely 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone and 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone.

We tried to covalently link the hybrid silica tridimensional *network* to the UV adsorbers instead of simply place them into the sol-gel *coating* hoping to improve the resistance through the UV induced photodegradation.

Our interest was particularly concentrated to 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone, as we have seen its functionalization is more simple and effective than the corresponding one with the other UV absorbers.

Indice

1	<i>Introduzione</i>	1
1.1	Coatings sol-gel protettivi.....	1
1.1.1	Generalità sul processo sol-gel.....	1
1.1.2	Materiali ibridi organici–inorganici	8
1.1.3	Preparazione dei coatings di varie tipologie.....	12
1.2	Fotodegradazione UV-indotta	21
1.2.1	Radiazione UV e meccanismo chimico di fotodegradazione	21
1.2.2	Assorbitori UV	26
1.2.3	Coatings UV-protettivi a base di molecole UV assorbitori disperse in matrici sol-gel.....	29
2	<i>Scopo</i>	33
3	<i>Risultati e Discussione</i>	35
3.1	Composizione delle soluzioni sol-gel	35
3.1.1	Variazione della quantità di catalizzatore	36
3.1.2	Valutazione dello spessore dei coatings ottenuti	37
3.1.3	Aggiunta degli assorbitori UV alle soluzioni sol-gel.....	39
3.2	Analisi UV dei coatings sol-gel	42
3.2.1	Assorbitori UV-A e UV-B.....	42
3.2.2	Rodamina-101	44
3.3	Reazioni di funzionalizzazione degli assorbitori UV	45
3.3.1	Assorbitore UV-A	47
3.3.2	Assorbitore UV-B.....	50
3.4	Irradiazione UV e analisi degli spettri di assorbimento dei coatings	55
3.4.1	Confronto tra i vari coatings di UV-B rispetto alla temperatura.....	60
4	<i>Conclusioni e prospettive future</i>	62
5	<i>Parte sperimentale</i>	64
5.1	Caratterizzazione dei reagenti e dei prodotti.....	64
5.2	Reagenti	65
5.3	Preparazione dei monomeri precursori delle soluzioni sol-gel.....	66
5.3.1	Variazione di concentrazione della miscela catalitica	70
5.3.2	Funzionalizzazione Assorbitori UV-A e UV-B.....	75
5.4	Deposizione per stesura manuale e curing	82
5.5	Variazione dello spessore dei coatings	83
5.6	Prove di irradiazione UV nella camera climatica	85
5.7	Estrazione Soxhlet.....	88
6	<i>Bibliografia</i>	89

1 Introduzione

1.1 Coatings sol-gel protettivi

1.1.1 Generalità sul processo sol-gel

Il metodo *sol-gel* è una tecnica molto usata per la sua grande versatilità nella preparazione di materiali ibridi organici–inorganici, inoltre permette di ottenere materiali vetrosi e ceramici con elevata qualità.

Il nome sol-gel deriva dalla transizione di un *sol* in un *gel*, come mostra la figura 1.1:

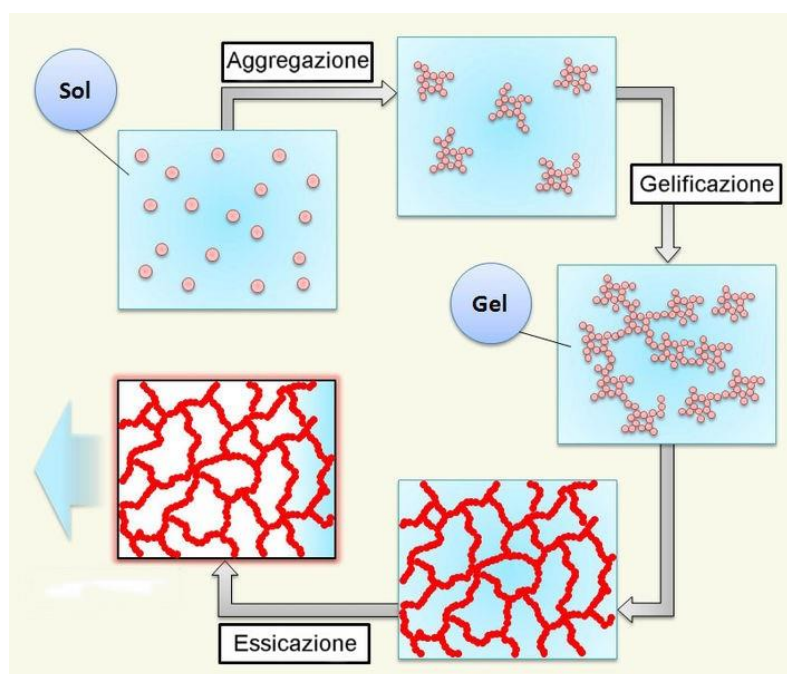


Figura 1.1: Fasi del passaggio da sol a gel

Un *sol* può essere definito come una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido, mentre un *gel* è un materiale colloidale solido elastico.

Un *colloide* o *sistema colloidale* è una miscela eterogenea costituita da due fasi, una fase finemente dispersa composta da una sostanza di dimensioni microscopiche, la quale presenta un diametro compreso tra 1 nm e 1 μm , e una fase continua detta disperdente.

Nel processo sol-gel, i precursori usati nella preparazione del colloide sono elementi metallici o metalloidi, ai quali sono legati diversi tipi di ligandi. Ad esempio, comuni precursori per l'ossido di alluminio includono sali inorganici, come $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e composti

organici come $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Quest'ultimo è un esempio di un *alcossido metallico*, una classe di precursori molto usata nelle reazioni sol-gel, ovvero un composto che presenta un ligando organico legato ad un atomo metallico o semimetallico detto anche metalloide.

Un tipo di alcossido molto studiato ed usato nelle reazioni sol-gel è il tetraetossisilano (TEOS), avente formula bruta $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

In base al tipo di alcossido scelto, si aggiunge una opportuna soluzione alcolica, come ad esempio per il già citato tetraetossisilano si usa etanolo mentre per il tetrametossisilano si utilizza metanolo.

La formazione di un sistema sol-gel prevede una prima reazione di *idrolisi* dei gruppi alcossidici seguita da una reazione di *condensazione* che porta alla formazione di un sistema reticolato.

Queste reazioni proseguono fino a generare molecole molto grandi, contenenti legami a ponte $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, dando un vero e proprio processo di *polimerizzazione* (figura 1.2). All'aumentare del numero di legami $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, si osserva una conseguente diminuzione della flessibilità del reticolo che porta ad un aumento della sua viscosità fino alla gelificazione.

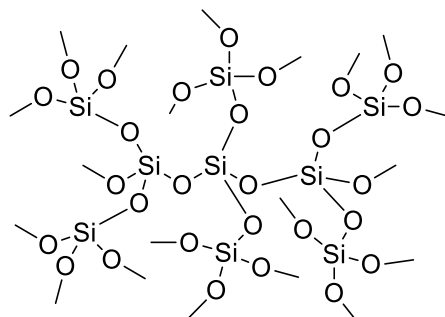


Figura 1.2: *Network tridimensionale di silani*

I parametri che contraddistinguono una reazione sol-gel sono:

- 1) **Rapporto r_w** anche detto grado di idrolisi; per bassi valori di r_w , la reazione di reticolazione è lenta, il che porta alla formazione di polimeri lineari e l'evaporazione del solvente è favorita ottenendo delle soluzioni utili per produrre film. Per elevati valori di idrolisi si ha la rapida formazione di strutture reticolate prima che il solvente evapori, così da creare materiali porosi.
- 2) **solvente**, diluisce le specie che reagiscono, rendendo possibile un'idrolisi omogenea per tutto il sistema.

- 3) **utilizzo di agenti complessanti**, come glicoli o acidi organici, rallentano l'idrolisi evitando la formazione di precipitati e dando origine a sistemi omogenei.
- 4) **catalizzatori**, acidi o basici, aumentano la velocità di reazione.

Aspetti chimici dell'idrolisi e della condensazione

Durante il processo di *gelificazione*, si verificano le reazioni di *idrolisi* e *condensazione*, come già accennato nella parte precedente, vediamo il meccanismo con cui avvengono tali reazioni.

Le reazioni di idrolisi e condensazione procedono contemporaneamente e la velocità relativa di una o dell'altra, determina la qualità del prodotto finale.

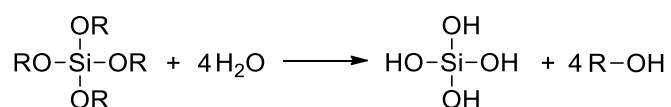
Idrolisi

L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio, come mostrato dalla reazione 1.1:



Reazione 1.1: Reazione di idrolisi di un generico alcossisilano ($R = \text{protone}$ o altro ligante)

A seconda della quantità di acqua e di catalizzatore presenti, la reazione di idrolisi può andare a completezza (reazione 1.2):



Reazione 1.2: Completa idrolisi, tutti i gruppi OR sono sostituiti con OH

o si può fermare quando il metalloide è *parzialmente idrolizzato*, formando come prodotto $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$.

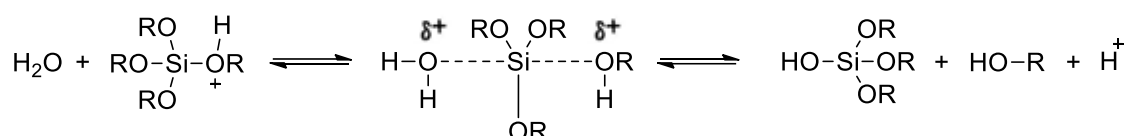
La velocità di idrolisi dipende da molti fattori, quali:

- *rapporto molare H₂O/alcossido*;
- *natura dei gruppi R*, i sostituenti più ingombranti rendono difficile l'idrolisi;
- *effetto induttivo*, gioca un ruolo fondamentale per la stabilizzazione degli stati di transizione, che generano cariche negative e positive;

La cinetica dell'idrolisi in un ambiente neutro risulta essere molto lenta, per questo la reazione viene favorita in presenza di *catalisi acida o basica*.

Meccanismo catalisi acida

Nel primo stadio di idrolisi in soluzione acida, l'ossigeno dell'alcolato viene protonato, di conseguenza il silicio diviene più elettrofilo e perciò più soggetto all'attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo osservato è di tipo S_N2 , con formazione di un intermedio a 5 legami (reazione 1.3):

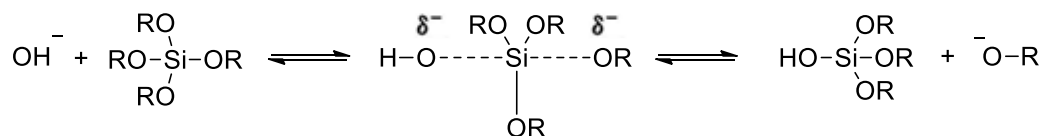


Reazione 1.3: *Meccanismo di idrolisi in catalisi acida*

In ambiente acido, la presenza di sostituenti con scarso ingombro sterico e sostituenti con effetto elettron-donatore che stabilizzano la formazione di cariche positive, conduce ad un aumento della velocità di idrolisi.

Meccanismo catalisi basica

Nel caso di idrolisi basica invece, la velocità di reazione è minore rispetto a quanto succede con la catalisi acida, a parità di concentrazione, per quanto riguarda gli alcossidi di silicio. Il meccanismo è sempre di tipo S_N2 (reazione 1.4).



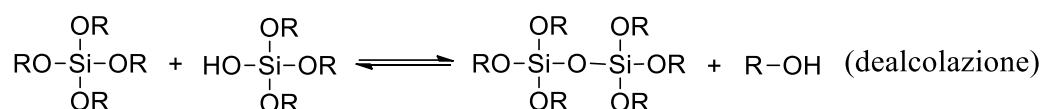
Reazione 1.4: *Meccanismo di idrolisi in catalisi basica*

All'aumentare dei gruppi idrossile scambiati, aumenta la velocità di sostituzione dei gruppi alcossido residuali.

Condensazione

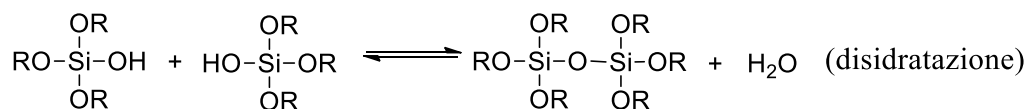
Nella reazione di condensazione, i gruppi silanolo ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) che vengono a formarsi nella precedente reazione di idrolisi, danno reazioni di polimerizzazione con formazione di legami a ponte $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Per questo stadio sono possibili due diversi meccanismi di condensazione:

- **dealcolazione**, attacco con eliminazione di una molecola di alcool (reazione 1.5), nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato;



Reazione 1.5: Dealcolazione

- **disidratazione**, attacco di un gruppo silanolo su di un atomo di silicio, con seguente eliminazione di una molecola di acqua (reazione 1.6);

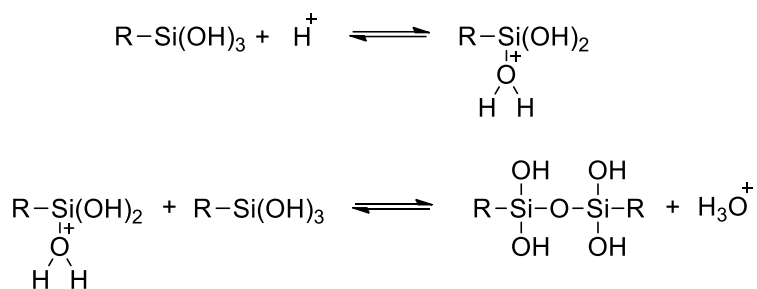


Reazione 1.6: Disidratazione

Così come l'idrolisi, anche la condensazione risente molto dell'uso di catalizzatori acidi o basici.

Meccanismo catalisi acida

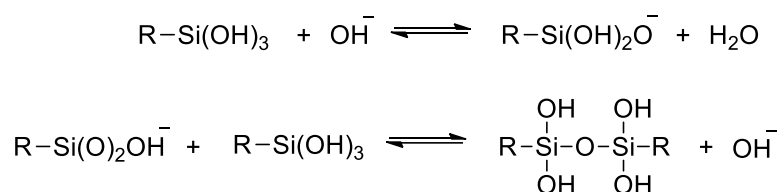
La condensazione in ambiente acido, segue lo stesso principio dell'idrolisi, ovvero si ha la protonazione del gruppo silanolo, rendendo il silicio più elettrofilo ed esposto ad attacchi nucleofili. Sostituendo i gruppi alcossido (elettron-donatori), con gruppi OH^- e SiO^- (elettron-attrattori), si destabilizza la formazione di cariche positive nello stato di transizione intermedio, con conseguente rallentamento della cinetica di condensazione (schema 1.1).



Schema 1.1: Meccanismo di condensazione in catalisi acida

Meccanismo catalisi basica

In ambiente basico, si verifica l'attacco di un gruppo silanolo deprotonato su di un gruppo silicico neutro (schema 1.2).



Schema 1.2: Meccanismo condensazione in catalisi basica

Differenze nella catalisi dell'idrolisi e della condensazione

Per quanto riguarda sia l'idrolisi che la condensazione, si può dire che in ambiente acido la prima risulta molto veloce ma porta a riesterificazione favorendo la reazione inversa, al contrario la condensazione rallenta con l'aumentare del grado di sostituzione, portando alla crescita di catene poco ramificate.

In ambiente basico, l'idrolisi è lenta ed irreversibile a dispetto della condensazione che si verifica in modo veloce. Procedendo nella reazione di condensazione si verifica l'aggiunta di monomero ai gruppi Si-O⁻ del cluster in via di sviluppo, con formazione di particelle sferiche e un *network* fortemente reticolato (figura 1.3).



Figura 1.3: Strutture delle catene di gel derivanti dalla condensazione in catalisi acida (sinistra) e basica (destra)

Dopo la gelificazione, il numero dei legami a ponte -Si-O-Si- continua ad aumentare con conseguente contrazione del gel ed espulsione del solvente dai pori. Tale processo viene definito *sineresi* e causa l'indurimento del gel.

Reticolazione

Una volta che le reazioni di idrolisi e condensazione sono avvenute, il gel viene sottoposto ad un trattamento termico col fine di eliminare le ultime tracce del solvente rimasto, facendo solidificare il prodotto che si vuole ottenere. La reticolazione influisce sulle proprietà del prodotto finale, quali ad esempio la porosità e l'omogeneità.

La fase di reticolazione del gel è il momento in cui si tendono a formare delle fratture, perché l'essiccamento dei pori più grandi avviene molto più velocemente, rispetto a quello dei più piccoli, a causa della maggior tensione di vapore del liquido in essi contenuto. Quando i pori di dimensioni minori sono ancora pieni di liquido e soggetti a tensioni superficiali, quelli grandi sono asciutti e non risentono di queste tensioni; i pori grandi quindi si comportano come dei difetti microscopici, che diventano rotture macroscopiche, quando le tensioni che esercitano i pori piccoli, sono abbastanza eccessive da causare la spaccatura delle pareti che dividono i pori piccoli dai grandi.

Per evitare e limitare la formazione delle cricche, la fase di reticolazione deve essere effettuata molto lentamente.

Vantaggi e svantaggi del metodo sol-gel

Il processo sol-gel mostra diversi vantaggi, ma anche alcuni svantaggi.

Vantaggi:

- basse temperature di processo;
- buona omogeneità;
- si possono ottenere prodotti come film di basso spessore;
- produzione di vetro con migliori caratteristiche, ottenute dalle specifiche proprietà del gel;
- elevata purezza.

Svantaggi:

- elevati costi dei materiali di partenza;
- possibile formazione di fratture durante la fase di reticolazione;
- lunghi tempi di processo^{1,2}.

1.1.2 Materiali ibridi organici–inorganici

Un materiale ibrido organico–inorganico³, si può presentare sia come un sistema omogeneo derivante dalla combinazione e miscelazione di unità organiche e inorganiche o altrimenti come un sistema eterogeneo⁴, nel quale almeno uno dei domini che lo compongono presenta dimensioni comprese tra qualche Å e molti nm. Questo tipo di materiale non si presenta semplicemente come una miscela fisica delle fasi organica ed inorganica, ma può essere definito come un nanocomposito caratterizzato da funzioni organiche e inorganiche⁵, le quali sono intrinsecamente miscelate fra di loro.

I materiali ibridi organici–inorganici, non rappresentano solo un'interessante alternativa alla creazione di nuovi composti e materiali utili nella ricerca accademica, ma migliorando le caratteristiche e proprietà di tali materiali⁶, essi possono essere utilizzati per sviluppare nuovi prodotti all'interno di vari settori industriali, come ad esempio il settore ottico, elettronico, meccanico, energetico, ambientale, biologico e medico⁷.

Questi materiali ibridi consentono la formazione di prodotti che uniscono all'interno dello stesso composto diverse proprietà e funzioni, tra le quali vanno citate le proprietà meccaniche, la densità, la permeabilità, il colore e l'idrofobicità^{8,9}. Il legame molto intimo che si viene a creare tra la parte organica e quella inorganica, fa sì di ottenere composti dalle migliori caratteristiche¹⁰.

Le proprietà di questi materiali ibridi, non sono date solo dai contributi individuali di entrambe le fasi organica e inorganica, ma anche dall'interfaccia interna che si viene a creare tra le due, che può avere un ruolo predominante sulle caratteristiche del prodotto finale. La natura dell'interfaccia permette di distinguere, in modo grossolano, questi materiali in due diverse classi:

- *classe I*, i componenti organici e inorganici sono inglobati tra loro e le molecole dell'intera struttura sono legate attraverso legami di natura debole (legame ionico, legame a idrogeno o forze di van der Waals).
- *classe II*, le due fasi sono legate insieme attraverso forti legami chimici (legami covalenti o legami ionico-covalenti).

Strategie generali per la progettazione di ibridi funzionali

A seconda del genere di applicazione per la quale questi ibridi vengono usati e dal tipo d'interfaccia che si viene a creare tra le fasi organica e inorganica, vengono impiegati diversi tipi di processi chimici per la produzione del materiale ibrido organico–inorganico^{5,7,10}.

Le principali vie di sintesi per ottenere le diverse tipologie di ibridi, sono riassunte schematicamente in figura 1.4:

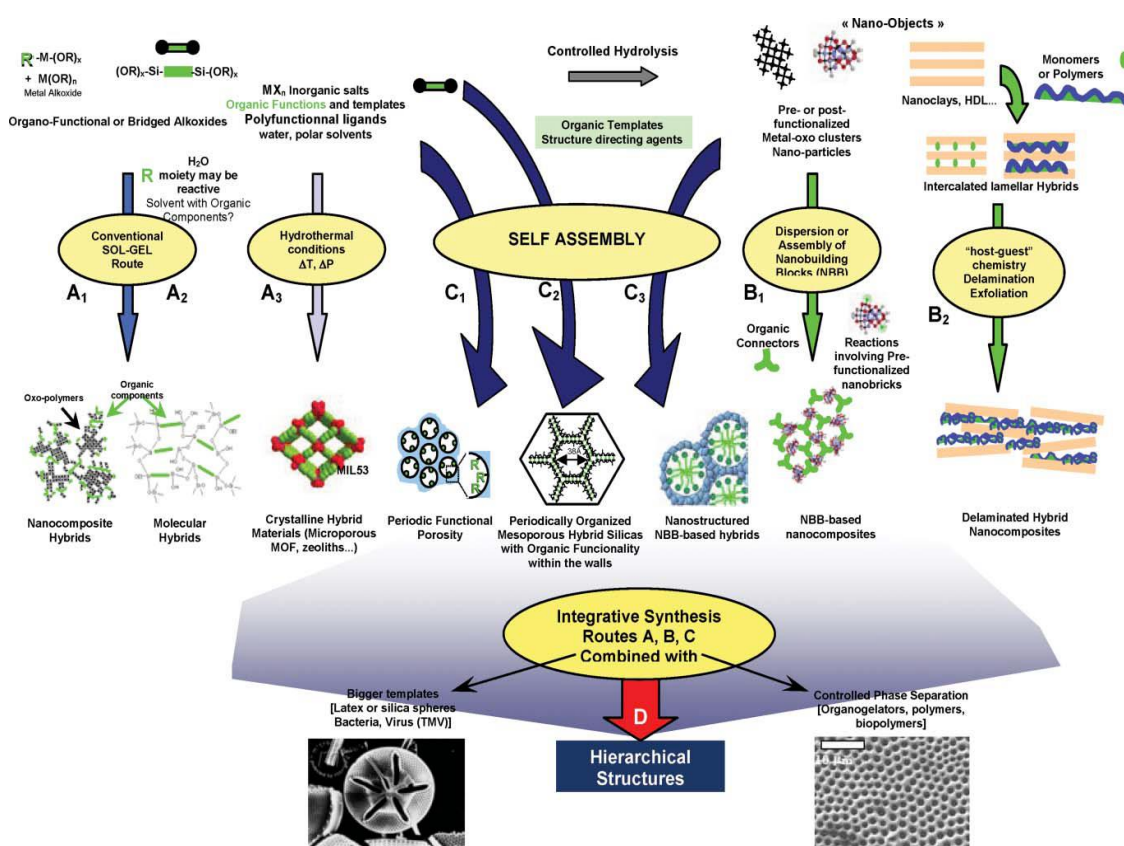


Figura 1.4: Schema delle vie di sintesi chimiche per ibridi organici–inorganici

Di seguito sono illustrati in modo sintetico, quali sono i vari modi per fabbricare gli ibridi sopra menzionati:

- **Percorso A**, questo percorso utilizza la chimica come il processo sol-gel, nel quale si fa uso di precursori polifunzionali, dando vita a determinati legami a ponte; si distinguono tre diverse vie di produzione:

- **Via A1**, è una via in cui si usano *reazioni sol-gel*, con le quali si ottengono *network* tridimensionali amorfi, attraverso l'idrolisi di alcossidi metallici organicamente modificati;
 - **Via A2**, in questa via ci si serve di *precursori a ponte*, come silsesquiossani aventi formula bruta $X_3Si-R'-SiX_3$ (R' è un sostituyente organico, $X = Cl, Br, OR$), i quali consentono la formazione di ibridi organici-inorganici omogenei, che mostrano un buon grado di organizzazione¹¹;
 - **Via A3**, prevede una *sintesi idrotermale* in solventi polari come l'acqua e la formammide, in presenza di strutture organiche portando alla formazione di zeoliti, le quali vengono sfruttate per un elevato numero di applicazioni, come ad esempio la produzione di catalizzatori e il loro utilizzo come adsorbenti;
- **Percorso B**, in questo percorso si procede con il montaggio (**via B1**) o la dispersione (**via B2**) di *strutture a nanoblocchi* ben definite, note con l'acronimo NBB, dalle quali si ottengono oggetti preformati che mantengono la loro integrità strutturale⁵;
 - **Percorso C**, sono procedure di *auto-assemblaggio* che si dividono in tre diverse strade:
 - **Via C1**, in tale via *network* inorganici si organizzano e crescono su substrati di tensioattivi organici;
 - **Via C2**, questa strada prevede l'utilizzo di silsesquiossani a ponte, i quali agiscono come precursori nello sviluppo di modelli ibridi mesoporosi costituiti da tensioattivi;
 - **Via C3**, consiste nel combinare il processo di auto-assemblaggio con l'approccio NBB.
 - **Percorso D**, è una *sintesi integrativa* che combina i vari percorsi A, B, C sopra citati.

Le strategie di sintesi sopra riportate, permettono di generare e auto-assemblare, materiali ibridi con dimensioni che vanno da 1 a 500 Å.

Sinergia tra componente organica e inorganica

Per lungo tempo le proprietà dei materiali inorganici, quali ad esempio metalli, ceramiche, vetri e quelle dei composti organici come i polimeri, sono state studiate al fine di poterle sfruttare per farne delle fibre o dei rivestimenti (*coating*). Grazie alle nuove tecniche di analisi e ai metodi spettroscopici, le relazioni tra struttura e proprietà di questi materiali organici e inorganici sono state indagate e razionalizzate (tabella 1.1).

Properties	Organics (polymers)	Inorganics (SiO ₂ , TMO)
Nature of bonds	covalent [C-C] (+ weaker van der Waals or H bonding)	ionic or ionic-covalent [M-O]
T_g (glass transition)	low (-100 °C to 200 °C)	high (>200 °C)
Thermal stability	low (<350 °C, except polyimides, 450 °C)	high (>>100 °C)
Density	0.9-1.2	2.0-4.0
Refractive index	1.2-1.6	1.15-2.7
Mechanical properties	elasticity plasticity rubbery (depending on T_g)	hardness strength fragility
Hydrophobicity, permeability	hydrophilic hydrophobic ± permeable to gases	hydrophilic low permeability to gases
Electronic properties	insulating to conductive redox properties	insulating to semiconductors (SiO ₂ , TMO) redox properties (TMO) magnetic properties
Processability	high: • molding, casting • machining • thin films from solution • control of the viscosity	low for powders (needs to be mixed with polymers or dispersed in solutions) high for sol-gel coatings (similar to polymers)

Tabella 1.1: Confronto tra proprietà di componenti convenzionali organici e inorganici

La scelta di utilizzare i polimeri per la fabbricazione di materiali ibridi è data principalmente dalle singolari caratteristiche termiche e meccaniche da essi mostrate, ma anche da altre proprietà come il bilanciamento tra idrofobia e idrofilia, la stabilità chimica, la biocompatibilità, le proprietà ottiche ed elettroniche, così come le funzionalità chimiche. Alcune proprietà, quali ad esempio la solvatazione e la bagnabilità fanno prendere in considerazione l'impiego di tali molecole. Inoltre la componente organica può essere facilmente lavorata e formata, il che rende il materiale molto versatile.

Le molecole inorganiche forniscono una buona stabilità meccanica e termica, ed allo stesso tempo nuove funzionalità che possono dipendere dalla natura chimica, dalla dimensione, dalla cristallinità e struttura della fase inorganica che si presenta sotto forma di vari composti come silicati, ossidi dei metalli di transizione, fosfati metallici, nanoargille e nanometalli. La componente inorganica può andare a migliorare diverse proprietà dell'ibrido che si forma, tra le quali vanno citate quelle magnetiche, ottiche, elettroniche e redox.

In genere, le caratteristiche peculiari della fase organica ed inorganica sopra citate, sono preservate o addirittura migliorate nei materiali ibridi dando vita a dei prodotti unici nel loro genere; ad esempio, esistono ibridi organici–inorganici che mostrano una buona fotostabilità^{12,13} e un'elevata risposta fotocromica¹⁴ o possono essere addirittura usati come sensori di pH¹⁵, diodi elettroluminescenti¹⁶ e cristalli liquidi¹⁷.

1.1.3 Preparazione dei coatings di varie tipologie

Film e *coatings* (rivestimenti superficiali) rappresentano la prima applicazione della tecnologia sol-gel a livello industriale. Sottili film che presentano spessori inferiori a 1 μm , possono essere preparati utilizzando varie tecniche tra le quali vanno citate:

- **dipping**, nel quale viene fatta una deposizione del film immergendo il substrato in una soluzione dal quale viene successivamente estratto a velocità costante (figura 1.5); successivamente il film formato viene lasciato ad asciugare e sottoposto a trattamento termico. Lo spessore del film dipende dalla velocità di estrazione, dalla viscosità e dalla natura della soluzione.

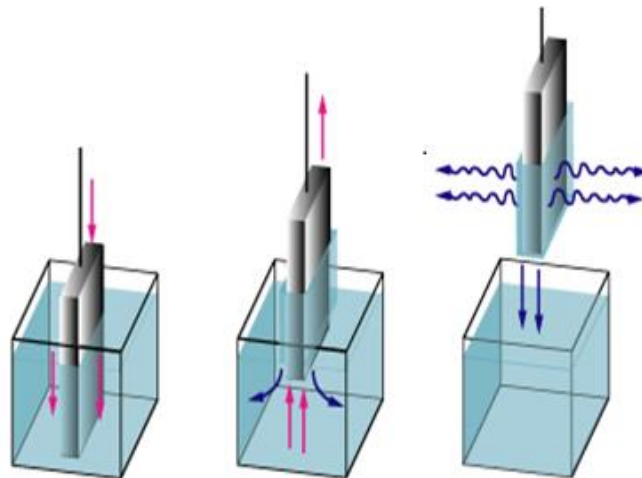


Figura 1.5: Stadi tecnica dip-coating

- **spinning**, il substrato viene appoggiato su di un rotore e su di esso si deposita un eccesso di sol. In seguito alla rotazione impartita al sistema e grazie alla forza centrifuga, il sol ricopre completamente ed in modo uniforme la superficie del substrato mentre il liquido superfluo viene spinto all'esterno del supporto (figura 1.6). Con questa tecnica, si ottengono film con spessori che arrivano fino a 10 μm , grazie al

fatto che tali spessori possano essere direttamente controllati dall'evaporazione del solvente.

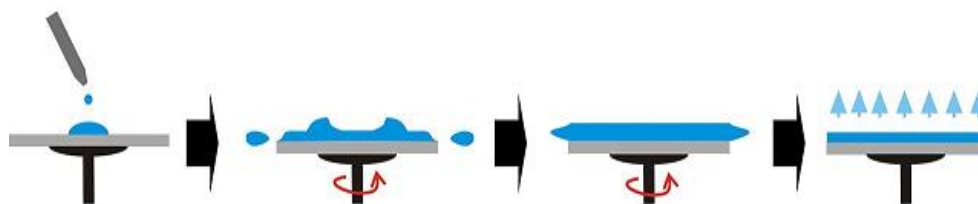


Figura 1.6: Step deposizione film per spin coating

Le tecniche sopra citate, fanno sì che si possano utilizzare piccole quantità del materiale di partenza e che tale materiale possa essere lavorato velocemente senza causarne la rottura, superando così gli svantaggi del processo sol-gel¹⁸.

Utilizzando la tecnologia sol-gel vengono preparati una grande varietà di *coatings*, i quali sono impiegati per differenti applicazioni industriali.

Applicazioni

Ottiche ed elettroniche

Nel settore ottico ed elettronico sono molti gli utilizzi dei *coatings* preparati tramite processi sol-gel. Si riportano di seguito alcuni esempi di applicazioni.

- *guide d'onda ottiche*, attraverso il processo sol-gel si preparano dei film applicati nel campo della tecnologia ottica integrata, i quali permettono di produrre in modo semplice delle guide d'onda planari. Un altro vantaggio nell'uso di tali film risiede nel poter modulare l'indice di rifrazione del film, alterando la composizione chimica della soluzione. La tecnologia *sol-gel*, offre una valida alternativa alle convenzionali tecniche per la preparazione di guide d'onda, le quali portano alla fabbricazione di strutture aventi superfici in rilievo, che causano la variazione dell'angolo di incidenza e quindi la perdita di segnale. Ci sono molti derivati sol-gel che presentano caratteristiche necessarie per poter produrre guide d'onda, ovvero devono essere planari e dielettrici; tali materiali sono basati su diossido di silicio (SiO_2), diossido di titanio (TiO_2) e ceramici modificati organicamente, questi ultimi sono materiali ibridi in cui le funzionalità organiche e inorganiche sono combinate durante la sintesi.

- *film anti-riflesso (AR)*, questi film vengono applicati sui vetri per prevenirne la perdita di lucentezza e fornire una visione chiara delle immagini, soprattutto quando il vetro viene usato per la fabbricazione di finestre. Questi rivestimenti antiriflesso possono essere costruiti utilizzando un solo singolo strato oppure più strati. I *coating* a singolo strato sono efficaci solo ad una singola lunghezza d'onda λ , ma si possono usare molteplici strati, per incrementare l'efficacia a più lunghezze d'onda, ottenendo così un abbassamento della perdita di riflessione. Un *coating* multistrato antiriflesso consiste in strati di SiO_2 e TiO_2 , i quali vengono applicati sopra un foglio di vetro, rendendo possibile la visione di immagini attraverso di esso in modo limpido e chiaro.
- *film riflettenti*, sono dei film usati per ricoprire fogli di vetro, in grado di riflettere la radiazione termica dovuta alla luce solare che arriva in una stanza di un edificio, facendo risparmiare così energia per climatizzare la stanza nei periodi estivi. Questi *coatings* contengono vari tipi di ossidi, come ad esempio $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ e ZrO_2 .
- *assorbimento ottico e colorazione*, i *coatings* contenenti $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ vengono anche usati per schermare la radiazione ultravioletta, grazie all'elevato assorbimento che presentano nella regione UV dello spettro elettromagnetico.
Inoltre i fogli di vetro possono essere colorati con sottili film contenenti agenti coloranti, come dei metalli di transizione, tra i quali Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Composti del tipo $\text{SiO}_2\text{-R}_m\text{O}_n$, dove R è un qualsiasi metallo di transizione sopra riportato, costituiscono dei *coatings* capaci di schermare la luce UV.
- *film elettrocromici*, un film elettrocromico appare colorato quando viene applicato un campo elettrico e successivamente il colore scompare alla rimozione di tale campo. Dispositivi elettrocromici possono essere applicati a display ottici e finestre, controllandone l'intensità luminosa (figura 1.7).



Figura 1.7: Vetrate elettrocromiche con e senza applicazione del campo elettrico

Un film contenente WO_3 viene utilizzato per produrre display elettrocromici; in una cella elettrocromica, entrambe i lati del film di WO_3 sono in contatto tra loro tramite elettrodi, contenuti in una soluzione elettrolitica. Il campo elettrico applicato tra i due elettrodi, causa la reazione di colorazione accompagnata dall'incorporazione di elettroni e ioni all'interno del film (reazione 1.7):



Reazione 1.7: Formazione dell'ossido colorato

M^+ rappresenta i cationi H^+ o Li^+ , il prodotto della reazione M_nWO_3 è un composto di colore blu nel caso si utilizzi come catione l'idrogeno, mentre nel caso del litio si osserva una colorazione bronzea.

Ci sono molti film elettrocromici che possono essere preparati con il metodo sol-gel, e che contengono svariati ossidi come NiO , V_2O_5 , Nb_2O_3 e IrO_2 .

- *film fotocromici*, sono film colorati e la loro proprietà di assorbire la luce varia quando sono otticamente eccitati, dando delle colorazioni che possono persistere anche dopo che la sorgente luminosa viene rimossa. L'effetto fotocromico avviene quando si intrappolano gli elettroni all'interno di un appropriato sito del materiale, il quale promuove l'assorbimento luminoso.

Ci sono tre requisiti fondamentali che il colorante fotocromico e il materiale che funge da matrice devono possedere, per far sì che il sistema fotocromico funzioni, ovvero

un'elevata risposta fotocromica all'irradiazione UV, un alto o molto basso tasso di dissolvenza della forma colorata e infine un'elevata stabilità termica e fotochimica.

Sono stati individuati effetti fotocromici all'interno di sottili film preparati con processi sol-gel contenenti nanocristalli di AgCl, che all'esposizione della luce UV assumono una colorazione violetto-marrone¹⁹.

Antibatterici

I materiali plastici combinano la semplicità con la quale vengono processati con le buone proprietà meccaniche, il tutto ad un basso costo. Essi vengono molto usati per costruire dispositivi biomedicali e nel packaging alimentare, anche se tipicamente non presentano attività antibatterica che invece è una caratteristica molto richiesta in questi due tipi di settori, al fine di ridurre la proliferazione microbica derivante dalla contaminazione di batteri, muffe, lieviti e virus.

Dalla polimerizzazione o copolimerizzazione di nuovi monomeri e/o dalla miscelazione di polimeri, si possono preparare nuovi materiali plastici che mostrano proprietà antibatteriche.

Nel caso siano richieste delle specifiche proprietà come l'antimicrobicità, le strade percorribili sono due, ovvero la preparazione di un materiale antibatterico in bulk (cioè nella sua interezza) oppure la deposizione di un rivestimento superficiale. Nel primo caso i costi risulterebbero elevati dato che tutto il materiale possiede proprietà antibatteriche mentre nel secondo caso il materiale funzionale si trova solo in superficie come strato sottile abbattendo i costi. Ovviamente il rivestimento deve avere buone proprietà e la coesione con il substrato deve essere molto elevata.

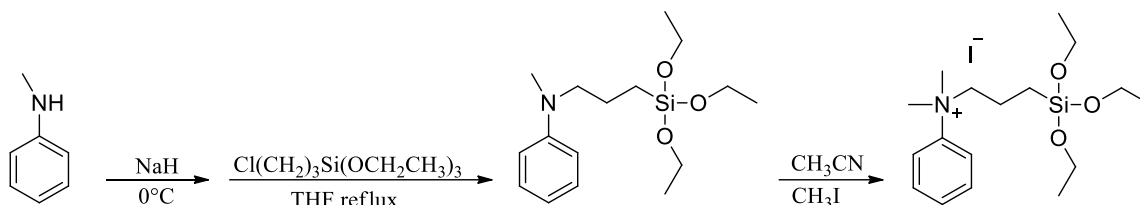
Per questo scopo il miglior processo usato è quello sol-gel, grazie al quale si creano dei *coating* ibridi organici-inorganici nei quali si ha la possibilità di includere sostanze dotate di attività antibatterica.

I biocidi incorporati all'interno di questi film polimerici però tendono a diffondersi nell'ambiente circostante causando effetti negativi su di esso, dato che non sono covalentemente legati al materiale ma sono solamente inglobati nel reticolo tridimensionale sol-gel; ad esempio, i derivati di stagno sono inquinanti organici persistenti nell'ambiente e quindi il loro utilizzo è stato sottoposto a severe restrizioni. I sali di ammonio quaternari (QAS) sono noti per essere attivi contro i microorganismi che agiscono sulla membrana cellulare, quindi offrono una valida alternativa all'additivazione dei metalli pesanti, perché i rivestimenti preparati con questi sali non

rilasciano sostanze tossiche nell'ambiente. Tuttavia i QAS quando vengono inseriti all'interno di matrici polimeriche, presentano due spiacevoli inconvenienti:

- possono essere rimossi facilmente tramite diffusione se entrano in contatto con liquidi, portando ad una veloce perdita dell'attività antibatterica;
- sono noti per essere poco stabili quando entrano in contatto con buoni nucleofili ad elevate temperature.

Al fine di evitare che l'additivo antibatterico eliminato per diffusione, si è cercato di legare covalentemente quest'ultimo alla matrice polimerica (schema 1.3), in modo da ottenere una buona attività biocida anche dopo il lavaggio di suddetti materiali²⁰.



Schema 1.3: Sintesi del trietossisilano-QAS

Resistenza al graffio e all'abrasione

I *coatings* polimerici nano-rinforzati hanno attirato molta attenzione negli ultimi anni, perché riescono ad apportare delle evidenti migliorie sulle proprietà dei materiali con cui vengono ricoperti, come per esempio aumentare la resistenza al graffio, all'abrasione, la stabilità al calore, nonché altre proprietà meccaniche.

Tradizionalmente la resistenza al graffio di un *coating* organico può essere migliorata, con l'aggiunta di un elevato contenuto di filler riempitivi inorganici (*filler*). A livello di filler inorganici si fa uso di una vasta gamma di particelle di ossidi metallici, le quali vengono disperse nella matrice polimerica. L'utilizzo di particelle inorganiche su scala nanometrica è particolarmente interessante, poiché permette di migliorare le proprietà dei polimeri, favorendo il grado di interazione tra il polimero e le nanoparticelle utilizzando un approccio di tipo top-down, ovvero partendo da un materiale di dimensioni macro e riducendolo fino alle dimensioni desiderate.

Uno dei maggiori problemi legato all'utilizzo di particelle inorganiche di dimensioni nanometriche riguarda la difficoltà di ottenere una loro dispersione omogenea all'interno della matrice organica, evitando la separazione di fase su scala macroscopica. Anche

quando le particelle sono ben disperse nella matrice, potrebbero verificarsi durante la lavorazione delle aggregazioni, le quali vanno a compromettere seriamente le proprietà meccaniche del materiale plastico; inoltre un'alta concentrazione di nanoparticelle può portare a un incremento della viscosità, che rappresenta un grosso problema all'applicazione del *coating* protettivo.

L'approccio alternativo consiste nella formazione di domini inorganici grazie al processo sol-gel, ottenendo una buona distribuzione della fase inorganica all'interno della matrice polimerica, con una forte interazione tra i domini organici e quelli inorganici. Così facendo si limitano i danni meccanici e si incrementa la resistenza al graffio, evitando anche l'aumento della viscosità all'interno dei sistemi da rivestire.

Molti studi si sono incentrati sul miglioramento della resistenza meccanica e al graffio, da parte di film polimerici preparati tramite sol-gel; a tal proposito sono stati messi a punto dei *coatings* che migliorano la resistenza al graffio del polimetilmetacrilato (PMMA) a base di silatrano e 3-glicidossipropil-trimetossisilano²¹. Il silatrano è una molecola tricyclica, formata da tre anelli a cinque membri la quale presenta come elemento centrale un atomo di silicio. Altri *coating* che incrementano la resistenza all'abrasione, si ottengono da reazioni sol-gel di alcossidi di alluminio, titanio, zirconio e silicio, che vengono miscelati con composti organici contenenti due o più gruppi trietossisilile²².

Barriera al rilascio di plastificanti

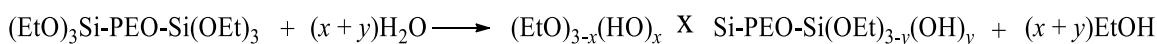
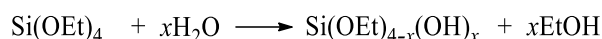
Il polivinilcloruro (PVC) è ampiamente usato nella produzione di dispositivi medicali; i rivestimenti in PVC rappresentano più del 25% del materiale plastico che viene usato in applicazioni medicali. I principali usi medici del PVC includono sacche e tubi per la somministrazione di fluidi per via endovenosa, sacche per il sangue e il plasma, cateteri e guanti.

Nonostante la disponibilità di vari plastificanti sul mercato, gli ftalati erano sono sempre stati i più usati. Tra i diversi tipi, il di-2-etilesilftalato (DEHP o DOP) era quello più comunemente utilizzato nella produzione di dispositivi medici, per la sua facilità di lavorazione ed economicità. Gli studi degli ultimi decenni hanno però dimostrato che il DEHP, può essere rilasciato dai dispositivi medici e penetrare all'interno dell'organismo umano, provocando effetti negativi per la salute. Per questo è stato imposto l'utilizzo di plastificanti alternativi, come il tri-ottil-trimellitato o i poliadiapati e il poli(ossietilene), quest'ultimo noto anche come PEO.

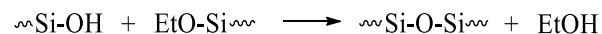
In alternativa all'utilizzo di plasticizzanti di natura diversa dagli ftalati, si può ricorrere all'applicazione di un *coating* con appropriate proprietà barriera rispetto alla migrazione di additivi a basso peso molecolare dal PVC. Per l'applicazione di tale *coating* viene usato il processo sol-gel, preparando ibridi organici-inorganici che permettono di ottenere buone proprietà barriera per l'ossigeno, il vapore acqueo e i composti organici volatili, usati nel campo dell'imballaggio plastico. Come additivo plastico si utilizza il PEO, per la grande disponibilità commerciale e l'elevata solubilità in acqua e alcol, tipici solventi per il TEOS e non solventi per il PVC. Inoltre la presenza di legami eterei nel PEO può portare a complesse interazioni intermolecolari con il PVC, dato il forte legame a idrogeno degli ossigeni eterei, il che favorisce il suo impiego per ottenere una migliore adesione con tale substrato²³.

Il PEO contiene come gruppi terminali degli idrossili primari, che possono essere usati per reagire con i reagenti sol-gel, come gli alcossidi metallici (schema 1.4):

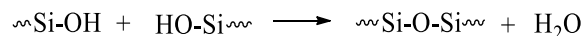
Step 1. Idrolisi



Step 2a. Condensazione con formazione di etanolo



Step 2b. Condensazione con formazione di acqua



Schema 1.4: Sintesi dell'ibrido PEO-Si/SiO₂

Ritardanti di fiamma

Il miglioramento della resistenza alla fiamma di polimeri trasparenti, come il PMMA, rappresenta un importante obiettivo da raggiungere dal punto di vista industriale, tenendo conto del suo largo impiego nel campo dell'illuminotecnica. Per fare ciò si incorporano fisicamente al PMMA diversi additivi ritardanti di fiamma, come ad esempio composti contenenti fosforo.

Tuttavia, questo processo presenta alcuni svantaggi:

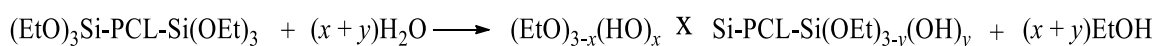
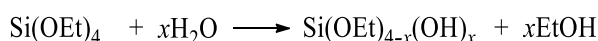
- è richiesta una grande quantità di additivo per avere l'effetto desiderato, il che modifica le proprietà meccaniche e fisiche del polimero;
- si può avere una perdita dell'additivo dal polimero, con conseguente inquinamento ambientale e perdita dell'effetto ritardante di fiamma.

Per risolvere queste problematiche si fa uso di rivestimenti antifiamma, tenendo conto però del meccanismo di degradazione termica del PMMA. Infatti durante il riscaldamento, si ha la formazione di metilmetacrilato monomero derivante dalla depolimerizzazione della catena polimerica, mediante un meccanismo radicalico che evolve rilasciando gas combustibili, i quali sono responsabili dell'accensione e della crescita della fiamma. In aggiunta si verifica anche la decomposizione termica ossidativa, che avviene in presenza di ossigeno nella fase gassosa, è molto più veloce della semplice degradazione termica, data la formazione di perossidi e idroperossidi i quali reagiscono in modo molto rapido. Per evitare queste problematiche occorre applicare un *coating*, con opportune proprietà di barriera rispetto all'ossigeno e al metilmetacrilato.

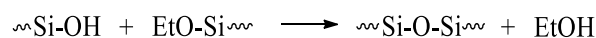
Grazie alla tecnica sol-gel, si preparano dei cerameri, ovvero degli ibridi organico-inorganici al fine di conferire al PMMA, resistenza alla fiamma e trasparenza.

Ovviamente, la natura chimica della componente organica è di primaria importanza, per ottenere adesione al substrato polimerico che deve essere protetto. A tale proposito, il poli- ϵ -caprolattone idrossi terminato (PCL-OH), rappresenta una buona soluzione per essere additivato durante il processo sol-gel, dando l'ibrido finale PCL-Si/SiO₂²⁴ (schema 1.5):

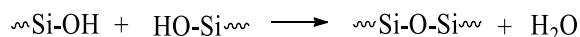
Step 1. Idrolisi



Step 2a. Condensazione con formazione di etanolo



Step 2b. Condensazione con formazione di acqua



Schema 1.5: Schema di sintesi dell'ibrido PCL-Si/SiO₂

Resistenza alla fotodegradazione

Un altro utilizzo della tecnologia sol-gel prevede la formazione di *coatings* contenenti composti organici che riducono l'effetto distruttivo delle radiazioni UV sui dispositivi facilmente fotodegradabili, come coloranti o materiali plastici che vengono usati in ambienti esterni. Lo studio di rivestimenti per limitare la fotodegradazione è oggetto di questa tesi e verrà discusso nel capitolo 1.2.3.

1.2 Fotodegradazione UV-indotta

1.2.1 Radiazione UV e meccanismo chimico di fotodegradazione

La luce ultravioletta naturale o artificiale è responsabile della decomposizione e degradazione di molti composti organici, della decolorazione di pigmenti e coloranti, così come della perdita di lucentezza e delle proprietà meccaniche nei polimeri e nelle materie plastiche. Molti dispositivi e articoli di uso comune sono fabbricati usando polimeri, per cui sono stati fatti molti sforzi per cercare di limitare i danni conseguenti all'esposizione UV ed aumentare la durabilità di questi beni.

Il sole emette fotoni in un'ampia gamma di lunghezze d'onda, che va dai 10 fino ai 2500 nm circa; all'interno di queste lunghezze d'onda si trova la luce ultravioletta che può essere suddivisa in tre diverse bande:

- *UVA* (400-315 nm);
- *UVB* (315-280 nm);
- *UVC* (280-100 nm).

L'atmosfera terrestre filtra completamente la radiazione UVC e il 95% della radiazione UVB e quindi, ciò che arriva sulla superficie terrestre è quasi unicamente la radiazione UVA. Fortunatamente per i composti organici, le radiazioni UVA sono meno dannose rispetto alle UVB, anche se queste ultime essendo molto energetiche rappresentano un pericolo per la maggior parte di quei materiali esposti in ambienti aperti, provocando la fotolisi dei loro legami covalenti.

Meccanismo di fotodegradazione

Tutti i polimeri usati comunemente come rivestimenti ed esposti in luoghi aperti sono sensibili, in misura maggiore o minore alla foto-ossidazione innescata dalla luce UV, generando *radicali liberi*, specie molto reattive nel processo di fotodegradazione. In accordo con la prima legge della fotochimica, i cambiamenti indotti fotochimicamente sono efficaci dopo l'assorbimento di un fotone; tali cambiamenti portano a stati elettronicamente eccitati. Ogni fotone assorbito da un cromoforo attiva lo stato fondamentale S_0 della macromolecola, generando gli stati di singoletto eccitati S_i . Essendo l'energia degli stati di singoletto eccitati superiore rispetto a quella associata allo

stato fondamentale, si ha il passaggio dallo stato eccitato a quello fondamentale in seguito a rilassamenti vibrazionali, che permettono la dispersione di energia per via termica arrivando allo stato di singoletto eccitato a più bassa energia S_1 oppure al primo stato di tripletto T_1 tramite il meccanismo di *intersystem crossing* (ISC). Dagli stati S_1 e T_1 , hanno il via tutti i processi fotofisici o fotochimici che portano a fotostabilizzazione e fotodegradazione dei cromofori; ciò differenzia la fotodegradazione dall'ossidazione termica che invece prevede come stato di partenza quello fondamentale S_0 .

I vari livelli energetici e i processi coinvolti nell'assorbimento ed emissione di luce, possono essere illustrati tramite il diagramma di Jablonski (figura 1.8):

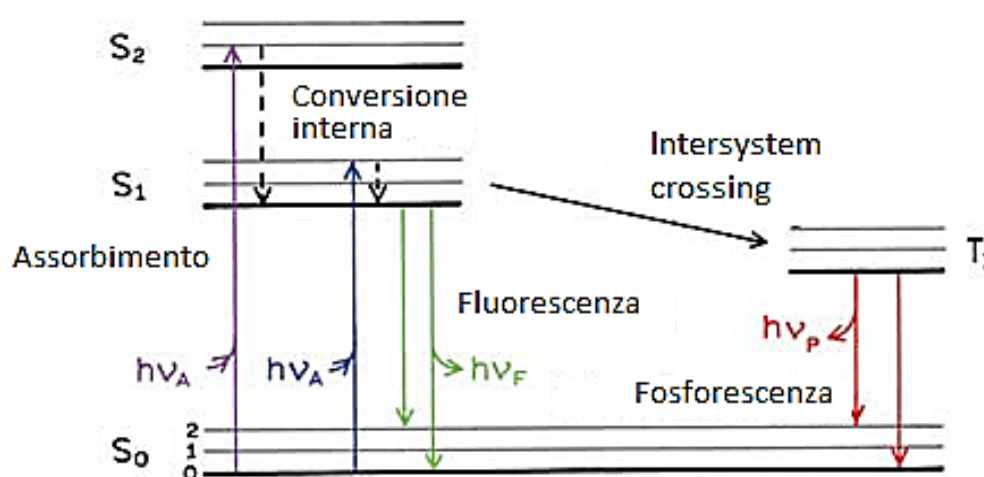


Figura 1.8: Diagramma di Jablonski, che illustra i livelli energetici e le transizioni possibili

Teoricamente, polimeri che non contengono cromofori, ossia dei gruppi che sono responsabili dell'assorbimento di radiazioni nelle zone del campo visibile o dell'ultravioletto, come ad esempio molti polimeri alifatici, non assorbono la luce nell'intervallo di radiazioni terrestri che va da 295 a 400 nm. Al contrario polimeri aromatici come le poliammidi, i poliesteri, i policarbonati, i poliuretani o le resine epossidiche contengono nelle loro molecole frazioni cromoforiche, che li rendono intrinsecamente sensibili alla fotolisi e alla foto-ossidazione.

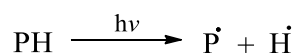
La reazione fotochimica di un polimero quando esso presenta uno stato eccitato ad elevata energia, genera prodotti ad elevato contenuto energetico, ovvero i già citati radicali liberi. L'eccitazione elettronica è localizzata e limitata solo a pochi atomi che si trovano all'interno del cromoforo stesso. L'eccitazione energetica tuttavia, può essere trasferita ad un'altra parte del cromoforo o può migrare all'interno della stessa macromolecola, tramite migrazione intermolecolare attraverso un eccitone, definito come

quanto di energia di eccitazione. Durante questo processo possono formarsi delle specie transitorie, come gli *eccimeri* che sono dimeri eccitati che contengono molecole in stati S_1 e S_0 , che derivano dalla migrazione eccitonica; un'altra specie intermedia che si può formare è rappresentata dagli *ecciplessi*, cioè complessi eccitati a trasferimento di carica, che esistono come stati elettronicamente eccitati, ad esempio un complesso eccitato $[\text{Ch}\cdots\text{A}]^*$, formatosi tra un cromoforo (Ch) e un accettore di energia (A). Questo aumenta il numero di siti di degradazione presenti nel polimero, perché si verifica il trasferimento di energia per mezzo della luce assorbita, che passa dalle impurità formatesi per via della degradazione ai gruppi originariamente presenti nel polimero, come i legami C–H terziari, aventi nullo o basso assorbimento. L'assorbimento di un quanto di radiazione UV da parte di un cromoforo, non produce sempre una fotodegradazione anche se si libera abbastanza energia per rompere i legami chimici in un polimero (PH), generando macroalchilradicali P' . Ciò è dovuto a processi fotofisici che passano attraverso stati eccitati; questi processi sono la conversione in energia termica, la conversione tra gli stati (ISC) e il trasferimento di energia o dissipazione radiativa (luminescenza), come già visto nel diagramma di Jablonski.

Il primo stato di singoletto eccitato S_1 del cromoforo, può dissipare parte della sua energia tramite un processo radiativo detto *fluorescenza* o non radiativo detto *conversione interna* (IC), generando calore. Il primo stato di tripletto T_1 del cromoforo è generato da S_1 attraverso intersystem crossing (ISC), che è un processo non radiativo. Lo stato di tripletto T_1 perde parte della sua energia tramite un processo radiativo detto *fosforescenza*, tornando allo stato fondamentale S_0 . Il meccanismo fotofisico che coinvolge gli stati di singoletto non degrada il polimero.

La reazione fotochimica avviene come menzionato sopra, da entrambi gli stati fotoeccitati S_1 o T_1 . La probabilità che una reazione chimica avvenga da uno stato eccitato, piuttosto che un altro, aumenta in dipendenza alla loro persistenza nel tempo. Solitamente lo stato di tripletto, ha una durata che è 10⁵ volte maggiore rispetto al singoletto, per quanto riguarda il meccanismo di fotodegradazione.

La fotodegradazione ha inizio con la formazione di radicali liberi P' , si parla quindi di *iniziazione della catena* (reazione 1.8):



Reazione 1.8: Iniziazione della catena

Nelle resine epossidiche ad esempio, la fotodegradazione dipende dalla facilità di formazione di radicali primari, che può avvenire con estrazione di idrogeno dai legami C–H, osservando la formazione di radicali intracatena oppure dalla rottura dei deboli legami C–C posti alla fine della catena, portando alla formazione di radicali terminali; entrambi i radicali prodotti sono mostrati in figura 1.9:

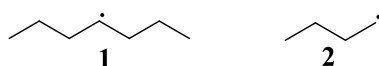


Figura 1.9: Radicale intracatena (1) e radicale terminale (2)

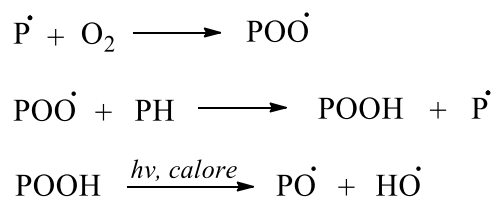
I polimeri che presentano legami del tipo –CH₂NH–, –CH₂O–, –CH₂CH=CH–, –COCH=CH– sono sensibili alla foto-ossidazione e alla formazione di radicali. Al contrario, resine fluorurate o a base di silicone sono resistenti alla fase di iniziazione.

I radicali liberi formatisi tramite la reazione fotochimica reagiscono formando prodotti finali, attraverso reazioni secondarie dette oscure, cioè che avvengono senza la presenza di luce.

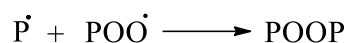
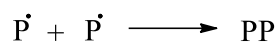
In un'atmosfera carente di ossigeno, i radicali danno reazioni auto-catalitiche di due tipologie:

- ❖ *disproporzionamento*, nel quale si verifica la formazione di due frammenti molecolari nel caso del radicale intracatena o un aumento dell'insaturazione in catena del radicale terminale;
- ❖ *ricombinazione*, la quale porta a una ramificazione o reticolazione del polimero.

In presenza di ossigeno, avvengono in modo preferenziale le reazioni di ossidazione della catena, il che porta a *propagazione della catena* (schema 1.6):



Schema 1.6: Propagazione della catena
e terminazione della catena (schema 1.7):



Schema 1.7: *Terminazione della catena*

I radicali liberi migranti HO \dot{O} svolgono un ruolo importante, visto che sono i reagenti attivi nel produrre il perossido di idrogeno e prendono parte alla fase di iniziazione della fotodegradazione.

Gli effetti della fotodegradazione si possono vedere anche su materiali che non sono direttamente esposti alla luce solare, quali ad esempio i quadri, i fogli di carta e le copertine dei libri (figura 1.10).



Figura 1.10: *Materiali suscettibili alla fotodegradazione UV: dipinti (sinistra), oscuramento della carta (centro) e perdita di colorante nei libri (destra).*

Per evitare il processo di fotodegradazione si può ricorrere a stabilizzatori UV, che migliorano la fotostabilità dei polimeri e in generale dei materiali sensibili alla luce ultravioletta²⁵.

1.2.2 Assorbitori UV

Gli assorbitori UV sono molecole la cui funzione è quella di ridurre gli effetti dannosi della radiazione UV e conservare le proprietà del materiale esposto a tale radiazione. Gli assorbitori UV devono essere composti trasparenti, avendo un alto coefficiente di assorbimento nel campo dell'ultravioletto dello spettro elettromagnetico. Per offrire un'efficace protezione contro le radiazioni UV, tali molecole devono poter trasformare l'energia assorbita in energia "innocua" prima che essa raggiunga il substrato da proteggere e inoltre devono mostrare una buona fotostabilità.

Tra le molecole di UV assorbitori, le molecole contenenti gruppi fenolici rivestono un ruolo molto importante in quanto il gruppo fenolico è responsabile della dissipazione dell'energia assorbita. Assorbitori UV di tipo fenolico, comprendono composti in grado di formare ponti O–H–O come ad esempio i salicilati, i 2-idrossibenzofenoni, i 2,2'-diidrossibenzofenoni, i 3-idrossiflavoni o gli xantoni, e composti che formano ponti O–H–N come i 2-(2-idrossifenil)benzotriazoli e le 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine. Le strutture di tali composti differentemente sostituiti sono mostrate in figura 1.11:

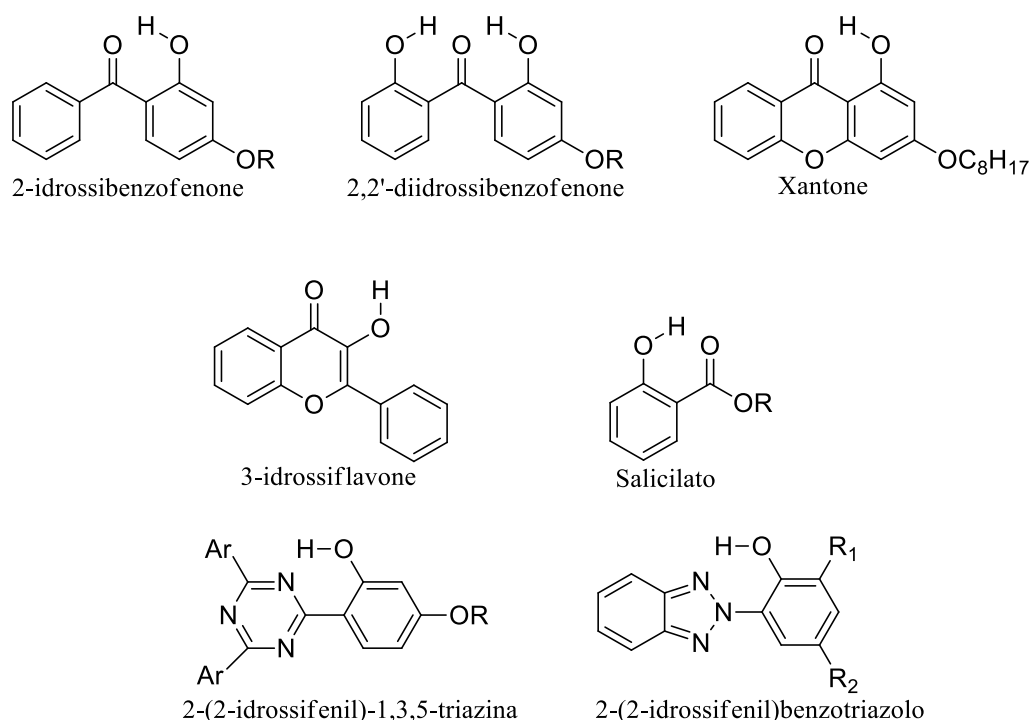


Figura 1.11: Strutture chimiche degli assorbitori UV

Questi assorbitori UV grazie alla presenza di un legame a idrogeno intramolecolare che si viene a creare tra l'atomo di ossigeno del gruppo carbonilico (o l'atomo di azoto nel

caso della triazina e del benzotriazolo) e l'idrogeno dell'ossidril, possiedono un efficiente meccanismo radiativo di dissipazione dell'energia. Tale meccanismo, viene definito come il passaggio ad uno stato eccitato tramite trasferimento intramolecolare del protone (*ESIPT*)²⁶. Il meccanismo *ESIPT* viene mostrato in figura 1.12:

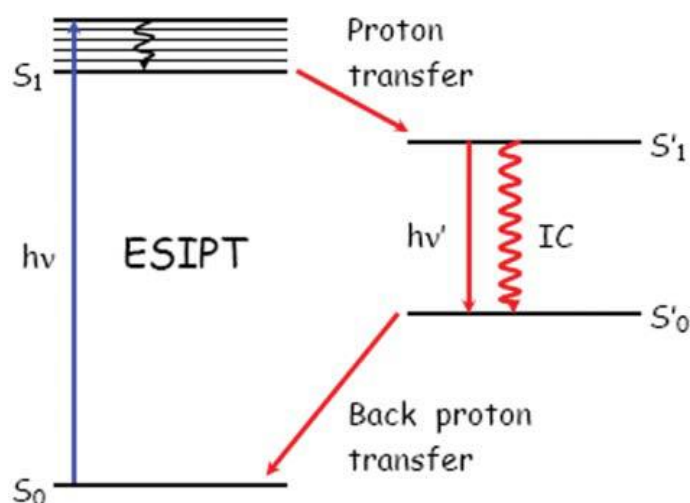


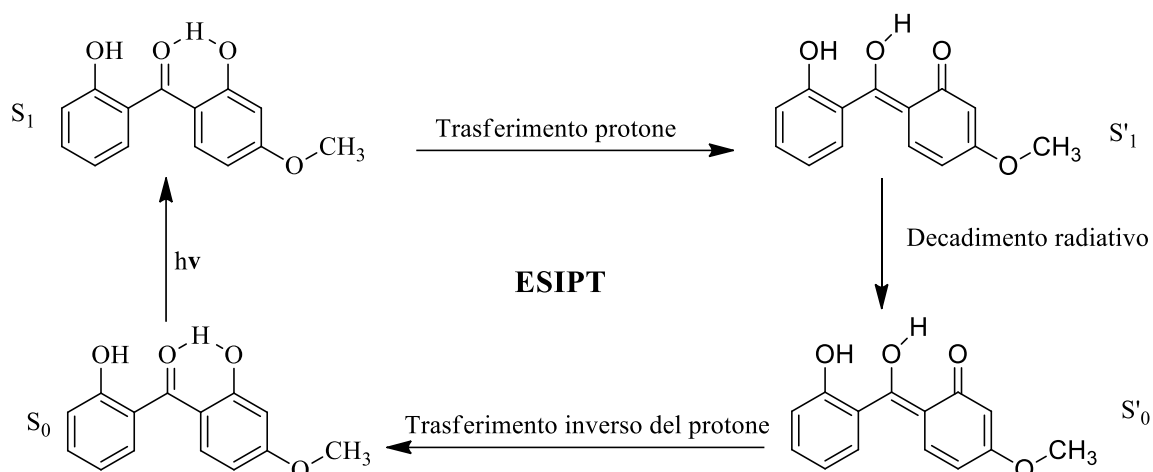
Figura 1.12: Meccanismo di dissipazione energetico *ESIPT*

Quando le molecole si trovano nel primo stato eccitato S_1 , passano in un ulteriore stato eccitato, tramite trasferimento intramolecolare del protone (*ESIPT*), creando un'altra specie che ha uno stato eccitato S'_1 . Questa specie protonica eccitata perde la sua energia tramite decadimento non radiativo, sotto forma di energia termica, arrivando a uno stato fondamentale S'_0 . Il contributo di tale energia alla degradazione termica del materiale è trascurabile, se comparata all'energia termica che proviene dalla radiazione solare.

Lo stato fondamentale S_0 dell'assorbitore UV, si rigenera con un meccanismo inverso di trasferimento del protone (schema 1.8).

Il meccanismo *ESIPT* è responsabile dell'elevata fotostabilità di queste molecole. L'inibizione del legame idrogeno intramolecolare, sfavorisce il progredire del meccanismo *ESIPT* e ciò si traduce in una perdita di fotostabilità dell'assorbitore UV.

L'ambiente circostante allo stabilizzatore è un fattore critico per l'efficienza del meccanismo di dissipazione energetico. Gli accettori di protoni sono capaci di spezzare il legame a idrogeno intramolecolare di questi composti, aumentando la loro fotoreattività e di conseguenza la loro fotodegradazione.



Schema 1.8: Meccanismo di dissipazione energetica per un assorbitore UV con un legame idrogeno intramolecolare

Col fine di sfruttare le proprietà di inibizione alla fotodegradazione degli assorbitori UV, una possibile via percorribile per la stabilizzazione fotochimica di materiali è l'incorporazione di queste molecole in *coating*, prevenendo il danneggiamento da radiazione UV dei polimeri. Bisogna però evitare che la radiazione UV raggiunga la matrice organica che può fotodegradarsi, generando radicali liberi che possono distruggere la forma attiva dello stabilizzatore, riducendo così l'efficacia del *coating* protettivo^{27, 28}.

1.2.3 *Coatings UV-protettivi a base di molecole UV assorbitori disperse in matrici sol-gel*

Assorbitori UV inorganici

Attualmente tra gli assorbitori inorganici più utilizzati spiccano il diossido di titanio (TiO_2) e l'ossido di zinco (ZnO). Questi composti possono essere applicati come pigmenti, tramite l'uso di un apposito legante, oppure possono essere depositati come strati sottili di ossidi puri, a partire da fasi liquide o gassose.

L'assorbimento della luce UV da parte del TiO_2 e dello ZnO dipende dal grado e dal tipo di reticolo cristallino che si viene a creare all'interno del *coating* inorganico.

Grazie al metodo sol-gel si possono realizzare dei *coatings* UV assorbitori di tipo inorganico andando ad incorporare ZnO , TiO_2 o strati di ossidi misti composti da $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Tuttavia, usando questi assorbitori inorganici si ha una elevata trasmissione di luce nella regione del vicino UV, che causa così una diminuzione dell'efficacia del *coating* UV-protettivo. Per evitare questo tipo di inconveniente vengono aggiunti assorbitori UV organici all'interno del *coating* contenente particelle di TiO_2 ²⁹. Gli assorbitori UV organici usati si basano su di un benzotriazolo e un fenilacrilato (figura 1.13):

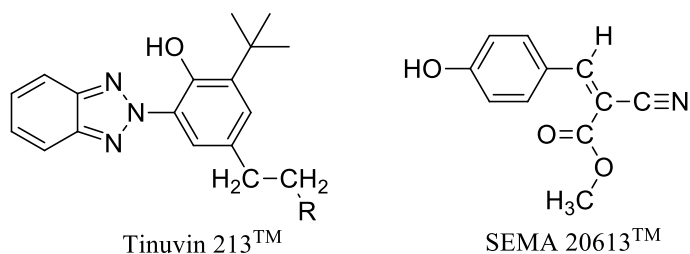


Figura 1.13: Assorbitori UV organici basati su un benzotriazolo (sinistra) e un fenilacrilato (destra)

Matrici sol-gel UV-protettive contenenti polveri di allumina

L'ossido di alluminio (o allumina) è l'ossido ceramico dell'alluminio avente formula chimica Al_2O_3 . L'allumina si presenta in svariate forme polimorfe, che si differenziano per la loro struttura cristallina; si possono osservare anche delle fasi di transizione che passano ad esempio dalla *boehmite* ($\gamma\text{-AlOOH}$) o dalla *gibbsite* ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) alla forma finale stabile detta *corindone* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Le varie fasi vengono mostrate in figura 1.14:

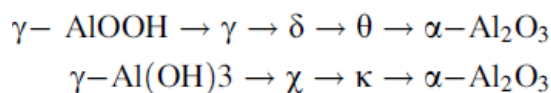


Figura 1.14: Fasi di transizione di alcune strutture cristalline dell'allumina

Grazie alla sua buona proprietà di isolamento termico ad elevate temperature, l'allumina può essere utilizzata per assorbire la radiazione solare ed immagazzinarla convertendola poi in calore. A tal fine viene usato il processo sol-gel in modo da creare un *coating*, nel quale viene inserita la polvere di allumina³⁰. Variando diversi parametri della reazione sol-gel, come ad esempio pH, temperatura e composizione dei precursori, si può far variare la struttura morfologica di Al₂O₃ e le sue proprietà ottiche.

Assorbitori UV organici di tipo fenolico

Recentemente Pilar Garcia Parejo e i suoi collaboratori hanno riportato l'utilizzo di *coatings* UV-protettori ad elevata efficienza, basati su di una dispersione di assorbitore UV di tipo fenolico, all'interno di una matrice ibrida sol-gel²⁷. I *coatings* risultanti consentono l'incorporazione di una grande quantità di molecole assorbitori. In aggiunta, i *coatings* presentano un'elevata stabilità quando sono esposti per tempi prolungati alla luce UV e sono completamente trasparenti nella regione visibile dello spettro.

Nel lavoro di Parejo è stato usato come assorbitore UV il 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone (figura 1.15), il quale è risultato molto efficiente, al fine di preparare dei *coatings* che mostrano una elevata fotostabilità in ambienti non polari.

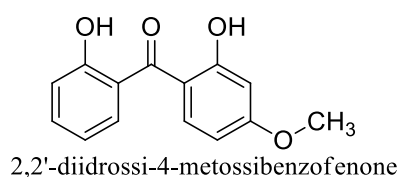
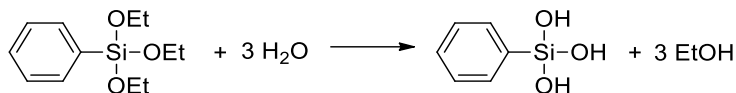
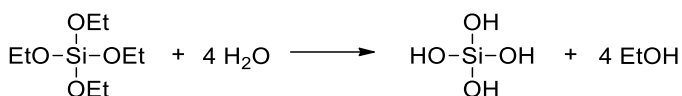


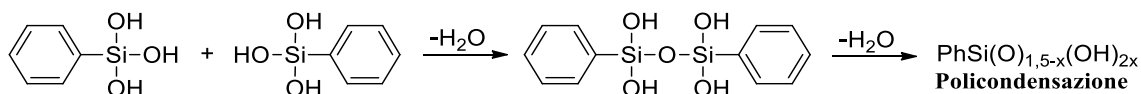
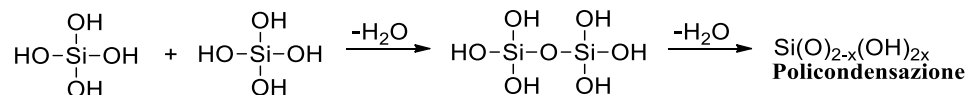
Figura 1.15: Assorbitore UV

La matrice ibrida organica-inorganica è stata preparata utilizzando una miscela di TEOS (tetraetossisilano) e PhTES (fenil-trietossisilano). I gruppi fenile dell'alcossido che non si idrolizzano a causa dell'ingombro sterico, restano attaccati alle porosità della matrice sol-gel, come visibile dalla reazione nello schema 1.9:

Idrolisi



Condensazione



Schema 1.9: Reazioni sol-gel del TEOS e del PhTES

Impiegando questi tipi di precursori alossidici modificati con gruppi organici, si può controllare la polarità e la dimensione dei pori, in funzione della natura e quantità del gruppo non idrolizzabile utilizzato, come mostrato in figura 1.16, per un *coating* sol-gel depositato su di un substrato di vetro.

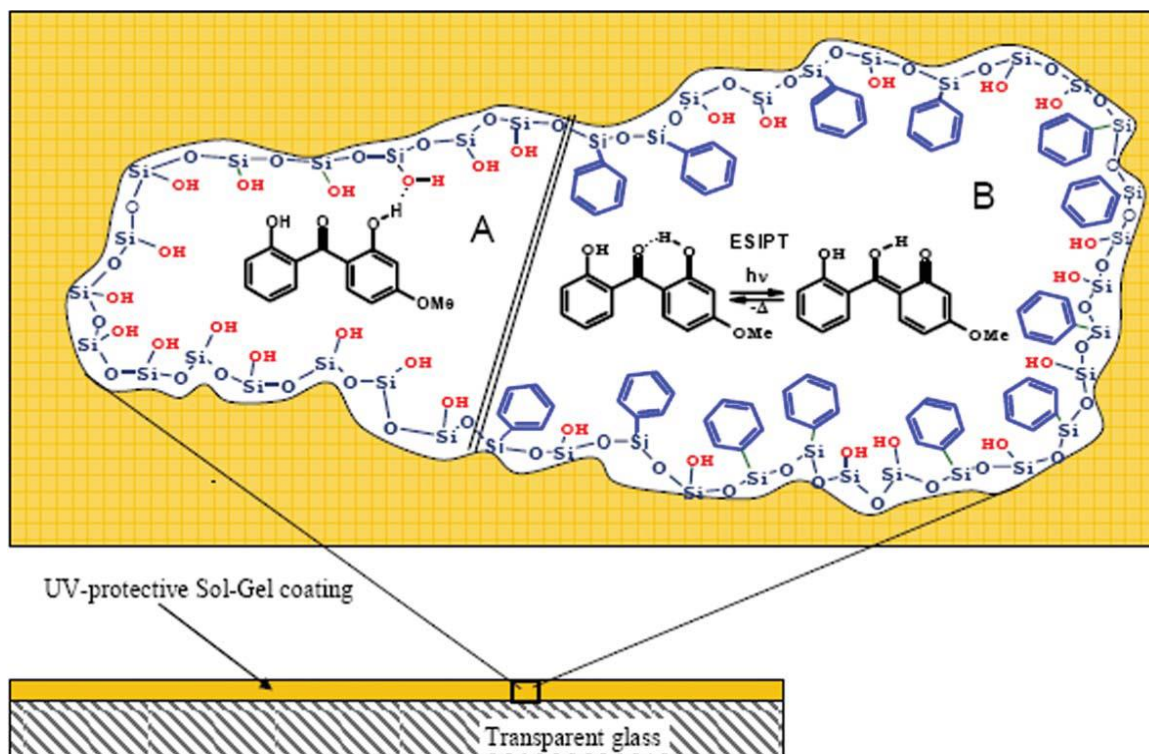


Figura 1.16: Rappresentazione delle molecole di assorbitore UV nella matrice di silicio dove i gruppi polari OH sulla superficie dei pori disturbano il meccanismo ES IPT (A) e molecole di UVA all'interno della matrice di silicio modificata con gruppi fenile, i quali permettono il meccanismo ES IPT(B).

L'utilizzo dei gruppi fenile all'interno della matrice di silicio, ha avuto importanti vantaggi per la preparazione di *coatings* UV-protettori. Le matrici modificate con i fenili consentono l'introduzione di grandi quantità di molecole stabilizzanti UVA, con un conseguente forte assorbimento della radiazione UV. Inoltre i gruppi fenile presenti nella matrice schermano i gruppi silanolo che si trovano nella superficie dei pori, evitando l'interruzione del legame idrogeno intramolecolare dell'assorbitore UV, in modo da far avvenire il processo di dissipazione energetica ESIPT.

Un vantaggio nell'uso di questo tipo di matrici, al fine di intrappolare le molecole di fotoassorbitori UVA, consiste nel richiedere una bassa temperatura per il processo di essiccazione di questi film, per cui possono essere applicati anche su di substrati sensibili al riscaldamento, come quelli contenenti materiali polimerici o organici.

La matrice sol-gel modificata con gruppi fenile mostra una natura prevalentemente inorganica, esibendo una elevata fotostabilità quando viene esposta alla luce UV, ma dall'altro lato, l'uso di matrici polimeriche per la dispersione dell'assorbitore UV è limitata per la bassa stabilità del polimero, quando viene irradiato con luce UV. I radicali liberi che si generano dalla fotodecomposizione del polimero, possono reagire con la forma attivata delle molecole di assorbitore, riducendo l'efficacia del *coating* protettivo²⁷.

La preparazione e la deposizione dei *coatings* UV-protettori, viene fatta tramite la tecnica *spin-coating* come visibile in figura 1.17:

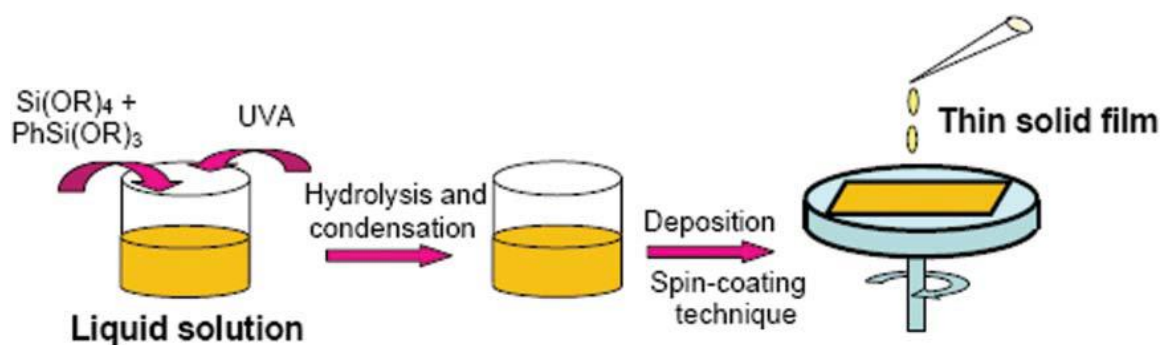


Figura 1.17: Deposizione del coating UV-protettore preparato con il processo sol-gel

2 Scopo

Il mio lavoro di tesi, si è inizialmente basato su un lavoro presente in letteratura²⁷, dove viene riportata la preparazione di *coatings* UV-protettivi, incorporando all'interno della matrice ibrida sol-gel un assorbitore organico UV di tipo fenolico, il 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone. I *coatings* risultanti consentono l'incorporazione di una grande quantità di molecole assorbitori. In aggiunta, tali *coatings* presentano un'elevata stabilità quando sono esposti per tempi prolungati alla luce UV e sono completamente trasparenti nella regione visibile dello spettro.

In questo studio di tesi, oltre al 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone, è stato usato un altro assorbitore UV, appartenente sempre alla famiglia dei benzofenoni, il 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone, che è già stato citato nel paragrafo 1.2.3. Le strutture vengono riportate in figura 2.1:

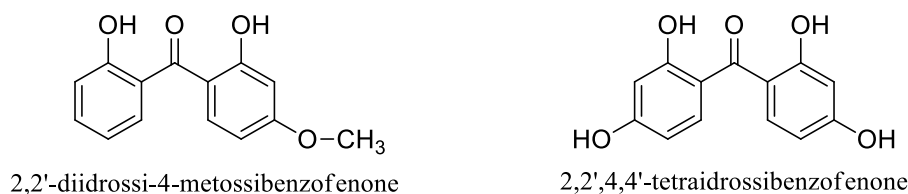


Figura 2.1: Strutture chimiche degli assorbitori UV

La problematica di andare ad inserire l'assorbitore UV semplicemente disperdendolo nella matrice sol-gel, sta nel fatto che esso venga semplicemente rilasciato per *leaching* con conseguente perdita di efficienza del *coating* UV-protettivo.

Il desorbimento di piccole molecole dai *coatings* è un problema piuttosto comune per quanto riguarda questi sistemi preparati tramite il processo so-gel, che dipende da quanto le molecole di assorbitore UV sono incorporate all'interno delle porosità della matrice stessa.

Le molecole di assorbitore UV vengono rilasciate per diffusione passando attraverso le porosità dall'interno della matrice sol-gel fino ad arrivare alla superficie del *coating*. Questo processo si verifica durante la fase di *curing* del *coating*, provocando appunto l'evaporazione delle molecole di assorbitore UV, quando sottoposte ad elevata temperatura.

Lo scopo della mia tesi è stato quello di verificare se sia possibile ottenere una migliore efficienza del *coating* UV-protettivo, dal punto di vista della durata e della resistenza, andando a legare covalentemente l'assorbitore di radiazioni UV all'interno del reticolo sol-gel, al fine di realizzare sistemi ibridi organici-inorganici con assorbitori UV permanentemente legati per la protezione di substrati plastici.

Per fare ciò ci siamo posti l'obiettivo di funzionalizzare il 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone e il 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone con 3-(trietossisilil)propil-isocianato (ICPTES) per ottenere precursori di strutture di silice modificate che per successive reazioni di idrolisi e condensazione³¹ portano alla formazione di un *network* tridimensionale sol-gel come schematizzato in seguito (figura 2.2):

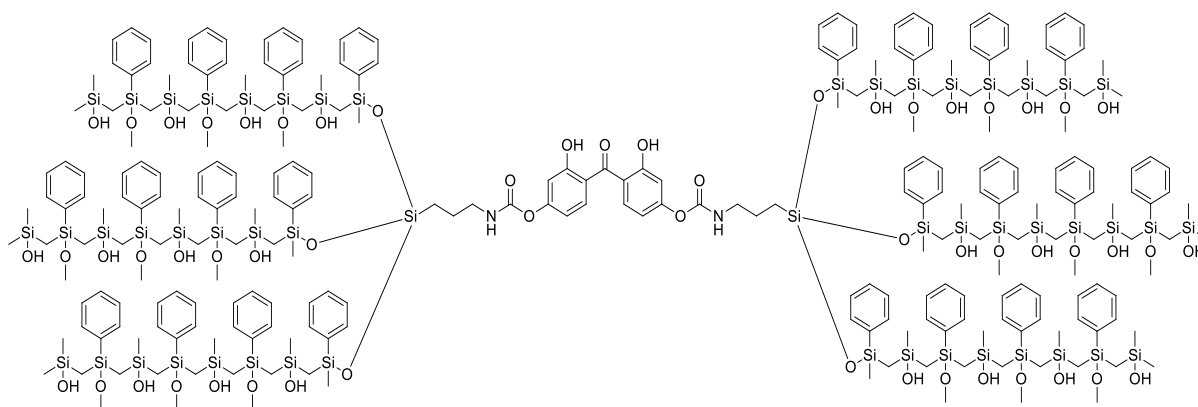


Figura 2.2: *Network tridimensionale sol-gel con assorbitore 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone covalentemente legato*

Una volta ottenuto il prodotto funzionalizzato, sono state preparate soluzioni sol-gel dei precursori alcossidici, contenenti i due assorbitori fenolici UV e l'assorbitore 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone funzionalizzato. Queste soluzioni sono state depositate su vetro, ne vengono misurati gli spessori al fine di verificare che si ottenga un *coating* sottile. Infine sui *coatings* contenenti gli assorbitori UV vengono effettuate delle prove di irradiazione UV al fine di verificarne l'efficienza alla fotodegradazione UV-indotta.

3 Risultati e Discussione

3.1 Composizione delle soluzioni sol-gel

Per quanto riguarda la preparazione delle soluzioni sol-gel al fine di creare la matrice ibrida organica-inorganica, vengono scelti come precursori alcossidici il tetraetossisilano (TEOS) e il fenil-trietossisilano (PhTES), le cui strutture molecolari vengono riportate in figura 3.1:



Figura 3.1: Strutture molecolari del TEOS (sinistra) e PhTES (destra)

A partire da questi reagenti si otterranno reticoli di silani con unità derivanti dal TEOS e unità derivanti dal PhTES. Inizialmente sono state scelte tre diverse composizioni per questi due precursori per verificare se al variare della tipologia di precursori variano alcune proprietà dei *coatings*, come ad esempio lo spessore e le caratteristiche morfologiche; i dettagli sperimentali per la preparazione di tali soluzioni sono state riportate nel paragrafo 5.3.

Composizioni TEOS/PhTES 30:70, 50:50 e 70:30 w/w

Dopo che le reazioni di idrolisi e condensazione risultano essere complete, la soluzione sol-gel 30:70 w/w appare trasparente. Quando tale soluzione dei precursori viene depositata sul vetrino portaoggetti si nota un *coating* che presenta zone opache e zone trasparenti. Si prova allora a scaldare la soluzione per circa 1h a 60°C e a depositarla nuovamente osservando lo stesso comportamento sopra descritto. Depositando invece la soluzione di precursori e mettendo subito il vetrino a 130°C per circa 10 minuti, si osserva la formazione di un *coating* trasparente e omogeneo.

Successivamente il vetrino viene messo in stufa una notte a 75°C; al termine del processo di *curing* il *coating* risulta essere sempre trasparente e omogeneo, ciò è dovuto alla completa formazione del reticolo di silani. Eseguendo una semplice prova di *scratch* sul

coating si nota che il film viene asportato solo applicando una elevata pressione, questo denota una buona adesione sul substrato di vetro.

Un ulteriore prova di immersione del vetrino in etanolo ha dimostrato la buona adesione del *coating*, che non risulta distaccarsi.

Variando la composizione della soluzione dei precursori ad un rapporto TEOS/PhTES 50:50 *w/w* e 70:30 *w/w*, si osserva lo stesso comportamento riscontrato nella prova precedente a composizione 30:70 *w/w*.

Si può quindi affermare che tra le tre composizioni di TEOS/PhTES provate, dal punto di vista morfologico e delle caratteristiche di adesione del *coating* non si evidenziano differenze.

3.1.1 Variazione della quantità di catalizzatore

Per permettere la formazione del sistema sol-gel, nel nostro caso le reazioni di idrolisi e condensazione vengono fatte avvenire in ambiente acido anziché basico, vista la maggior presenza di sostituenti con effetto elettron-donatore (gruppi etossi) rispetto ai fenili (elettron-attrattori), che stabilizzano la formazione di cariche positive, conducendo ad un aumento della velocità di idrolisi.

Per verificare l'effetto che ha la miscela catalitica sulla soluzione sol-gel e vedere se sia possibile accelerare ulteriormente il processo, viene variato il rapporto molare Si/H⁺, aumentando di circa 5 volte la concentrazione di H⁺ rispetto a quella provata inizialmente, in cui si ha un rapporto molare Si/H⁺ di 2:0,17.

Vengono testate le stesse tre composizioni citate precedentemente, partendo dalla soluzione dei precursori TEOS/PhTES 30:70 *w/w*. Una volta che le reazioni di idrolisi e condensazione risultano essere complete, la soluzione sol-gel appare trasparente. Quando la soluzione viene depositata sul vetrino portaoggetti si nota un *coating* che mostra strisce opache e trasparenti alternate tra loro e sull'intera superficie si osservano delle bollicine. Si prova a scaldare la soluzione per circa 1h a 60°C e a depositarla nuovamente al fine di verificare l'effetto della temperatura; il *coating* presenta delle opalescenze bianche. Depositando la soluzione sol-gel e riscaldando il vetrino a una temperatura di 130°C per circa 10 minuti, si osserva un *coating* che mostra zone opache e zone trasparenti.

I tre vetrini ottenuti vengono messi in stufa per il *curing* a 75°C per una notte. Si osserva che:

- il vetrino su cui è stato depositato il *coating* a temperatura ambiente mostra sempre strisce opache che si alternano a quelle trasparenti e su tutta la superficie presenta delle bollicine;
- il vetrino su cui è stato depositato il *coating* dopo il riscaldamento a 60°C resta sempre opaco;
- il vetrino su cui è stato depositato il *coating* dopo il riscaldamento a 130°C risulta essere trasparente ma discontinuo.

Per le soluzioni dei precursori a composizione TEOS/PhTES 50:50 *w/w* e 70:30 *w/w* si fanno le stesse osservazioni fatte in precedenza per la composizione 30:70 *w/w*.

Confrontando i *coatings* ottenuti usando una quantità maggiore di catalizzatore rispetto a quelli precedentemente preparati, si può dire che all'aumentare della concentrazione di catalizzatore, i *coatings* risultano essere maggiormente opachi su tutta la superficie depositata. Si sceglie quindi di utilizzare un rapporto molare Si/H⁺ di 2:0,17, come riportato in letteratura²⁷, perché è stato dimostrato che in effetti questo rapporto permette di ottenere un buon compromesso tra le proprietà morfologiche del *coating* e la velocità delle reazioni di idrolisi e condensazione, quindi anche nel nostro caso si verificano gli stessi risultati.

3.1.2 Valutazione dello spessore dei *coatings* ottenuti

Per valutare gli spessori dei *coatings* sono state fatte delle misure al profilometro, per le quali si possono fare alcune osservazioni:

- prendendo in considerazione il tempo di idrolisi si nota che gli spessori ottenuti non variano tra di loro se si fanno avvenire le reazioni sol-gel per un tempo di 24 h a temperatura ambiente oppure 2 h a 60°C, per cui si preferisce utilizzare il processo che richiede minor tempo per far avvenire la reazione sol-gel;
- il film viene ottenuto mediante un processo di *spin coating* in cui è possibile variare il numero di giri utilizzato. Confrontando i risultati ottenuti a diversa velocità di rotazione si nota che lavorando a 1000 rpm o depositando il film ad una velocità di

2000 rpm, lo spessore varia di circa $0,06 \mu\text{m}$, come si può vedere dal confronto delle figure 3.2 e 3.3:

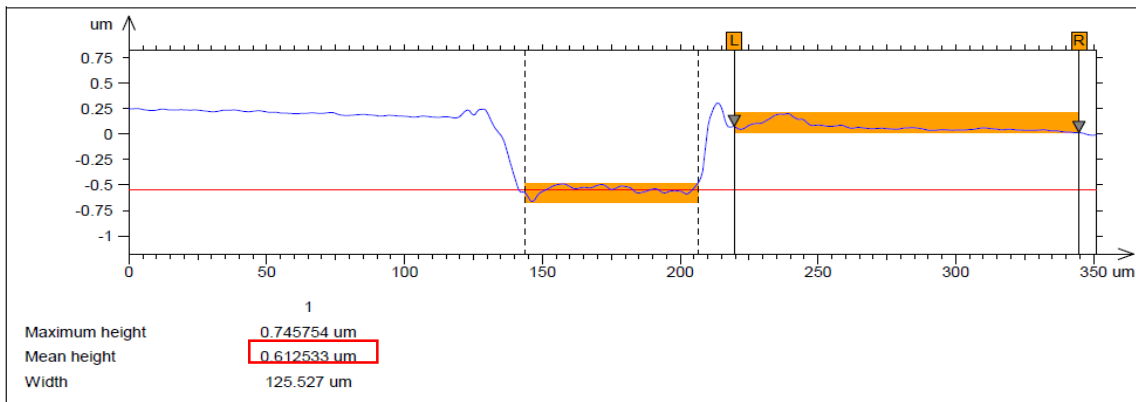


Figura 3.2: Spessore del coating depositato a 1000 rpm

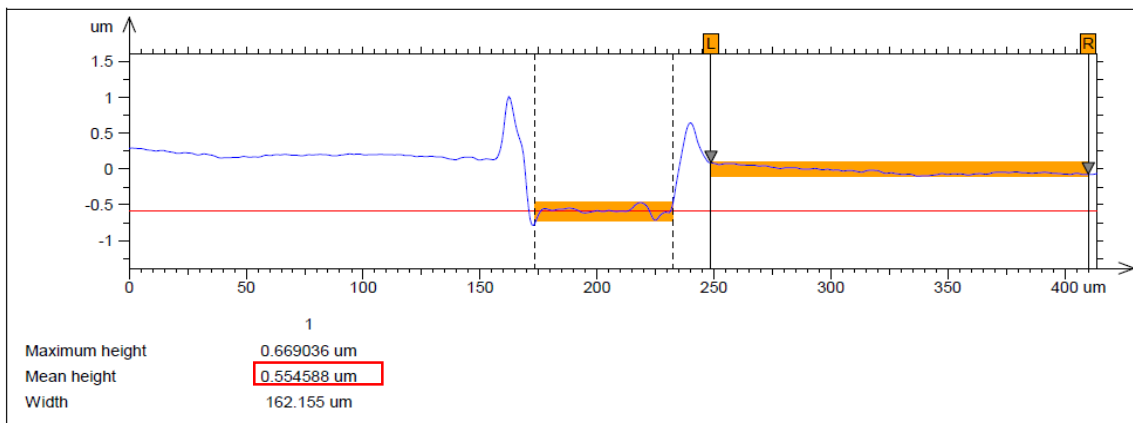


Figura 3.3: Spessore del coating depositato a 2000 rpm

Si decide quindi di utilizzare come velocità di rotazione 2000 rpm perché questa ci permette di ottenere dei *coatings* più sottili rispetto all'altra velocità valutata. Una ulteriore conferma dello spessore ottenuto ci viene data da un'immagine ottenuta al microscopio elettronico SEM (figura 3.4):

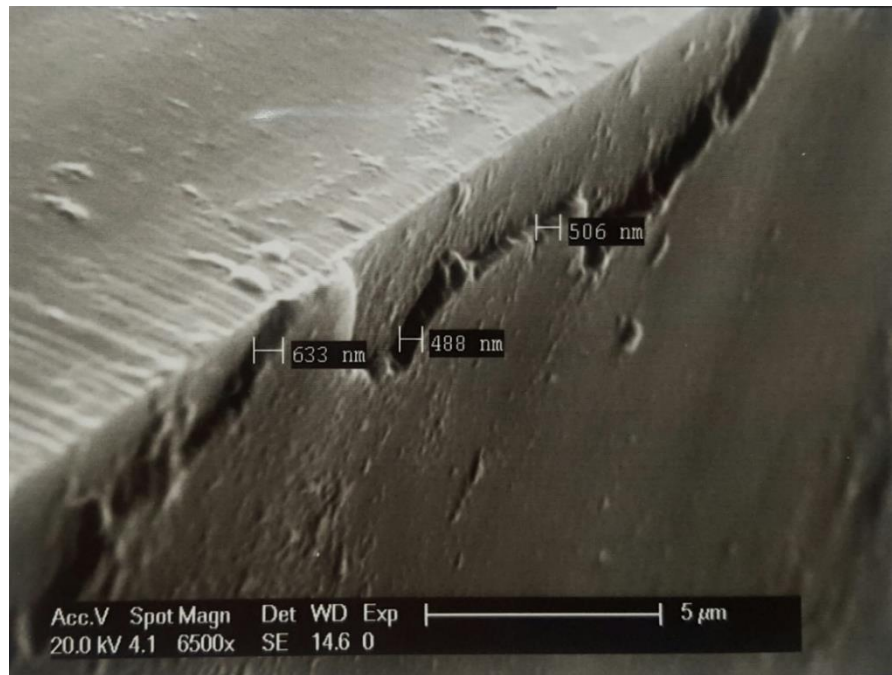


Figura 3.4: Immagine SEM dello spessore del coating depositato a 2000 rpm

Mediando i valori mostrati in figura 3.4 si ottiene all'incirca lo stesso valore di 0,55 μm .

3.1.3 Aggiunta degli assorbitori UV alle soluzioni sol-gel

Sono stati scelti gli assorbitori UV-A e UV-B sulla base di alcune differenze nella loro struttura molecolare, in quanto si possono ottenere un diverso grado di *bonding* con la matrice ibrida e diversi gradi di libertà che possono favorire sia la velocità di risposta, sia l'intensità della risposta in termini di assorbimento della radiazione elettromagnetica.

Le soluzioni sol-gel vengono preparate utilizzando differenti rapporti molari di TEOS/PhTES/assorbitore UV, al fine di trovare un compromesso tra la quantità di assorbitore che viene messa nella matrice ibrida e le proprietà ottiche del *coating* ottenuto.

Assorbitore UV-A

La soluzione dopo idrolisi e condensazione si mostra trasparente, assumendo una colorazione giallo pallido; tale colorazione è dovuta alla presenza dell'assorbitore. Depositando la soluzione sul vetrino si osserva la formazione di un *coating* trasparente,

che però presenta delle disomogeneità morfologiche che inficiano la trasparenza complessiva del *coating*.

Riscaldando la soluzione a 60°C per un'ora non si nota una variazione di trasparenza. Andando a depositare tale soluzione si ottiene ancora un *coating* trasparente con disomogeneità morfologiche. Scaldando invece a 130°C per 10' il *coating* appena depositato si ottiene un film trasparente senza disomogeneità. Con l'innalzamento della temperatura, si vanno a stabilizzare i nanodomini presenti all'interno del reticolo sol-gel, rendendo il *coating* omogeneo su tutta la superficie. Successivamente i tre vetrini vengono messi in stufa per una notte a 75°C; terminata la fase di *curing* tutti e tre i vetrini si mostrano trasparenti e senza disomogeneità.

Si osservano gli stessi risultati per tutte e tre le composizioni delle soluzioni dei precursori TEOS/PhTES.

Assorbitore UV-B

Anche per questo assorbitore, si ottengono per tutte e tre le composizioni TEOS/PhTES provate esattamente gli stessi risultati visti per quello precedentemente utilizzato. L'unica differenza è che la soluzione assume una colorazione gialla, pur sempre mantenendo la sua trasparenza.

In figura 3.5 si riporta come si mostrano le soluzioni sol-gel, senza e con gli assorbitori UV:

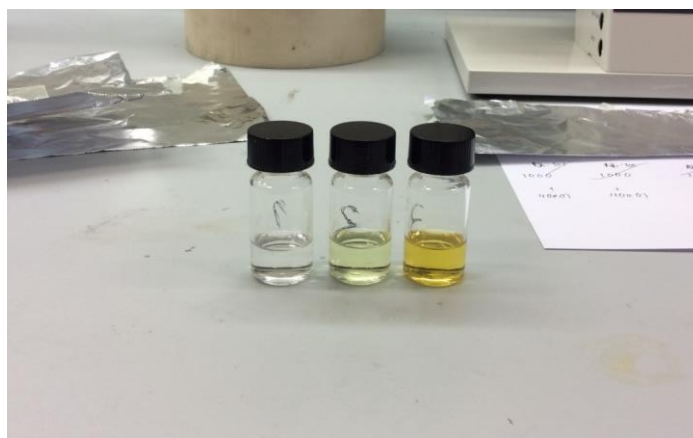


Figura 3.5: Soluzioni sol-gel: senza assorbitore (sinistra), con assorbitore UV-A (centro) e con assorbitore UV-B (destra)

Dai risultati ottenuti possiamo affermare che i *coatings* mostrano una buona trasparenza e quindi si può provare ad utilizzare una quantità maggiore di assorbitore UV, al fine di garantire la migliore protezione del *coating* alle radiazioni UV. A tal fine si decide di utilizzare un rapporto molare TEOS/PhTES/UV di 1:0,86:0,4, dove la quantità di assorbitore UV viene selezionata sulla base di quanto riportato in letteratura²⁷. Visto che tra le tre composizioni di TEOS/PhTES utilizzate non si nota alcuna differenza dal punto di vista morfologico, si decide di proseguire con la composizione 50:50 w/w.

Utilizzando quindi un rapporto molare TEOS/PhTES/UV di 1:0,86:0,4, le prove sui *coatings* danno esito positivo in termini di trasparenza ed omogeneità così come quando si impiegava un rapporto molare TEOS/PhTES/UV pari a 1:0,86:0,09.

Sui *coatings* ottenuti dalle soluzioni sol-gel contenenti gli assorbitori UV-A e UV-B viene fatta un'analisi degli spessori al profilometro (figure 3.6 e 3.7), per vedere di quanto variano rispetto allo spessore del *coating* di figura 3.3:

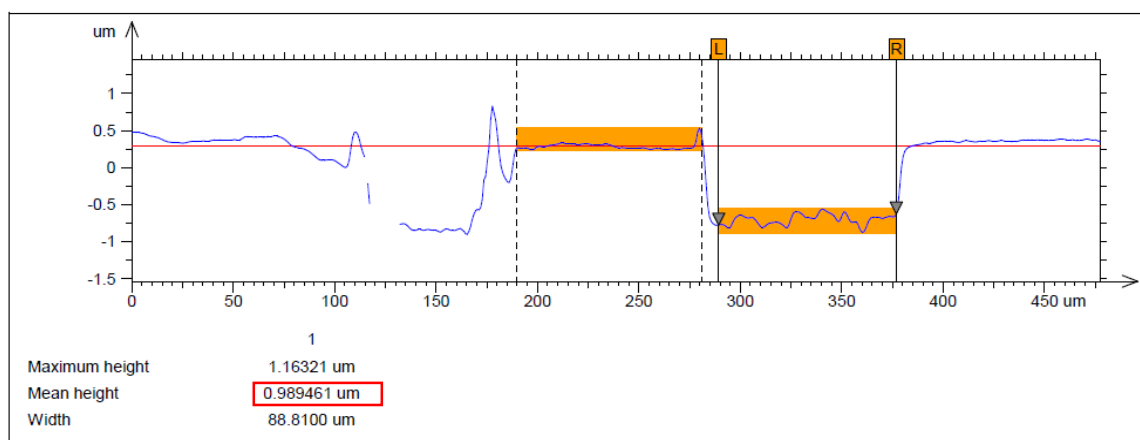


Figura 3.6: Spessore del coating contenente l'assorbitore UV-A

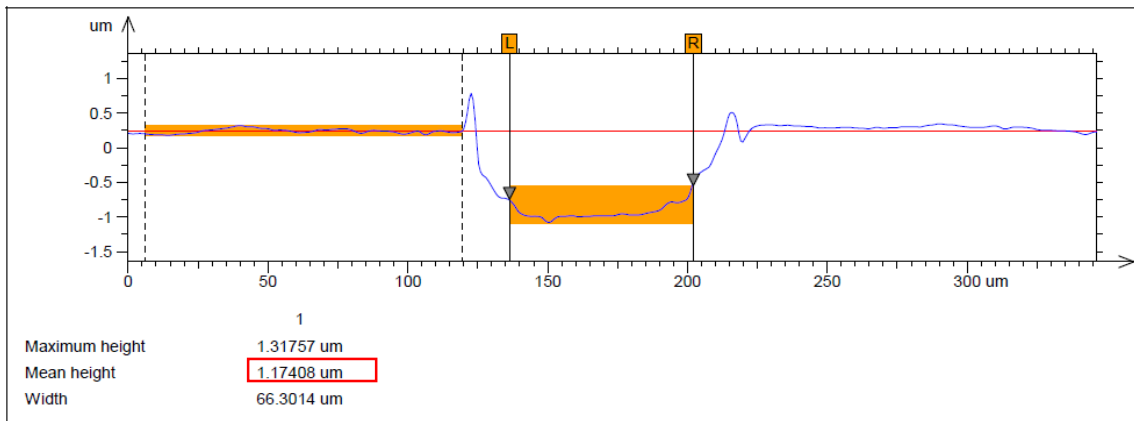


Figura 3.7: Spessore del coating contenente l'assorbitore UV-B

Rispetto allo spessore del *coating* in figura 3.3, si nota un aumento come ci si poteva aspettare dall'aggiunta dell'assorbitore visto che viene incluso all'interno della matrice ibrida organica-inorganica e non viene perso durante il processo di formazione della sol-gel, anche se i valori ottenuti per tali spessori risultano essere accettabili, visto che rientrano nel *range* compreso tra 0,9-1,1 μm come riportato anche in letteratura²⁷.

3.2 Analisi UV dei coatings sol-gel

3.2.1 Assorbitori UV-A e UV-B

Al fine di verificare quale sia la capacità di assorbimento della radiazione elettromagnetica qualora l'assorbitore sia inserito in una matrice ibrida reticolata che potenzialmente ne ostacola la mobilità molecolare e l'accessibilità da parte della stessa radiazione elettromagnetica l'assorbimento, vengono registrati gli spettri di assorbimento nella regione UV dei due assorbitori all'interno dei *coatings* (figure 3.8 e 3.9):

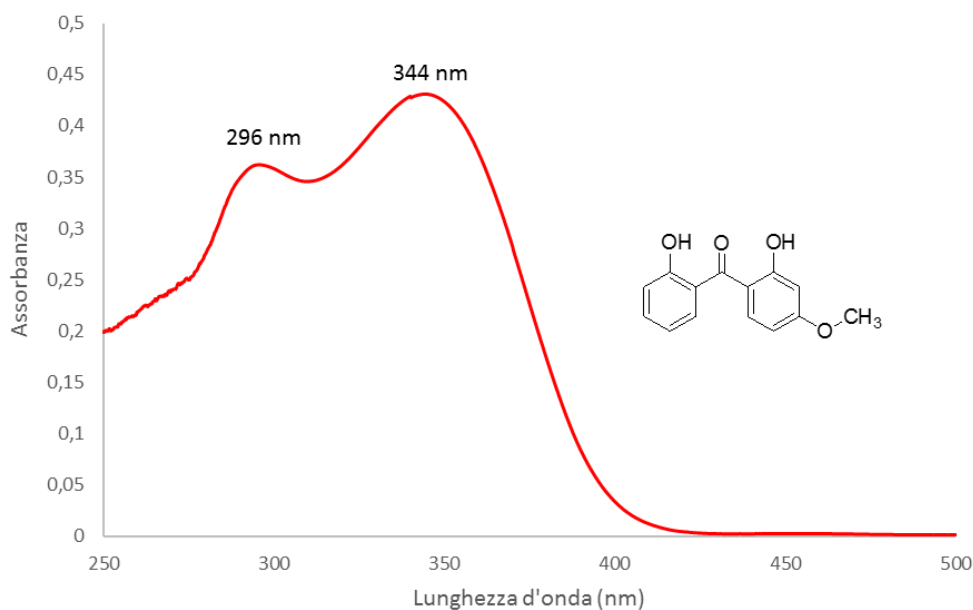


Figura 3.8: Spettro di assorbimento di UV-A nel coating sol-gel con rapporto molare TEOS/PhTES/UV di 1:0,86:0,4

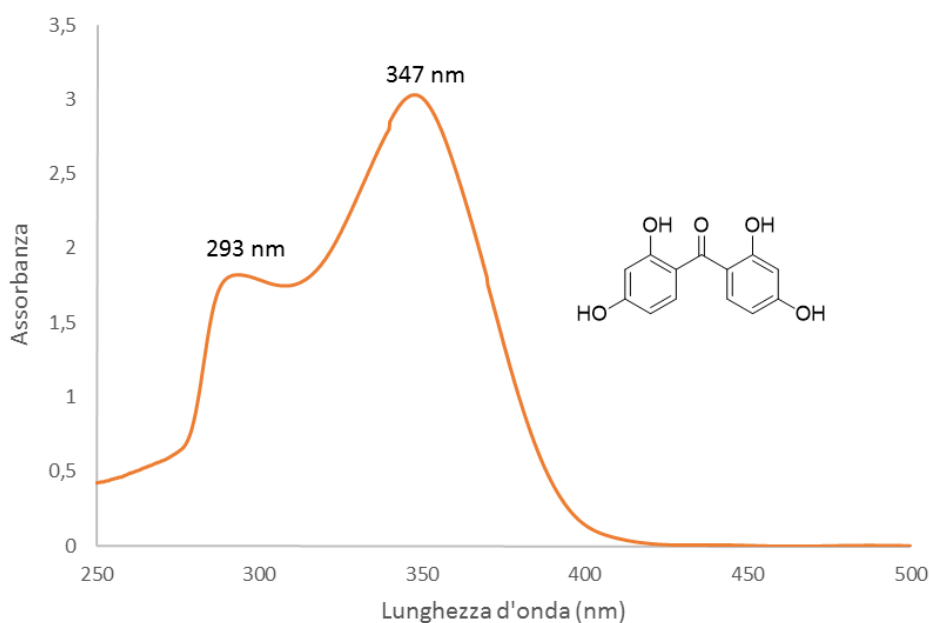


Figura 3.9: Spettro di assorbimento di UV-B nel coating sol-gel con rapporto molare TEOS/PhTES/UV di 1:0,86:0,4

Come si evince dagli spettri di assorbimento gli assorbitori UV presentano un forte assorbimento, maggiore per l'assorbitore UV-B, nella zona compresa tra 290-350 nm circa. I *coatings* mostrano un'elevata trasparenza nel visibile, dando una piccola assorbanza nella parte finale dello spettro, all'interno della zona compresa tra 390-420 nm circa. Questo piccolo assorbimento è responsabile della colorazione giallo chiara del

coating con l'assorbitore UV-A mentre un pochino più tendente all'arancio per il *coating* con l'UV-B.

3.2.2 Rodamina-101

Per vedere l'effetto della degradazione UV sui *coatings* contenenti gli assorbitori viene usato un colorante fluorescente (Rh-101) molto sensibile ai raggi UV, il quale viene depositato sul substrato di vetro. Il *coating* protettivo contenente gli assorbitori, viene depositato come un secondo strato sul *coating* di rodamina-101.

Di sotto viene riportato lo spettro di assorbimento per il *coating* contenente rodamina-101 (figura 3.10):

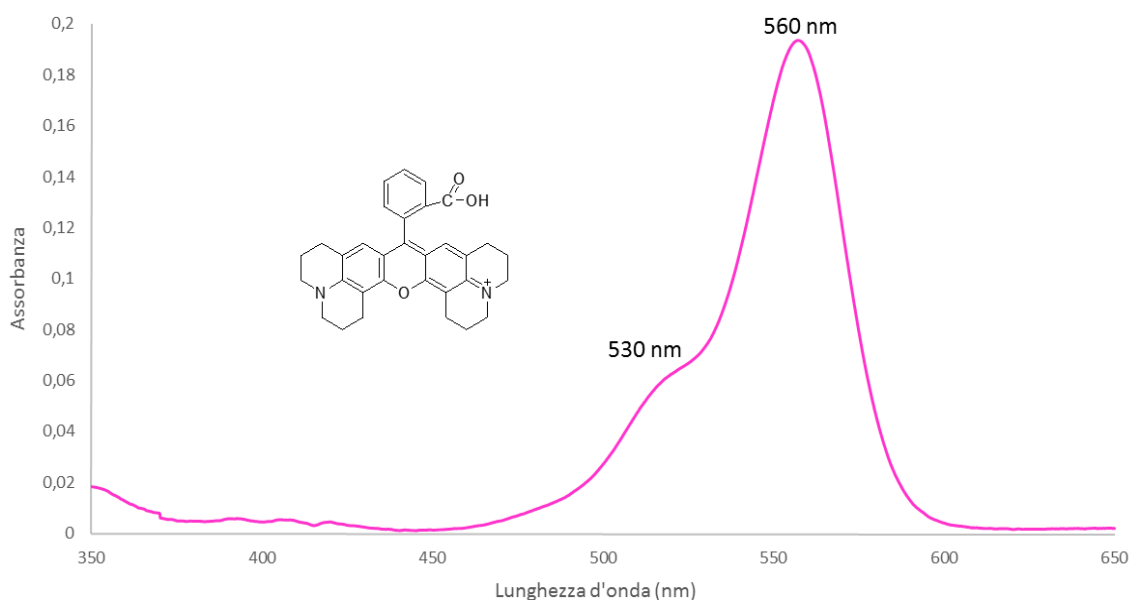


Figura 3.10: Spettro di assorbimento del *coating* contenente rodamina-101

Dallo spettro di assorbimento si vede una piccola spalla a circa 530 nm e un intenso picco di assorbimento a 560 nm. Dato che gli assorbitori presentano un picco di assorbimento massimo a circa 350 nm, quindi lontano dal picco della rodamina-101, il picco a 560 nm della rodamina-101 viene usato come indicatore al fine di decretare l'effetto di protezione alla fotodegradazione che ha il *coating* UV-protettivo nei confronti del colorante fluorescente usato.

3.3 Reazioni di funzionalizzazione degli assorbitori UV

La reazione di funzionalizzazione sugli assorbitori UV viene eseguita per fare in modo che essi si leghino covalentemente alla struttura del *network* tridimensionale di silani, invece che restare intrappolati fisicamente al suo interno subendo rimozione attraverso *leaching*.

Andandosi a legare al *network* tramite ponti -Si-O-, gli assorbitori UV restano ancorati e dovrebbero permettere inoltre un buon effetto superficiale di assorbimento ultravioletto.

La reazione di funzionalizzazione consente di legare gli assorbitori UV all'ICPTES tramite un legame uretanico; così facendo gli assorbitori funzionalizzati ottenuti come prodotti, possono formare un legame covalente con il *network* tridimensionale, grazie ai tre gruppi etossilici presenti sul silicio (figura 3.11).

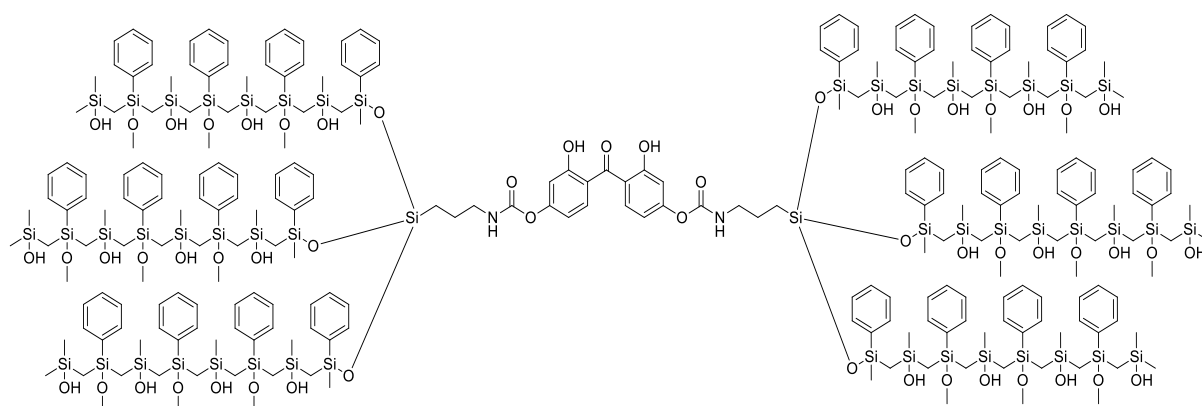


Figura 3.11: *Network tridimensionale sol-gel con assorbitore 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone covalentemente legato*

In questo lavoro si è deciso di operare la funzionalizzazione in massa, principalmente per eliminare l'utilizzo di solventi, anche se come vedremo per uno dei due assorbitori è stato necessario l'uso del THF al fine di avere successo nella reazione di funzionalizzazione.

Prima di iniziare a lavorare sui parametri della reazione di funzionalizzazione, sono stati registrati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dell'UV-A (figura 3.12), dell'UV-B (figura 3.13) e dell'ICPTES (figura 3.14). Gli spettri dei due assorbitori sono stati acquisiti in DMSO, mentre lo spettro dell'ICPTES è stato acquisito in CDCl_3 .

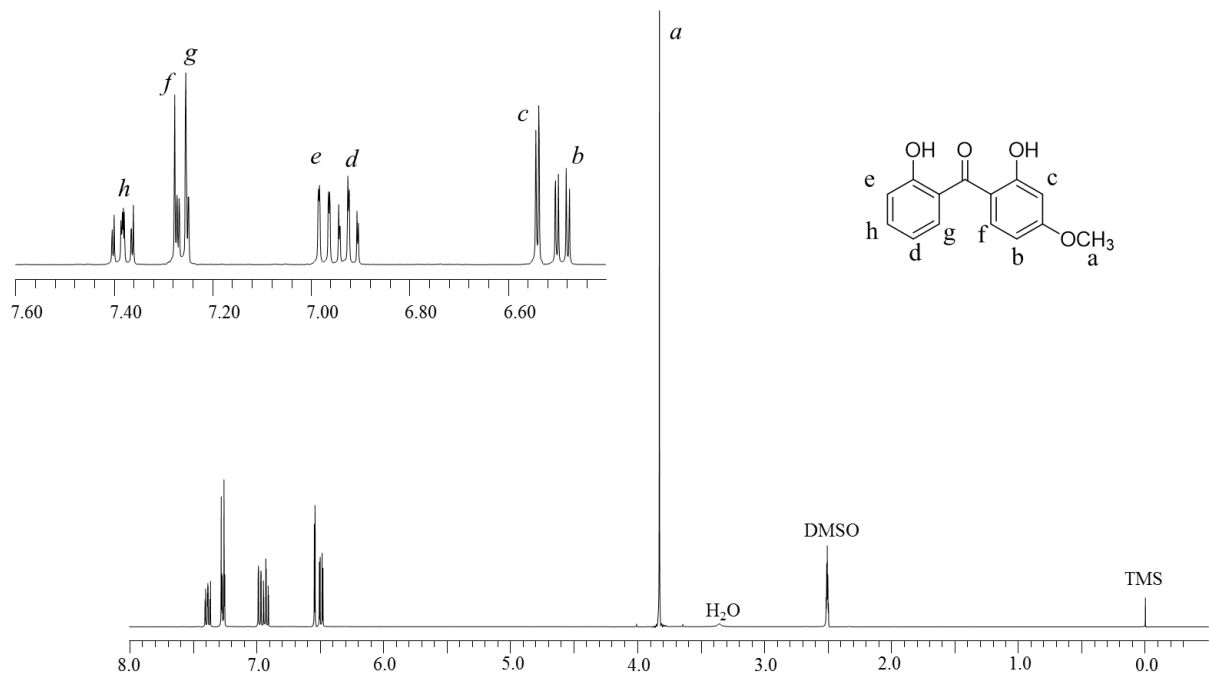


Figura 3.12: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone (UV-A)

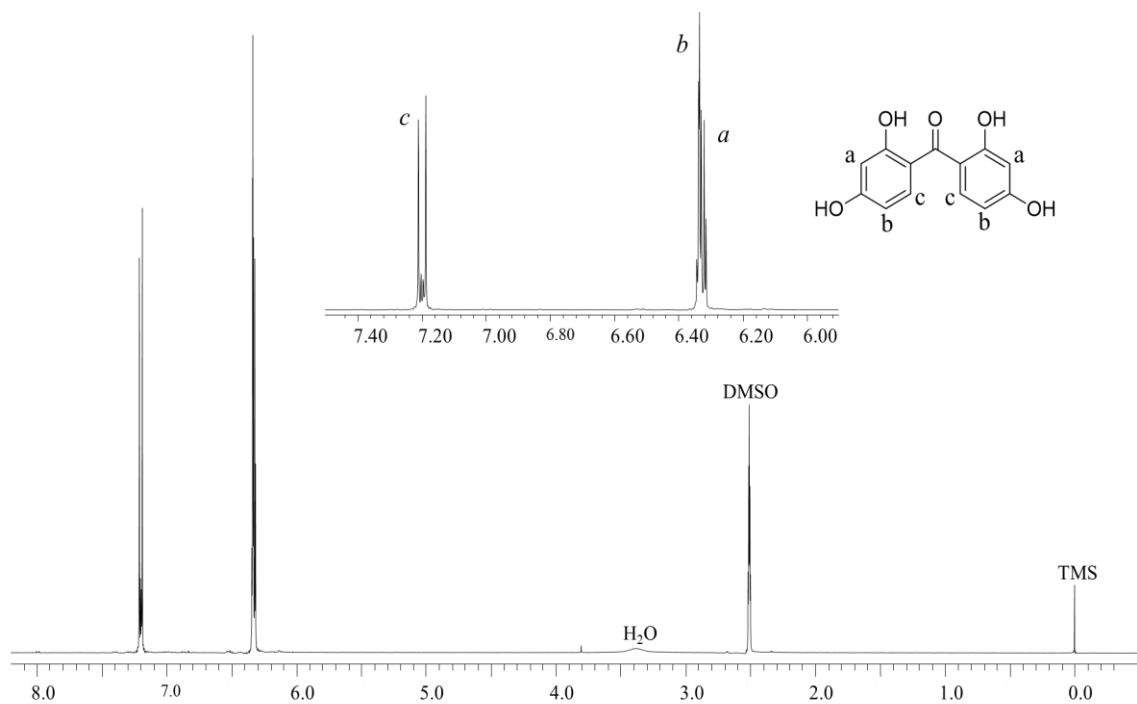


Figura 3.13: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone (UV-B)

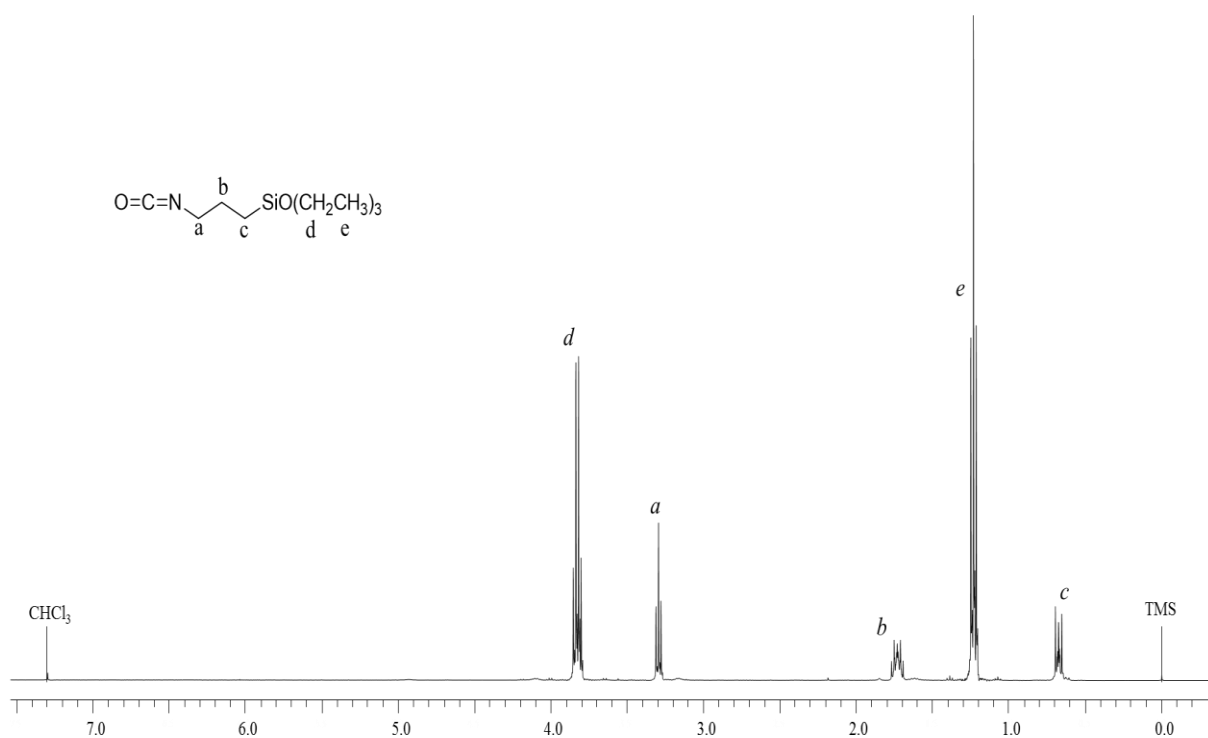
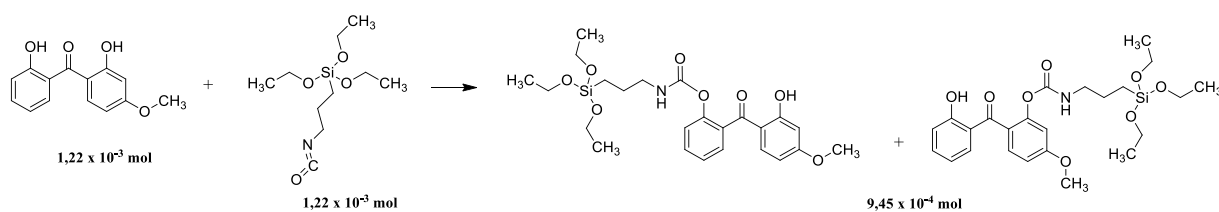


Figura 3.14: Spettro ¹H-NMR del 3-(trietossisilil)propil isocianato (ICPTES)

3.3.1 Assorbitore UV-A

La reazione viene messa a punto utilizzando una stechiometria 1:1 di ICPTES rispetto alle moli dei gruppi ossidrilici da funzionalizzare presenti nell'assorbitore (reazione 3.1).



Reazione 3.1: Reazione di funzionalizzazione dell'UV-A con l'ICPTES

Inizialmente la reazione viene fatta in THF. Lo spettro IR dei prodotti di reazione e dei reagenti viene mostrato in figura 3.15:

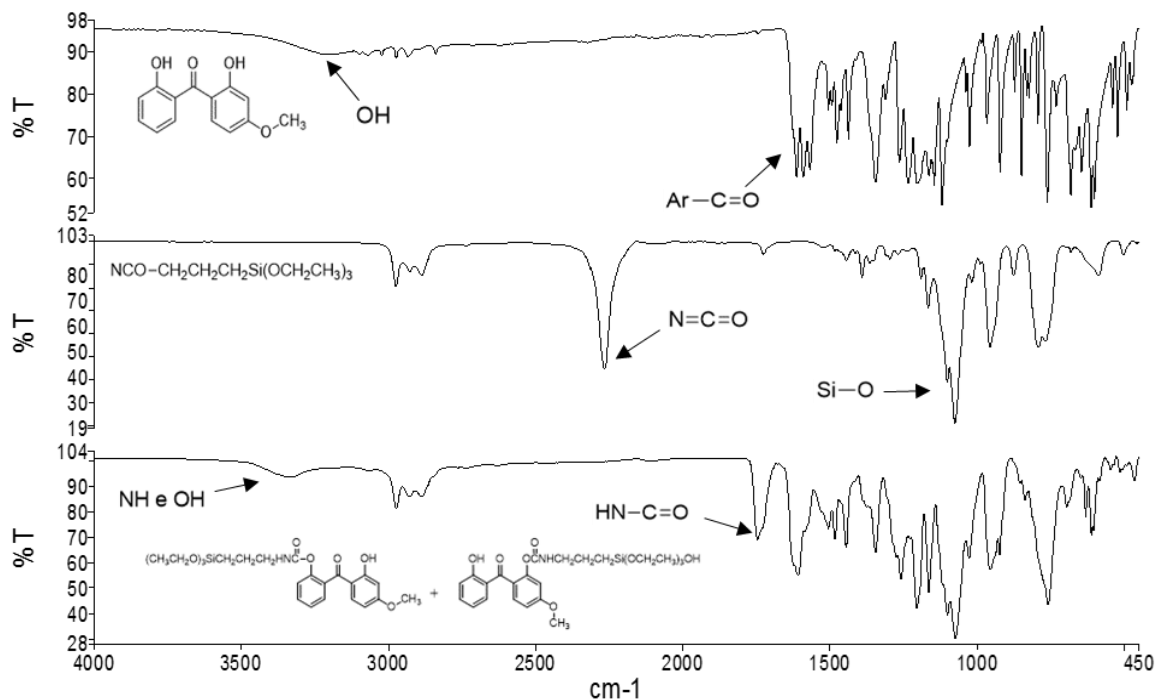


Figura 3.15: Spettri IR dell'UV-A (alto), ICPTES (centrale) e UV-A funzionalizzato (basso)

Dagli spettri IR si può vedere che il picco appartenente al gruppo isocianato visibile nell'ICPTES (2276 cm^{-1}) scompare dopo che la reazione giunge a completezza in un tempo di 30' a una temperatura di 83°C . Allo stesso tempo, si nota la formazione di un nuovo legame uretanico nei prodotti funzionalizzati (1753 cm^{-1}).

Sul grezzo di reazione è stata fatta anche un'analisi NMR, di cui la complessità dello spettro ottenuto ne rende difficile la sua assegnazione, soprattutto nella zona aromatica dove si verifica una sovrapposizione dei picchi. Nella zona alifatica dello spettro NMR si nota che i picchi iniziali relativi all'ICPTES, di cui lo spettro NMR è riportato in figura 3.14, risultano sdoppiati, come visibile dallo spettro NMR dei prodotti ottenuti (figura 3.16), il che fa pensare quindi alla formazione di due prodotti come riportato nello schema di reazione.

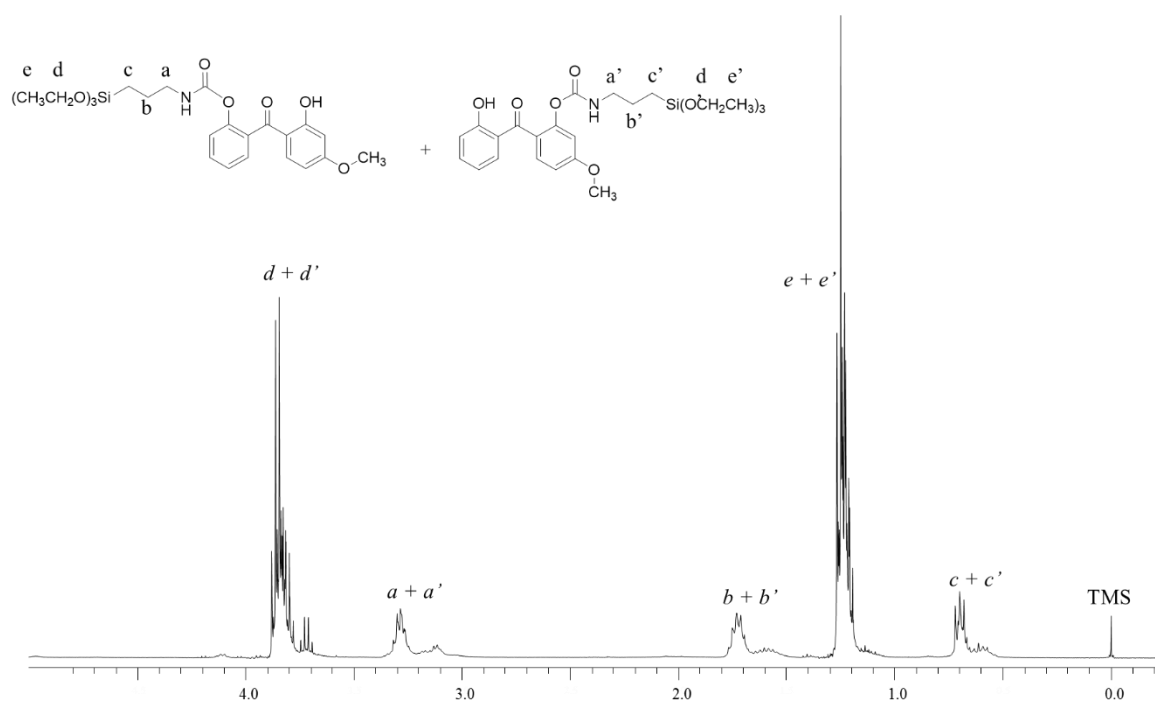


Figura 3.16: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto di funzionalizzazione tra UV-A e ICPTES

Tale teoria viene confermata inoltre dallo spettro $^{13}\text{C-NMR}$, dove si osservano due picchi relativi alla formazione di due carbonili, con conferma quindi della formazione di due molecole tra loro leggermente diverse.

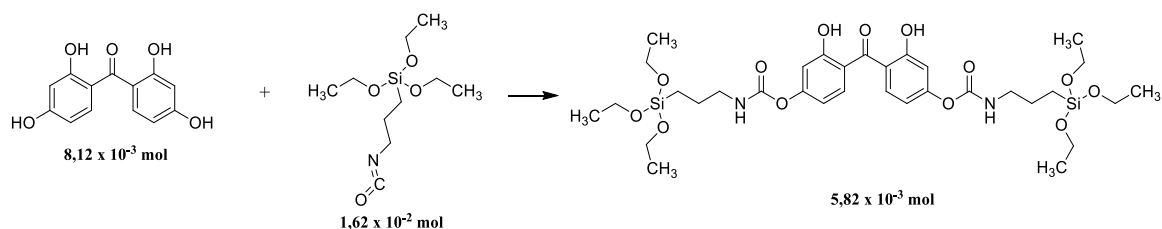
Per entrambi i prodotti ottenuti il meccanismo ESIPT vede una diminuzione della sua efficienza, visto che uno dei due protoni in posizione 2 o 2', che vengono impiegati per far avvenire tale meccanismo, sono utilizzati per la funzionalizzazione dell'ossidrilico con formazione del gruppo uretanico.

Al fine di eliminare completamente l'uso del solvente in modo da avere una reazione più sostenibile, viene condotta una seconda reazione in massa, usando gli stessi parametri e concentrazioni dei reagenti usati nella reazione precedente. In questo caso però la reazione non ha avuto successo, come confermato dall'IR visto che il picco dell'isocianato anche dopo 3 h non scompare.

Visti i risultati ottenuti decidiamo di concentrarci sulla funzionalizzazione e l'utilizzo dell'assorbitore UV-B.

3.3.2 Assorbitore UV-B

Al fine di mettere a punto le migliori condizioni di reazione si sono provate diverse reazioni utilizzando diversi rapporti tra i reagenti. Inizialmente la reazione è stata fatta usando una stechiometria 1:1 di ICPTES rispetto alle moli dei gruppi ossidrilici. Tale reazione viene condotta in THF ad una temperatura di 83°C. Dopo circa 1 h si è ottenuto il prodotto funzionalizzato ma dallo spettro NMR si vede che oltre il prodotto desiderato si ottengono altri coprodotti. Visto che la procedura di purificazione risulta essere molto complessa e ottenere il prodotto puro non rientra nello scopo di questo lavoro di tesi, si decide di cercare la miglior procedura possibile per limitare la formazione di altri coprodotti oltre a quello desiderato (reazione 3.2).



Reazione 3.2: Reazione di funzionalizzazione dell'UV-B con l'ICPTES

Tutte le reazioni provate vengono eseguite in atmosfera inerte in modo da evitare la formazione di possibili coprodotti derivanti da reazioni di idrolisi che si possono verificare per la presenza di tracce di acqua.

Una seconda reazione viene sviluppata usando un rapporto stechiometrico ICPTES/UV-B 2:1, lavorando in massa senza l'aggiunta di solvente. La temperatura usata è la stessa della reazione precedente, ovvero 83°C. La reazione giunge a completezza dopo 2 h.

Lo spettro NMR del prodotto ottenuto risulta essere migliore di quello precedente anche se si nota sempre una sovrapposizione di segnali derivante dai coprodotti presenti.

Determinata la stechiometria da utilizzare si ripete la reazione aumentando le quantità di assorbitore UV-B e di ICPTES. Per aumentare la velocità di reazione si decide di utilizzare un catalizzatore (dibutilstagno dilaurato), in modo da permetterci di eseguire la reazione ad una temperatura inferiore in tempi di reazione ragionevoli. Lo spettro IR dei reagenti e del prodotto viene mostrato in figura 3.17:

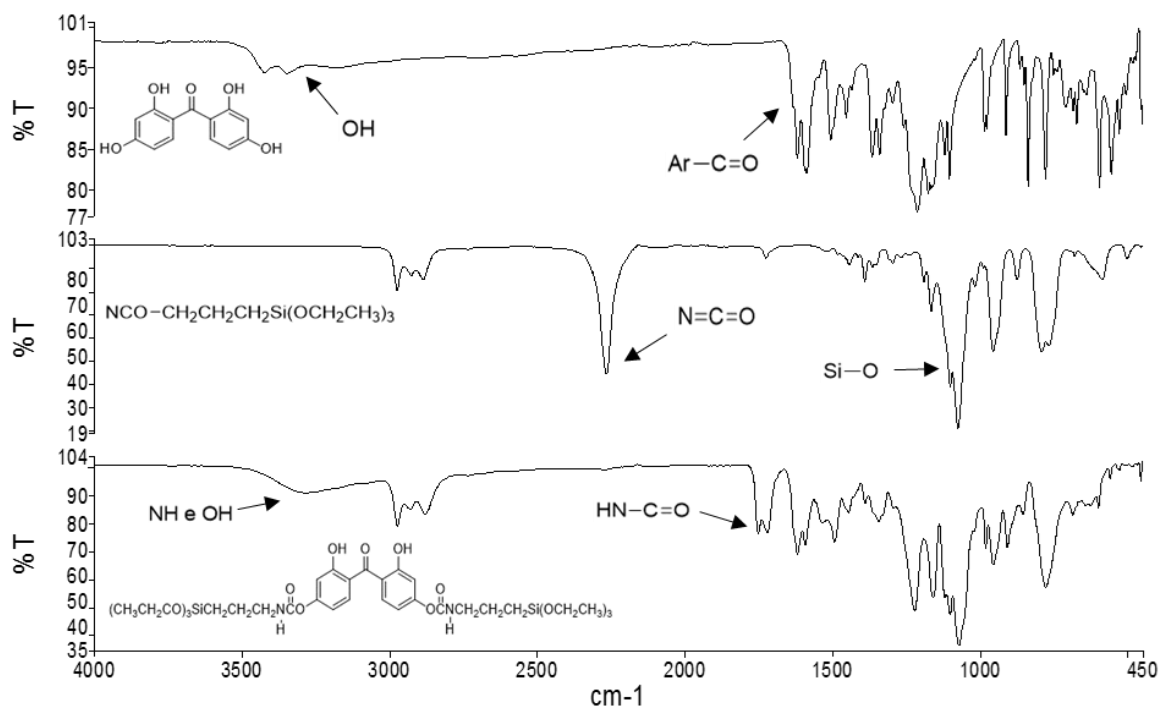


Figura 3.17: Spettri IR dell'UV-B (alto), ICPTES (centrale) e UV-B funzionalizzato (basso)

Anche in questo caso dagli spettri IR si può vedere che il picco appartenente al gruppo isocianato visibile nell'ICPTES (2276 cm^{-1}) scompare dopo che la reazione giunge a completezza in un tempo di 3h a una temperatura di 60°C . Allo stesso tempo, si nota la formazione di un nuovo legame uretanico nel prodotto funzionalizzato (1753 cm^{-1}).

Sul grezzo di reazione è stata fatta anche un'analisi NMR, di cui lo spettro risulta essere di difficile interpretazione come quello precedentemente visto in figura 3.16. Di tale spettro si riporta, solo la parte alifatica (figura 3.18), che mostra uno sdoppiamento dei picchi rispetto allo spettro di ICPTES mostrato in figura 3.14, indice che vi sia la presenza di coprodotti. Considerando infatti i risultati forniti dallo spettro IR sopra riportato, è possibile affermare che l'ICPTES non è presente nel prodotto di reazione.

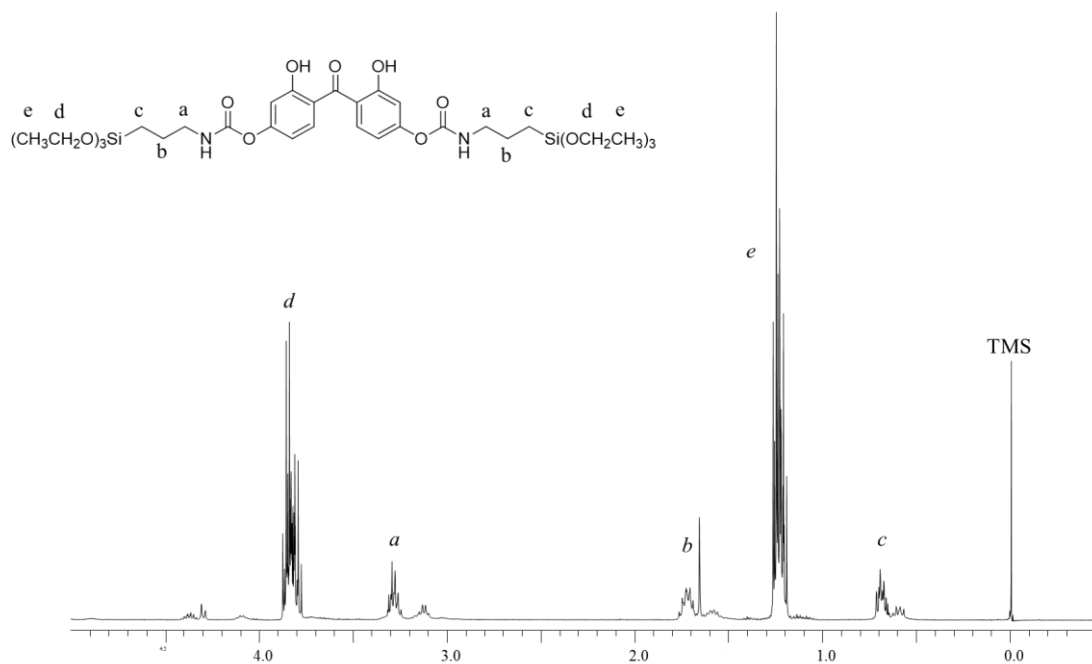


Figura 3.18: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto di funzionalizzazione tra UV-B e ICPTES

La sovrapposizione di bande presente nella zona aromatica, che per la sua complessità non viene riportata, mostra che oltre al prodotto di-sostituito desiderato, ci sono anche altri coprodotti; si decide allora di utilizzare la spettrometria di massa per verificare la loro effettiva presenza.

Analizzando lo spettro di massa in ioni negativi (figura 3.19) si possono dedurre alcuni risultati.

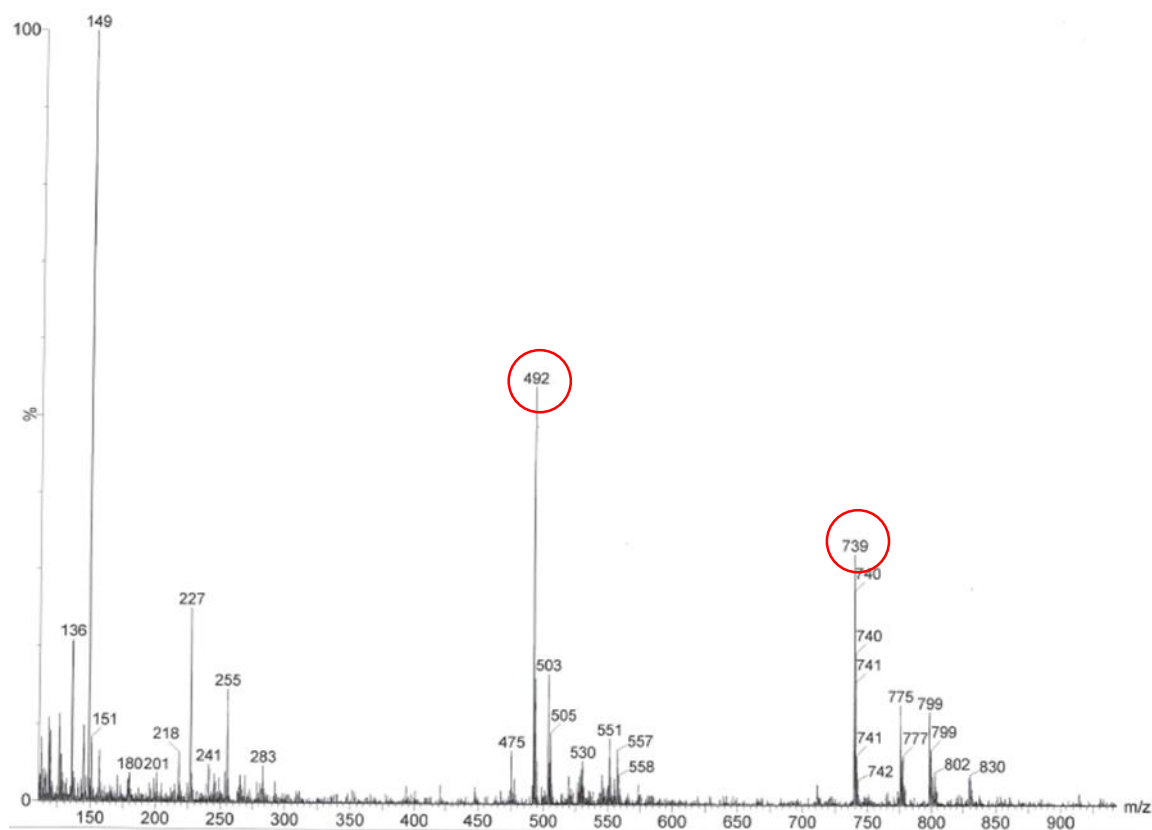


Figura 3.19: Spettro di massa in ioni negativi per il prodotto di funzionalizzazione tra UV-B e ICPTES

Considerando che il reagente UV-B ha peso molecolare 246 g/mol mentre il derivato uretanico 247 g/mol, se si verifica la formazione del prodotto mono-sostituito la massa risultante sarà 493 g/mol, mentre se si forma il prodotto di-sostituito la massa sarà 740 g/mol. Dallo spettro di massa in ioni negativi riportato in figura 3.19 si osservano i picchi a 492 e 739 derivanti dalla perdita di H^+ , i quali confermano la presenza di entrambi i prodotti mono e di-sostituito.

Effettuando lo spettro in ioni positivi (figura 3.20) si vede generalmente il picco associato allo ione molecolare addizionato allo ione Na^+ :

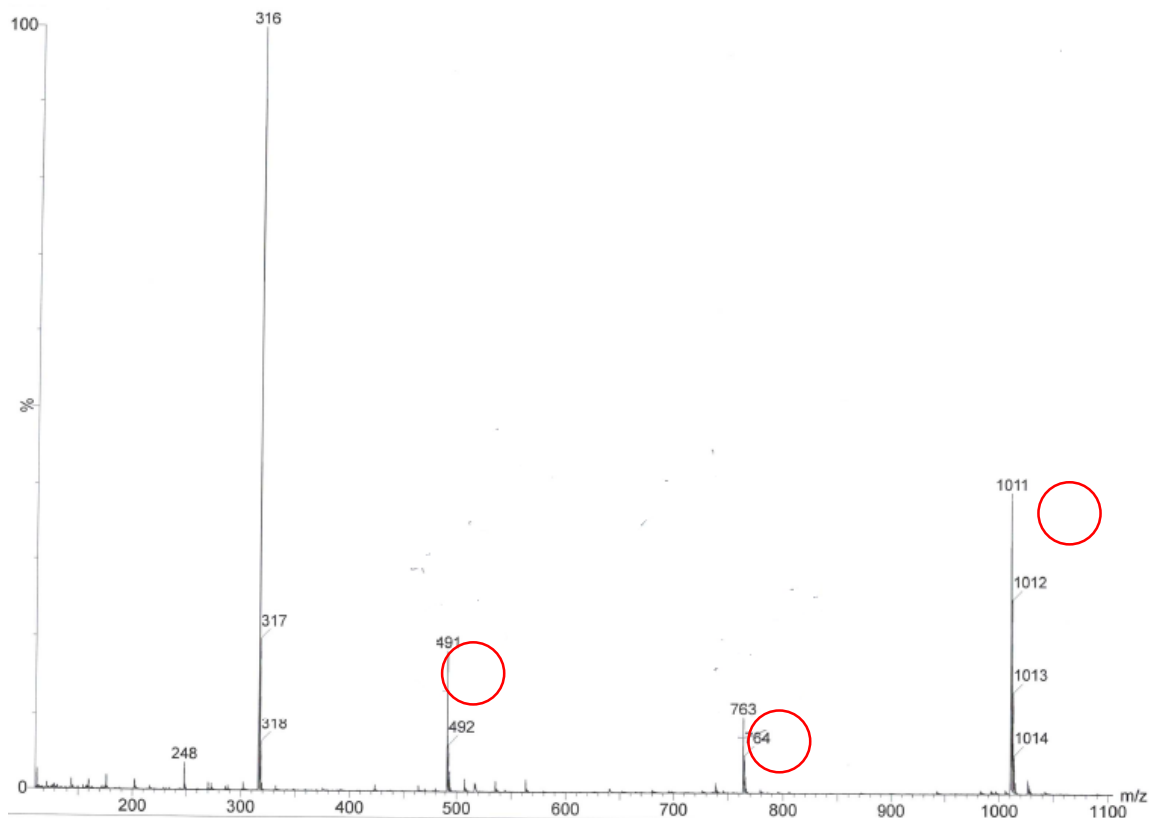


Figura 3.20: Spettro di massa in ioni positivi per il prodotto di funzionalizzazione tra UV-B e ICPTES

Analizzando lo spettro si osserva un segnale a 763 g/mol, derivante dal prodotto diossostituito avente massa molecolare 740 g/mole (più 23 g/mol del sodio) e uno a 491 g/mol che non risulta essere facilmente interpretabile, ma che probabilmente deriva da un frammento derivante da un prodotto ad elevato peso molecolare.

Manca quindi una evidenza della presenza del prodotto mono-sostituito, anche se non è detto che uno ione molecolare che si vede in uno spettro in ioni negativi risulti presente anche in quello in ioni positivi o viceversa. La loro “osservabilità” dipende dalla tendenza a ionizzare che una certa molecola possiede.

Nello spettro in ioni positivi si evidenzia anche un picco a 1011 g/mol. L’eventuale prodotto in cui vi sono 3 gruppi uretanici legati al benzochinone addizionato al sodio pesa 1010 g/mol. Il fatto che si veda il picco a 1011 g/mol potrebbe derivare dal peso molecolare reale del prodotto che è 1010,45 g/mol. Avere un valore intermedio a pesi molecolari così alti potrebbe causare una minore accuratezza che porterebbe ad identificare un picco a 1011 g/mol invece che 1010 g/mol.

Concludendo, dai risultati della spettrometria di massa si può affermare che nella miscela analizzata sono presenti i prodotti mono-, di- e tri-sostituito, anche se non si può affermare con certezza quanto ce ne sia di ognuno.

Per le prove successive si pensa ragionevolmente di considerare una funzionalità media e cioè che l'assorbitore UV abbia reagito coinvolgendo due gruppi fenolici.

3.4 Irradiazione UV e analisi degli spettri di assorbimento dei coatings

Per stabilire l'efficacia dei *coatings* UV-protettivi, si espongono i vari campioni di *coatings* all'irraggiamento di una lampada UV all'interno di una camera climatica. Tali campioni vengono riportati sotto:

- *coating Rh-101;*
- *coating Rh-101 + coating TEOS/PhTES;*
- *coating Rh-101 + coating UV-A 0,32 M;*
- *coating Rh-101 + coating UV-B non legato 0,32 M;*
- *coating Rh-101 + coating UV-B non legato 0,16 M;*
- *coating Rh-101 + coating UV-B legato 0,32 M;*
- *coating Rh-101 + coating UV-B legato 0,16 M.*

Lo scopo è verificare se l'assorbitore UV-B legato al reticolo sol-gel si comporta in modo più efficace rispetto all'assorbitore UV-B non legato.

I diagrammi sotto riportati mostrano sull'asse delle ascisse il tempo di irradiazione in h, mentre sull'asse delle ordinate l'assorbanza normalizzata, definita come il rapporto tra l'assorbanza iniziale riferita al valore massimo del picco di Rh-101 e l'assorbanza misurata, sempre di tale picco, a periodi di tempo diversi. Per semplicità nella legenda di ogni diagramma per i coating contenenti gli assorbitori UV si riportano le abbreviazioni l. e n.l. che stanno rispettivamente per legato e non legato.

All'inizio si procede irradiando i *coatings* ad una temperatura di 25°C per un tempo totale di 20 h, andando a vedere gli spettri di assorbimento a diversi intervalli di tempo (grafico 3.1):

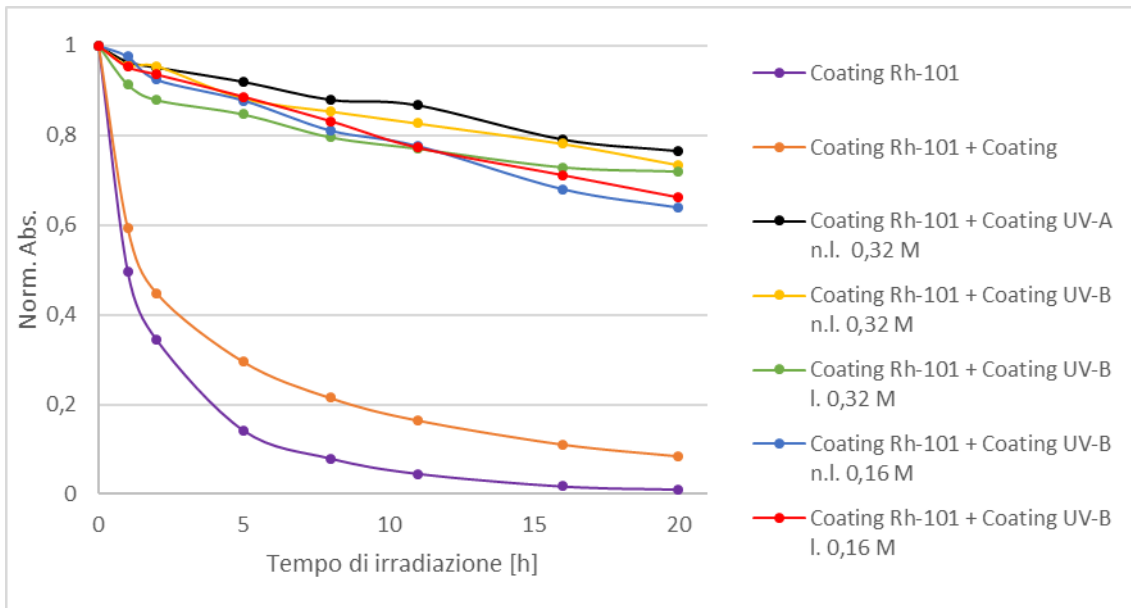


Grafico 3.1: Fotodegradazione dei vari coatings contenenti Rh-101 alla temperatura di 25°C

Come si può osservare dal grafico e come ci si poteva attendere il solo *coating* di Rh-101 inizia subito a perdere la sua efficacia fin dalle prime ore di irradiazione, per poi fotodegradare completamente il colorante Rh-101 dopo 20 h di irradiazione. Il *coating* di Rh-101 ricoperto con un secondo strato di soli TEOS e PhTES ha un comportamento migliore rispetto alla sola Rh-101, dato che il reticolo di silice formatosi riesce a schermare in minima parte la radiazione UV, anche se come si può vedere l'effetto protettivo è molto scarso.

La parte interessante invece è quella che riguarda i *coatings* contenenti gli assorbitori UV. Per avere una visione migliore viene riportato un ingrandimento del grafico (grafico 3.2):

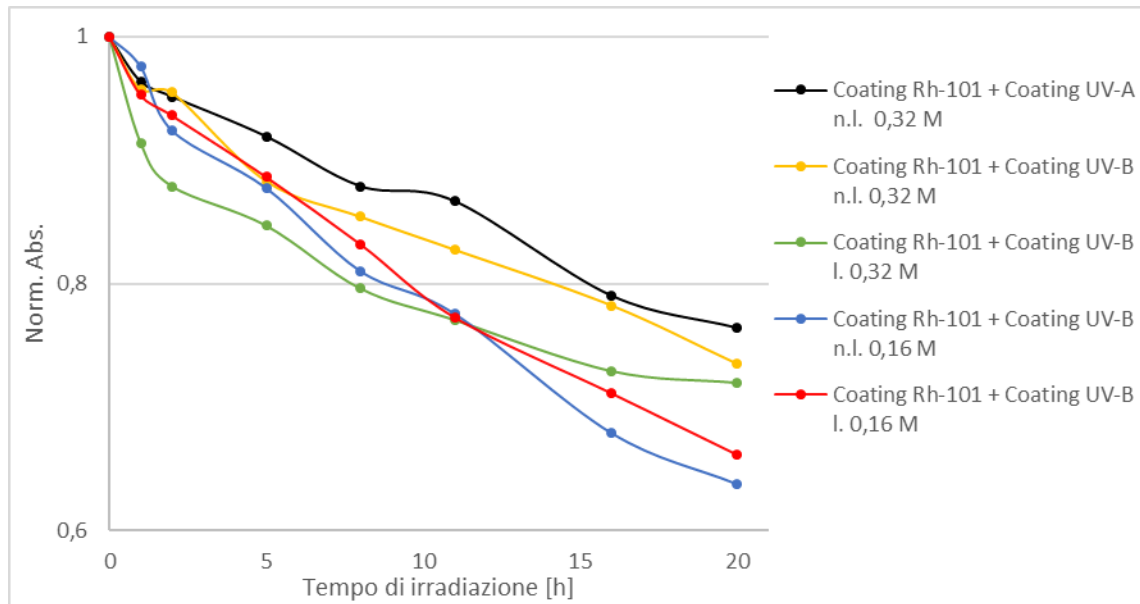


Grafico 3.2: Fotodegradazione dei coatings contenenti i due assorbitori UV

In prima analisi si può notare che, anche se in modo poco rilevante, i *coatings* contenenti l'assorbitore UV-B a concentrazione maggiore, mostrano un comportamento migliore, almeno sul lungo periodo, rispetto a quelli a minor concentrazione. La migliore resistenza alla fotodegradazione viene mostrata dal *coatings* contenente l'assorbitore UV-A. Si può infine affermare che i *coatings* contenenti l'assorbitore UV-B legato e quelli contenenti l'assorbitore UV-B non legato non presentano differenze significative di comportamento fotochimico.

Visto che non si evidenzia alcuna differenza significativa tra il comportamento dei *coatings* che contengono l'assorbitore UV-B legato e quello non legato, viene fatta una seconda prova, in cui prima di procedere all'irradiazione UV, si riscaldano i campioni per 3 giorni a 70°C, aspettandoci che l'assorbitore non legato venga perso in quantità maggiore rispetto al legato, grazie all'effetto della temperatura, e quindi verificare che il legato si comporti meglio alle alte temperature di esercizio. Dopo i 3 giorni in stufa a 70°C non si evidenziano variazioni morfologiche. Si ripete l'irradiazione a 25°C per un tempo di 20 h, riportando i dati ottenuti nel grafico 3.3:

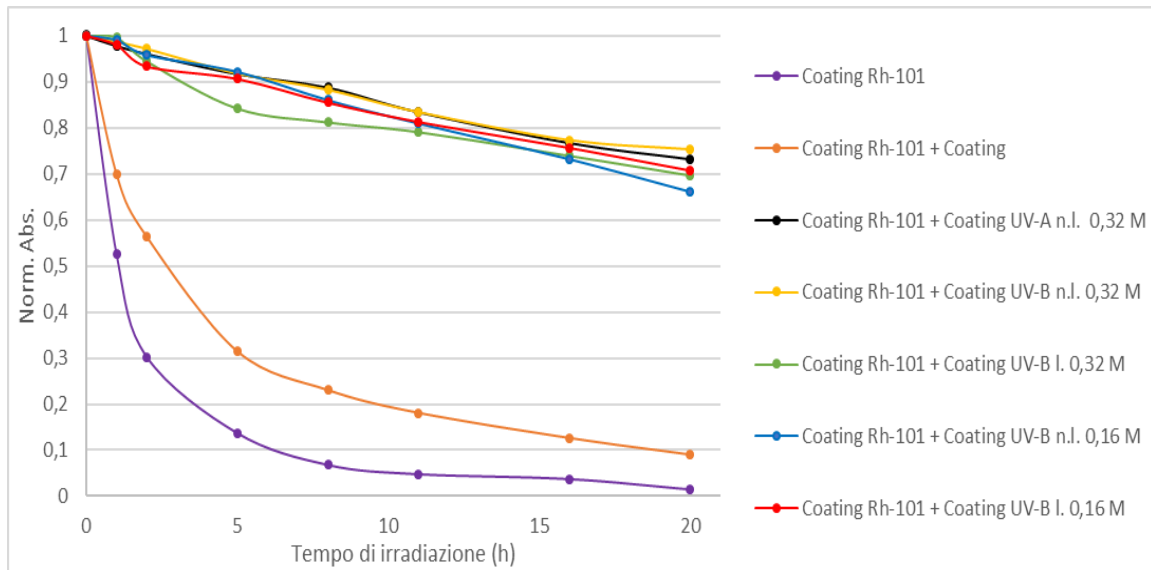


Grafico 3.3: Fotodegradazione dei vari coatings di Rh-101 alla temperatura di 25°C, dopo riscaldamento dei coatings a 70°C

Anche in questo caso, così come nel precedente il solo *coating* di Rh-101 e quello con il secondo strato di soli TEOS e PhTES, perdono fin da subito per fotodegradazione il colorante Rh-101 presente al loro interno.

Analizzando la parte di grafico riguardante i *coatings* con gli assorbitori UV (grafico 3.4):

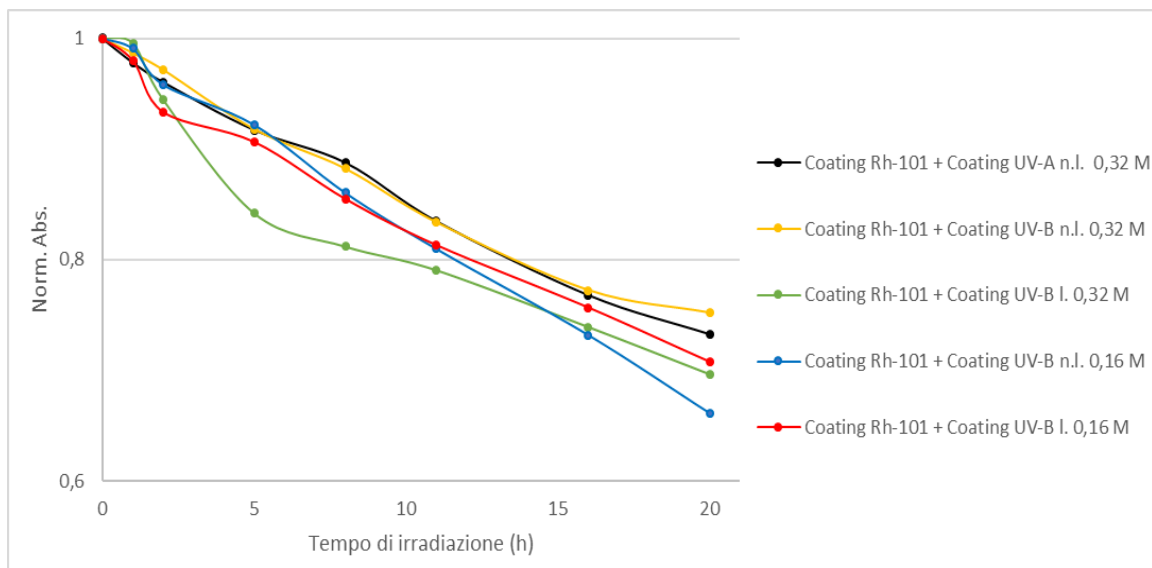


Grafico 3.4: Fotodegradazione dei coatings contenenti i due assorbitori UV

si nota che, come per la prova precedente non si evidenziano grandi variazioni tra i *coatings* di UV-B legato e non legato come ci si poteva aspettare. La differenza con il

grafico 3.2 sta nell'osservare che il *coating* contenente l'UV-B non legato mostra un miglior effetto alla fotodegradazione rispetto all'UV-A.

Viene fatta un'ultima prova andando ad incrementare la temperatura a 90°C e aumentando il tempo di riscaldamento a 7 giorni. Visto che i *coatings* di Rh-101 e quello contenente TEOS e PhTES hanno evidenziato il medesimo comportamento nelle due prove precedenti, non vengono presi in considerazione in quest'ultima prova. Non viene considerato il *coating* con l'assorbitore UV-A volendoci concentrare solo sul cogliere differenze per quanto riguarda i *coatings* contenenti l'assorbitore UV-B legato e non legato.

Dopo i 7 giorni di riscaldamento a 90°C non si evidenziano variazioni morfologiche nei *coatings*. Ancora una volta si procede all'irradiazione a 25°C, ma stavolta utilizzando un tempo di irradiazione di 30 h (grafico 3.5):

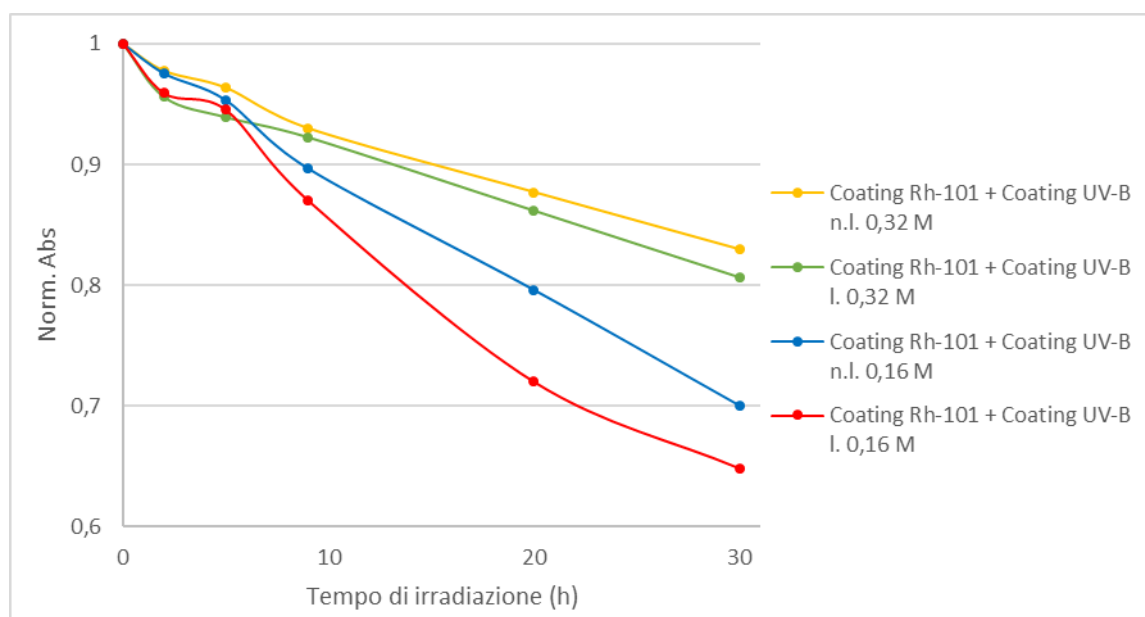


Grafico 3.5: Fotodegradazione dei *coatings* di Rh-101, contenenti l'assorbitore UV-B legato e non legato a diverse concentrazioni, alla temperatura di 25°C dopo riscaldamento dei *coatings* a 90°C

Dal grafico si evince una maggiore separazione per quanto riguarda i *coatings* contenenti l'UV-B a maggiore e minore concentrazione, quindi si può dedurre che l'effetto della concentrazione quando si ha una maggiore quantità di assorbitore, prevale sull'effetto legato-non legato.

3.4.1 Confronto tra i vari coatings di UV-B rispetto alla temperatura

Come ultima analisi vengono confrontati vari *coatings* contenenti l'assorbitore UV-B alle tre diverse temperature testate (grafico 3.6):

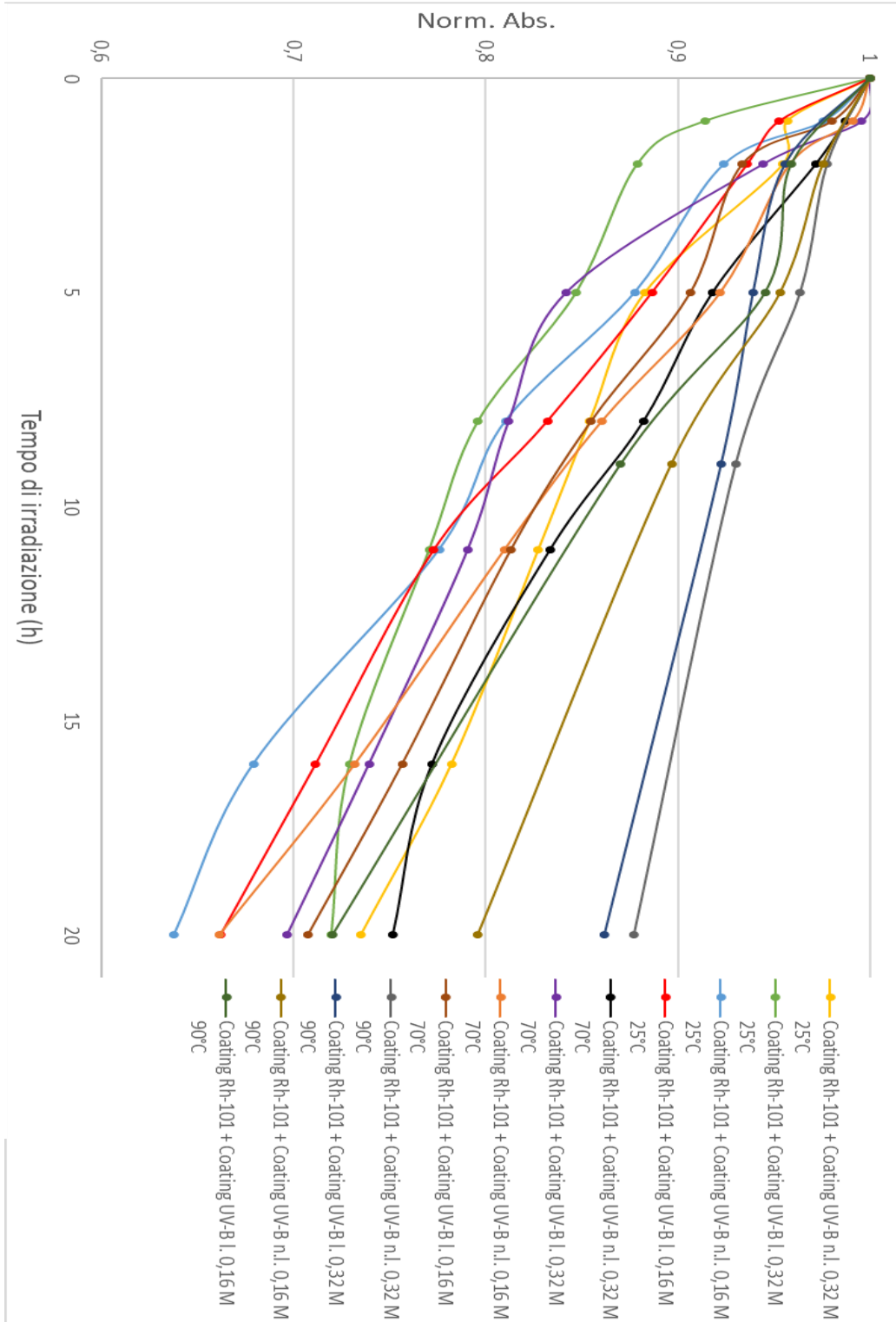


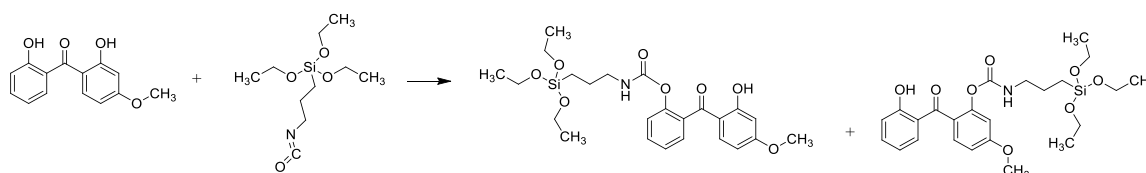
Grafico 3.6: Confronto coatings contenenti l'assorbitore UV-B legato e non legato alle temperature di 25, 70 e 90°C

Dal grafico 3.6 si può vedere, che generalmente i *coatings* sottoposti ad un riscaldamento maggiore hanno un effetto di resistenza alla fotodegradazione migliore, ciò fa supporre che la temperatura vada ad agire sulla matrice sol-gel, aumentando il grado di condensazione, in modo tale da rendere i nanodomini presenti più coesi tra loro, stabilizzando quindi l'assorbitore UV indipendentemente dal fatto che quest'ultimo sia legato covalentemente al reticolo sol-gel oppure si trovi solo tra i vari pori presenti nel reticolo senza esserne legato.

4 Conclusioni e prospettive future

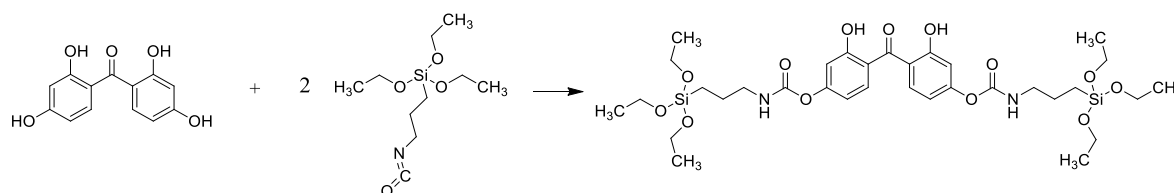
Il lavoro di ricerca che è stato svolto per la realizzazione del presente elaborato, non ha portato al risultato inizialmente sperato, cioè quello di ottenere una maggiore efficienza per quanto riguarda la fotostabilità dei *coatings* UV-protettivi contenenti assorbitori UV fenolici covalentemente legati a *network* tridimensionale di silani preparati tramite il metodo sol-gel, rispetto alla semplice inclusione degli assorbitori nel *network* sol-gel.

In primo luogo la reazione di funzionalizzazione del 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone (UV-A) mostra la formazione di due prodotti.



Per entrambi i prodotti ottenuti il meccanismo ESIPT vede una diminuzione della sua efficienza, visto che uno dei due protoni in posizione 2 o 2', sono utilizzati per la funzionalizzazione dell'ossidrilico con formazione del gruppo uretanico, per tale motivo ci siamo concentrati sulla funzionalizzazione dell'altro assorbitore UV.

La reazione di funzionalizzazione effettuata sul 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone (UV-B) può essere migliorata ed implementata rispetto a quanto fatto in questo studio di tesi.



Oltre al prodotto desiderato, dall'analisi allo spettrometro di massa si evince la presenza di una miscela di coprodotti. Visto che un eventuale purificazione su questa miscela risulterebbe un processo di difficile applicazione e magari poco conveniente dal punto di vista economico, si può pensare di mettere a punto un procedimento migliore per quanto riguarda la reazione. Una volta ottenuto il prodotto funzionalizzato questo viene incluso

all'interno delle soluzioni dei precursori alcossidici, per poi depositarne dei *coatings* su vetro, al fine di determinarne l'effetto alla fotodegradazione.

Questo lavoro ha dimostrato che avere l'assorbitore legato o non legato covalentemente al *network* tridimensionale non mostra, almeno nei test effettuati, notevoli differenze. Questo effetto risulta evidenziato soprattutto quando si sottopongono i *coatings* ad elevate temperature. In questo caso si va ad incrementare la resistenza alla fotodegradazione, supponendo che l'aumento di temperatura vada ad accrescere il grado di condensazione delle reazioni sol-gel, stabilizzando l'assorbitore UV, indipendentemente dal fatto che esso sia covalentemente legato al *network* oppure che si trovi solo incluso tra i pori presenti all'interno del reticolo.

Sono state fatte anche delle prove di adesione dei *coatings* contenenti gli assorbitori UV su materiali plastici, quali PE, PET, PVC e PC, notando un'adesione immediata del *coating*, imputabile alle interazioni di carattere polare che si vengono a creare tra i silani e i substrati polimerici. Si osservano inoltre buone caratteristiche morfologiche, tra le quali si citano la trasparenza e l'omogeneità di tali rivestimenti. Questo fa ben sperare per la continuazione del lavoro di tesi su tali materiali, con l'ipotesi di ottenere dei risultati molto più incoraggianti rispetto a quelli osservati sul vetro.

5 Parte sperimentale

5.1 Caratterizzazione dei reagenti e dei prodotti

Spettroscopia IR

UV-A, UV-B, ICPTES e i loro prodotti di reazione sono stati analizzati tramite spettroscopia IR, utilizzando uno spettrofotometro *FT-IR* “*Perkin Elmer Spectrum Two*”, dotato di un cristallo ATR in diamante.

Spettroscopia UV-Vis

UV-A, UV-B e il colorante di rodamina-101 sono stati analizzati tramite spettroscopia UV-Vis, utilizzando uno spettrofotometro *UV-Vis* “*Jasco V-650*”. Lo strumento viene settato con i valori riportati in tabella 5.1 per quanto riguarda i *coatings* contenenti gli assorbitori UV-A e UV-B:

Metodo fotometrico	Abs
Response	Medium
UV/Vis bandwidth	2 nm
Scan speed	200 nm/min
Start	500 nm
End	250 nm
Data interval	0,2 nm

Tabella 5.1: Parametri analisi UV-Vis per caratterizzare gli assorbitori UV-A e UV-B

Per i *coatings* contenenti la rodamina 101 lo strumento viene settato con i valori riportati in tabella 5.2:

Metodo fotometrico	Abs
Response	Medium
UV/Vis bandwidth	2 nm
Scan speed	400 nm/min
Start	650 nm
End	400 nm
Data interval	0,2 nm

Tabella 5.2: Parametri analisi UV-Vis per caratterizzare le soluzioni e i coating di Rh-101

Spettroscopia NMR

UV-A, UV-B, ICPTES e tutti i prodotti di reazione sono stati analizzati tramite $^1\text{H-NMR}$, in cloroformio deuterato (CDCl_3) e dimetilsolfossido deuterato (DMSO-d_6), utilizzando uno spettrometro NMR “*Varian Mercury 400*” operante a 400 MHz.

I Chemical Shifts (δ) per ^1H vengono riportati in ppm rispetto ai segnali noti del tetrametilsilano (TMS), utilizzato come riferimento interno.

Le molteplicità di spin vengono indicate utilizzando le classiche abbreviazioni: *singoletto (s)*; *doppio (d)*; *doppio doppietto (dd)*; *tripletto (t)*; *multipletto (m)*.

Spettrometria di Massa

I prodotti dell’UV-B funzionalizzato sono stati analizzati tramite Spettrometro di Massa “*Waters Micromass ZQ 4000*”.

5.2 Reagenti

Sono stati utilizzati tetraetossisilano (TEOS), fenil-trietossisilano (PhTES), 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone, 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone, 3-(trietossisilil)propil-isocianato (ICPTES), rodamina 101 (Rh-101), dibutilstagno dilaurato (DBTDL) ed comuni solventi.

Se non diversamente specificato, i solventi e i reagenti disponibili commercialmente sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

5.3 Preparazione dei monomeri precursori delle soluzioni sol-gel

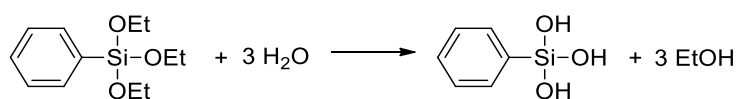
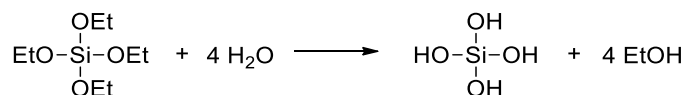
Per la preparazione della matrice ibrida organica-inorganica viene inizialmente preparata una miscela di TEOS e PhTES, i quali vengono disciolti in etanolo. Come catalizzatore viene utilizzata una miscela H₂O/HNO₃, di cui è possibile variare la concentrazione.

Inizialmente sono state preparate tre soluzioni a concentrazioni diverse di TEOS e PhTES, partendo da 1 g totale dei due reagenti:

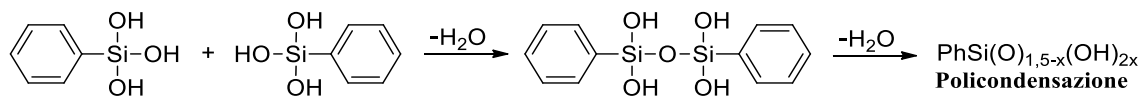
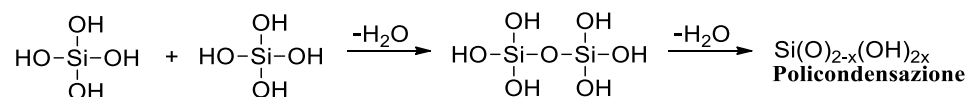
- TEOS/PhTES 30:70 w/w;
- TEOS/PhTES 50:50 w/w;
- TEOS/PhTES 70:30 w/w.

Le reazioni di idrolisi e condensazione che si verificano sono le seguenti (schema 5.1):

Idrolisi



Condensazione



Schema 5.1: Reazioni sol-gel per TEOS e PhTES

Soluzione TEOS/PhTES 30:70 w/w**Calcoli**

Innanzitutto si determinano le moli totali di silicio derivanti dal TEOS e dal PhTES:

$$\text{moli TEOS} = \frac{0,3}{208,33} = 1,44 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli PhTES} = \frac{0,7}{240,37} = 2,91 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli totali Si} = 1,44 \times 10^{-3} + 2,91 \times 10^{-3} = 4,35 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

Dopodiché si determina la quantità di acqua necessari ad idrolizzare i gruppi etossilici presenti nel TEOS e nel PhTES:

$$\text{moli acqua per il TEOS} = \text{moli etossi} = 1,44 \times 10^{-3} \cdot 4 = 5,76 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli acqua per il PhTES} = \text{moli etossi} = 2,91 \times 10^{-3} \cdot 3 = 8,73 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli totali acqua} = 5,76 \times 10^{-3} + 8,73 \times 10^{-3} = 1,45 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

$$\text{grammi di acqua} = 1,45 \times 10^{-2} \cdot 18 = 0,261 \text{ g}$$

A questo punto si calcolano i grammi necessari di acido nitrico da aggiungere all'acqua per preparare la miscela catalitica, utilizzando come da letteratura²⁷ un rapporto molare Si/H⁺ pari a 2:0,17, quindi con la seguente proporzione si determinano i grammi di acido da aggiungere:

$$4,35 \times 10^{-3} : 2 = X : 0,17 \qquad X = 3,69 \times 10^{-4} \text{ moli HNO}_3$$

$$3,69 \times 10^{-4} \cdot 63 = 0,023 \text{ g HNO}_3 \text{ al } 100\% \qquad 0,023 \cdot \frac{100}{70} = 0,033 \text{ g HNO}_3 \text{ al } 70\%$$

Visto che si utilizza acido nitrico al 70%, il restante 30% è acqua quindi si deve considerare una quantità inferiore di acqua da aggiungere alla soluzione e cioè 0,25 g.

Infine si decide di aggiungere una certa quantità di etanolo alla soluzione in modo tale che il rapporto molare iniziale EtOH/H₂O risulti essere di 1:1:

$$1,38 \times 10^{-2} \cdot 46 = 0,634 \text{ g EtOH}$$

Riassumendo il tutto all'interno della tabella 5.3 abbiamo:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,300	0,32	$1,44 \times 10^{-3}$	0,5
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,700	0,70	$2,91 \times 10^{-3}$	1
Miscela Catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,634	0,80	$1,38 \times 10^{-2}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,023	0,02	$3,69 \times 10^{-4}$	0,025
H₂O	0,250	0,25	$1,38 \times 10^{-2}$	1

Tabella 5.3: *Composizione soluzione sol-gel TEOS/PhTES 30:70 w/w*

Procedura

In un contenitore da 8 ml vengono aggiunti 0,32 ml di TEOS, 0,70 ml di PhTES, 0,80 ml di EtOH e un'ancoretta magnetica. Il tutto viene tenuto sotto agitazione con una velocità di 270 rpm a 26°C. Nel frattempo si prepara la miscela catalitica HNO₃/H₂O, mettendo 0,02 ml di

HNO₃ e 0,25 ml di H₂O. A questo punto la miscela catalitica così preparata viene addizionata goccia a goccia alla miscela iniziale composta da TEOS, PhTES e EtOH. Sempre mantenendo tutto il sistema sotto agitazione si lascia proseguire la reazione sol-gel per 24 h a temperatura ambiente.

Per la preparazione delle soluzioni con composizione TEOS/PhTES 50:50 w/w e TEOS/PhTES 70:30 w/w si utilizza la stessa procedura usata per la soluzione TEOS/PhTES 30:70 w/w sopra riportata. Di seguito vengono riportate le rispettive tabelle 5.4 e 5.5 per le composizioni 50:50 w/w e 70:30 w/w.

Soluzione TEOS/PhTES 50:50 w/w

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,500	0,54	$2,4 \times 10^{-3}$	1
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,500	0,50	$2,08 \times 10^{-3}$	0,86
Miscela Catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,694	0,88	$1,51 \times 10^{-2}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,034	0,02	$5,4 \times 10^{-4}$	0,034
H₂O	0,273	0,28	$1,51 \times 10^{-2}$	1

Tabella 5.4: Composizione soluzione sol-gel TEOS/PhTES 50:50 w/w

Soluzione TEOS/PhTES 70:30 w/w

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,700	0,75	$3,36 \times 10^{-3}$	1
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,300	0,30	$1,25 \times 10^{-3}$	0,37
Miscela Catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,736	0,93	$1,66 \times 10^{-2}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,035	0,03	$5,6 \times 10^{-4}$	0,033
H₂O	0,300	0,30	$1,66 \times 10^{-2}$	1

Tabella 5.5: Composizione soluzione sol-gel TEOS/PhTES 70:30 w/w

5.3.1 Variazione di concentrazione della miscela catalitica

Si è successivamente deciso di utilizzare una diversa concentrazione della miscela catalitica impiegando un rapporto molare Si/H⁺ pari a 2:0,85, aumentando così la concentrazione di H⁺ di cinque volte rispetto alle moli di silicio totali.

I calcoli sono gli stessi delle precedenti tre prove sopra riportate, così come le composizioni riferite al TEOS e al PhTES, quindi per semplicità si riportano solo le relative tabelle 5.6, 5.7 e 5.8 con le diverse composizioni della miscela catalitica usata.

Soluzione TEOS/PhTES 30:70 w/w

Miscela Catalitica				
	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,167	0,12	2,65 x 10 ⁻³	0,182
H₂O	0,250	0,25	1,38 x 10 ⁻²	1

Tabella 5.6: Soluzione sol-gel TEOS/PhTES 30:70 w/w a differente concentrazione di miscela catalitica

Soluzione TEOS/PhTES 50:50 w/w

Miscela Catalitica				
	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,171	0,121	2,71 x 10 ⁻³	0,172
H₂O	0,273	0,273	1,51 x 10 ⁻²	1

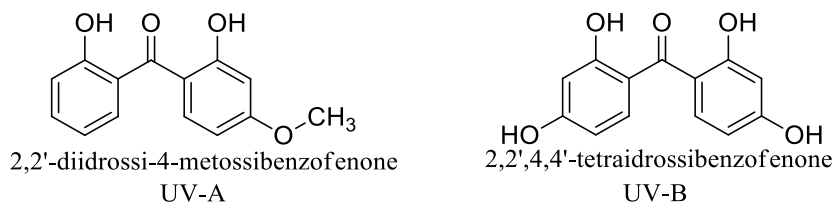
Tabella 5.7: Soluzione sol-gel TEOS/PhTES 50:50 w/w a differente concentrazione di miscela catalitica

Soluzione TEOS/PhTES 70:30 w/w

Miscela Catalitica				
	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,177	0,125	2,81 x 10 ⁻³	0,164
H₂O	0,30	0,30	1,66 x 10 ⁻²	1

Tabella 5.8: Soluzione sol-gel TEOS/PhTES 70:30 w/w a differente concentrazione di miscela catalitica**Preparazione soluzioni sol-gel con assorbitori UV**

Una volta fissato il rapporto molare Si/H⁺ da usare nelle soluzioni (2:0,17) e il procedimento da utilizzare (tempo di idrolisi, curing, ecc.), si preparano altre soluzioni sol-gel aggiungendo anche l'assorbitore UV. In questo studio vengono usati 2 diversi tipi di assorbitori, che sono il 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone e il 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone (figura 5.1):

**Figura 5.1:** Assorbitori UV

Per semplicità durante questo lavoro di tesi verranno indicati con la sigla UV-A l'assorbitore 2,2'-diidrossi-4-metossibenzofenone e con la sigla UV-B il 2,2',4,4'-tetraidrossibenzofenone.

Inizialmente si è deciso di usare una quantità dei 2 assorbitori che risulta essere pari al 5% della massa complessiva iniziale di TEOS e PhTES che equivale ad 1 g.

Sotto si riporta solo la tabella 5.9 con le composizioni TEOS/PhTES 50:50 w/w a titolo esemplificativo anche per le altre due composizioni riportate nelle tabelle 5.3 e 5.5, considerando che i calcoli e i dati restano gli stessi.

La procedura sperimentale utilizzata è la stessa riportata per le prove precedenti, ad eccezione dell'aggiunta dell'assorbitore UV, che viene prima sciolto in etanolo e poi aggiunto alla soluzione sol-gel.

Soluzione TEOS/PhTES 50:50 w/w con assorbitore

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,500	0,50	$2,4 \times 10^{-3}$	1
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,500	0,54	$2,08 \times 10^{-3}$	0,86
UV-A PM= 244,25 g/mol	0,050	/	$2,05 \times 10^{-4}$	0,09
Miscela Catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,694	0,88	$1,51 \times 10^{-2}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,034	0,03	$5,4 \times 10^{-4}$	0,034
H₂O	0,273	0,28	$1,51 \times 10^{-2}$	1

Tabella 5.9: Soluzione sol-gel TEOS/PhTES 50:50 w/w con assorbitore UV-A

La stessa procedura viene ripetuta nel caso dell'UV-B sempre utilizzando le tre diverse composizioni TEOS/PhTES. Si riporta sotto la tabella 5.10 per la composizione 50:50 w/w:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,5	0,5	$2,4 \times 10^{-3}$	1
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,5	0,54	$2,08 \times 10^{-3}$	0,86
UV-B PM= 246,22 g/mol	0,05	/	$2,03 \times 10^{-4}$	0,09
Miscela Catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,694	0,880	$1,51 \times 10^{-2}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,034	0,024	$5,4 \times 10^{-4}$	0,034
H₂O	0,273	0,273	$1,51 \times 10^{-2}$	1

Tabella 5.10: Soluzione sol-gel TEOS/PhTES 50:50 w/w con assorbitore UV-B

Visto che i risultati ottenuti con le diverse composizioni le caratteristiche morfologiche e chimiche non variano, si decide di proseguire lo studio solo su una di esse, ovvero quella TEOS/PhTES 50:50 w/w.

Successivamente è stata testata un'altra concentrazione degli assorbitori UV, prendendo spunto in letteratura²⁷, usando un rapporto molare iniziale TEOS/PhTES/assorbitore UV di 1:0,86:0,4.

Calcoli

$$\text{moli TEOS} = \frac{0,5}{208,33} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli PhTES} = \frac{0,5}{240,37} = 2,08 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli assorbitore UV-A} = 2,08 \times 10^{-3} \cdot 0,4 = 8,32 \times 10^{-4} \text{ moli}$$

$$\text{grammi UV-A} = 8,32 \times 10^{-4} \cdot 244,25 = 0,20 \text{ g}$$

$$\% \text{ UV-A} = \frac{0,20}{0,635} = 0,578 \cdot 100 = 57,8 \% \text{ sul silicio finale}$$

$$\text{moli assorbitore UV-B} = 2,08 \times 10^{-3} \cdot 0,4 = 8,32 \times 10^{-4} \text{ moli}$$

$$\text{grammi UV-B} = 8,32 \times 10^{-4} \cdot 246,22 = 0,20 \text{ g}$$

$$\% \text{ UV-B} = \frac{0,20}{0,635} = 0,578 \cdot 100 = 57,8 \% \text{ sul silicio finale}$$

Le quantità di assorbitore da aggiungere alla soluzione sono riportate in tabella 5.11:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
UV-A PM= 244,25 g/mol	0,20	/	$8,32 \times 10^{-4}$	0,4
UV-B PM= 246,22 g/mol	0,20	/	$8,32 \times 10^{-4}$	0,4

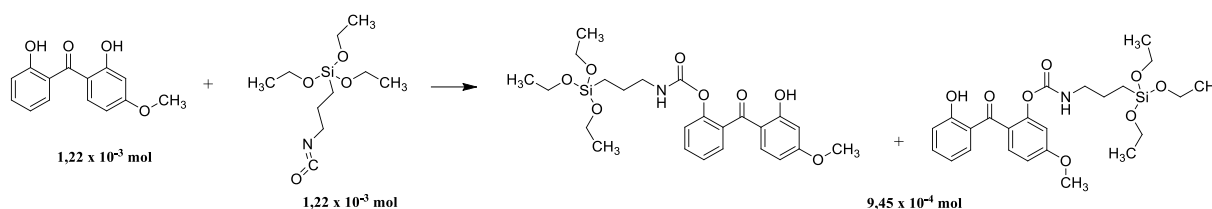
Tabella 5.11: Soluzione sol-gel con rapporti molari TEOS/PhTES/UV-A o UV-B di 1:0,86:0,4

Basandoci quindi sui risultati ottenuti attraverso le due diverse quantità di assorbitore provate, le soluzioni sol-gel usate per il mio studio di tesi presentano un rapporto molare TEOS/PhTES/UV di 1/0,86/0,4 per entrambi gli assorbitori.

5.3.2 Funzionalizzazione Assorbitori UV-A e UV-B

Assorbitore UV-A

Si funzionalizza l'assorbitore UV-A facendolo reagire con il 3-(trietossisilil)propil-isocianato (ICPTES), come mostra la reazione 5.1:



Reazione 5.1: Reazione di funzionalizzazione dell'UV-A con l'ICPTES

Calcoli

$$\text{moli UV-A} = \frac{0,3}{244,25} = 1,22 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli ICPTES} = \text{moli gruppi OH}$$

$$\text{grammi ICPTES} = 1,22 \times 10^{-3} \cdot 247,37 = 0,3 \text{ g}$$

Riassumendo le quantità dei reagenti in tabella 5.12 si ha:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
UV-A PM= 244,25 g/mol	0,3	/	$1,22 \times 10^{-3}$	1
ICPTES PM=247,37 g/mol	0,3	/	$1,22 \times 10^{-3}$	1
THF	/	2	/	/

Tabella 5.12: Reazione di funzionalizzazione UV-A

Procedura

L'assorbitore viene inizialmente messo sottovuoto alla temperatura di 70°C al fine di renderlo anidro.

La reazione viene eseguita in THF anidro, mettendo in un pallone a due colli da 50 ml 0,3 g di UV-A e 0,33 g di ICPTES. Per essere sicuri di eliminare del tutto l'aria dall'ambiente di reazione si eseguono 3 lavaggi da 3 minuti ciascuno mediante cicli vuoto/azoto. La reazione viene condotta mantenendo la temperatura a 83°C. Tale reazione viene seguita tramite spettrofotometro FT-IR, facendo dei prelievi a due diversi tempi, ovvero 5' e sul prodotto finale dopo 30'. Il confronto tra gli spettri IR viene mostrato nel seguente grafico 5.1:

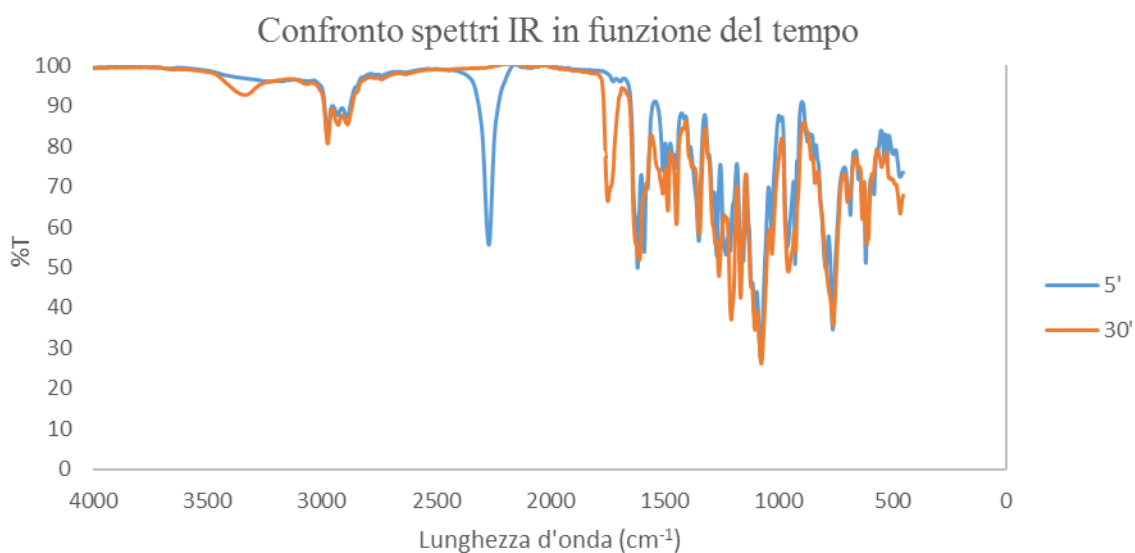
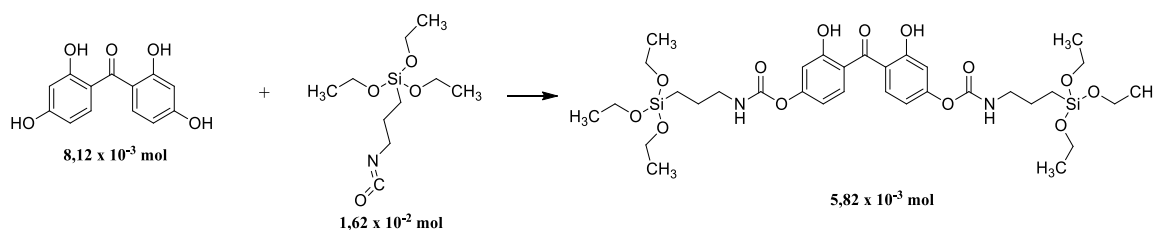


Grafico 5.1: Spettro IR che mostra l'avanzamento della reazione di funzionalizzazione dell'UV-A

Dalla reazione di funzionalizzazione dell'UV-A si ottengono 0,45 g di prodotto.

Assorbitore UV-B

Si funzionalizza l'assorbitore UV-B facendolo reagire con il 3-(trietossisilil)propil-isocianato (ICPTES) (reazione 5.2), legando l'ICPTES all'assorbitore UV tramite il gruppo uretanico formatosi nel prodotto.



Reazione 5.2: Reazione di funzionalizzazione dell'UV-B con l'ICPTES

Calcoli

$$\text{moli UV-B} = \frac{2}{246,22} = 8,12 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli ICPTES} = 1,62 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

$$\text{grammi ICPTES} = 1,62 \times 10^{-2} \cdot 247,37 = 4 \text{ g}$$

Riassumendo le quantità dei reagenti in tabella 5.13 si ha:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
UV-B PM= 246,22 g/mol	2	/	0,00812	0,5
ICPTES PM=247,37 g/mol	4	/	0,0162	1
Dibutilstagno dilaurato	/	0,005	/	/

Tabella 5.13: Reazione di funzionalizzazione UV-B

Procedura

L'assorbitore viene inizialmente messo sottovuoto alla temperatura di 70°C, in modo da renderlo anidro.

La reazione viene eseguita in massa mettendo in un pallone a due colli da 50 ml 2 g di UV-B e 4 g di ICPTES. Per essere sicuri di eliminare del tutto l'aria dall'ambiente di reazione si eseguono 3 cicli di lavaggio vuoto/azoto da 3 minuti ciascuno.

Alla soluzione viene addizionato il catalizzatore (DBTDL), diluito in 0,4 ml di THF e poi da tale miscela ne vengono prelevati 0,005 ml ed aggiunti all'interno del pallone. La reazione viene condotta mantenendo la temperatura a 60°C. Tale reazione viene seguita tramite spettrofotometro FT-IR, facendo dei prelievi a diversi tempi, ovvero 1h 30', 2h, 2h 40' e sul prodotto finale dopo 3 h. Il confronto tra gli spettri IR viene mostrato nel seguente grafico 5.2:

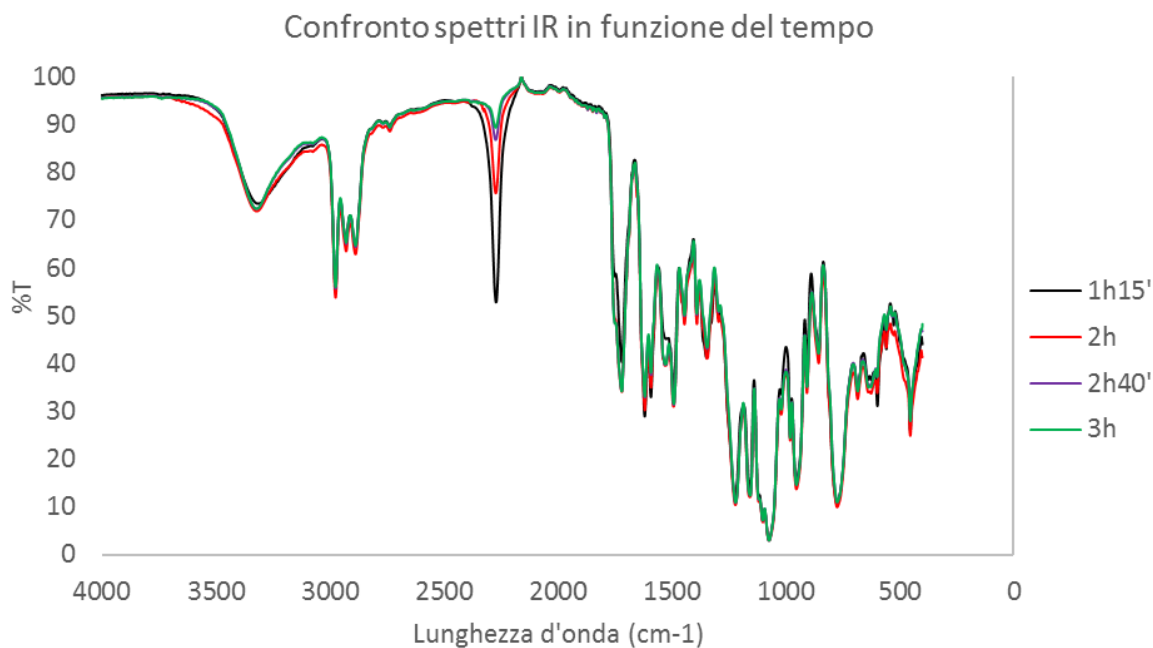


Grafico 5.2: Spettro IR che mostra l'avanzamento della reazione di funzionalizzazione dell'UV-B

Dalla reazione di funzionalizzazione dell'UV-B si ottengono 4,42 g di prodotto.

Preparazione soluzione sol-gel con assorbitore UV-B funzionalizzato

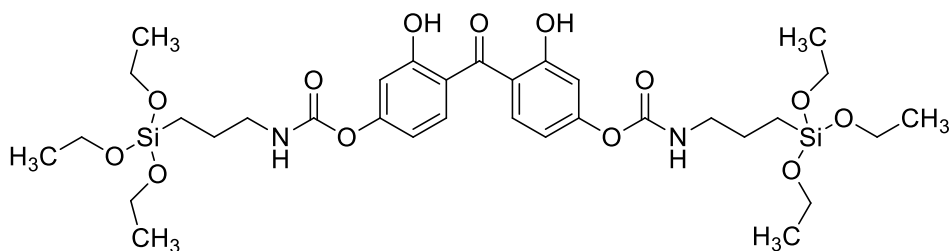


Figura 5.2: Assorbitore UV-B funzionalizzato

Calcoli

Visto che il peso molecolare dell'assorbitore UV-B funzionalizzato risulta essere di 740 g/mol si aggiungono 0,60 g di UV-B funzionalizzato alla soluzione sol-gel.

Si ripetono i calcoli per determinare le varie quantità di acqua, etanolo e acido nitrico da aggiungere alla soluzione:

$$\text{moli acqua per il TEOS} = \text{moli etossi} = 2,4 \times 10^{-3} \cdot 4 = 9,6 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli acqua per il PhTES} = \text{moli etossi} = 2,08 \times 10^{-3} \cdot 3 = 6,24 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli totali acqua} = 6,24 \times 10^{-3} + 9,6 \times 10^{-3} = 15,84 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

A queste moli di acqua vanno addizionate quelle derivanti dagli altri gruppi etossi contenuti nell'UV-B funzionalizzato, quindi avremo:

$$\text{moli acqua per UV-B funzionalizzato} = 8,32 \times 10^{-4} \cdot 6 = 5 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli acqua totale} = 15,84 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3} = 20,8 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$20,8 \times 10^{-3} \cdot 18 = 0,374 \text{ g H}_2\text{O} \text{ ma considerando HNO}_3 \text{ al 70\% sono } 0,363 \text{ g H}_2\text{O}$$

Il rapporto molare iniziale di EtOH e H₂O è 1:1 quindi:

$$20,8 \times 10^{-3} \times 46 = 0,957 \text{ g EtOH}$$

Riassumendo in tabella 5.14 si ha:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
TEOS PM= 208,33 g/mol <i>d</i> = 0,933 g/mL	0,500	0,50	$2,4 \times 10^{-3}$	1
PhTES PM= 240,37 g/mol <i>d</i> = 0,996 g/mL	0,500	0,54	$2,08 \times 10^{-3}$	0,86
UV-B funzionalizzato PM= 740 g/mol	0,600	/	$8,32 \times 10^{-4}$	0,4
Miscela catalitica				
EtOH <i>d</i> = 0,789 g/mL	0,957	1,21	$20,8 \times 10^{-3}$	1
HNO₃ (70%) <i>d</i> = 1,413 g/mL	0,032	0,02	5×10^{-4}	0,024
H₂O	0,363	0,36	$20,8 \times 10^{-3}$	1

Tabella 5.14: Soluzione sol-gel contenente UV-B funzionalizzato

In una fiala vengono aggiunti 0,50 ml di TEOS e 0,54 ml di PhTES. Visto che L'UV-B funzionalizzato si mostra come un liquido molto viscoso, prima di poterlo aggiungere alla miscela TEOS/PhTES si scioglie usando 1,21 ml di EtOH. Una volta sciolto si aggiunge alla soluzione di TEOS/PhTES insieme alla miscela catalitica HNO₃/H₂O, composta da 0,02 ml del primo e 0,36 ml della seconda. Il tutto viene tenuto per 2 ore in una stufa a 60°C. Una volta tolta la fiala dalla stufa si nota che si è formato un prodotto non più depositabile sulla superficie del vetrino, quindi per evitare tale fenomeno si diminuisce il tempo di idrolisi a 5'.

Si preparano tre ulteriori soluzioni sol-gel dimezzando le quantità di assorbitori UV-A, UV-B e UV-B legato, come riportato in tabella 5.15:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare rispetto ai precursori
UV-A PM= 244,25 g/mol	0,10	/	$4,1 \times 10^{-4}$	0,2
UV-B PM= 246,22 g/mol	0,10	/	$4,06 \times 10^{-4}$	0,2
UV-B funzionalizzato PM= 740 g/mol	0,30	/	$4,06 \times 10^{-4}$	0,2

Tabella 5.15: Quantità di assorbitori dimezzate rispetto a quelle riportate nelle tabelle 5.9 e 5.12

Soluzione contenente Rh-101

Calcoli

$$\text{moli TEOS} = \frac{0,5}{208,33} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli PhTES} = \frac{0,5}{240,37} = 2,08 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\text{moli Totali Si} = 2,08 \times 10^{-3} + 2,4 \times 10^{-3} = 4,48 \times 10^{-3} \text{ moli}$$

$$4,48 \times 10^{-3} \cdot 442,55 = 1,98 \text{ mg di Rh-101}$$

Si sciolgono 10 mg di Rh-101 in 2,5 mL di EtOH. Da questa soluzione se ne prelevano 0,5 mL equivalenti a 2 mg di Rh-101 e si aggiungono alla soluzione di TEOS/PhTES preparata precedentemente.

Nella soluzione finale il rapporto molare Rh-101/Si è 1:1000, come riportato in letteratura²⁷.

La composizione della soluzione di Rh-101 viene riportata in tabella 5.16:

	g	V(mL)	moli	Rapporto molare
EtOH $d= 0,789 \text{ g/mL}$	0,400	0,50	$8,7 \times 10^{-3}$	/
Rh-101 PM= 442,55 g/mol	0,002	/	$4,48 \times 10^{-3}$	/

Tabella 5.16: Soluzione di EtOH e Rodamina-101

Successivamente questa soluzione etanolica di rodamina viene addizionata alla soluzione sol-gel senza assorbitore, di cui la composizione viene riportata in tabella 5.4.

L'aggiunta della soluzione di rodamina viene effettuata dopo idrolisi della soluzione sol-gel.

5.4 Deposizione per stesura manuale e curing

Dopo le 24 h di idrolisi la soluzione ottenuta viene depositata tramite una pipetta su di un vetrino portaoggetti avente dimensioni 20x20 mm, dopo di che il vetrino viene posta in un fornetto a una temperatura di 130°C per 10 minuti; infine si pone in stufa per il *curing* a 75°C per una notte.

Inizialmente quando sono state provate le varie soluzioni sol-gel alle tre diverse composizioni di TEOS/PhTES si è usata la stesura manuale per deporre i *coatings*, mentre una volta fissata la composizione TEOS/PhTES a 50:50 si è utilizzata la tecnica di *spin coating*; i *coatings* sono stati depositati tramite *spin coater* “Laurell WS-650MZ-23NPPB” riportato in figura 5.3, operante a 2000 rpm per un tempo di 1 minuto.

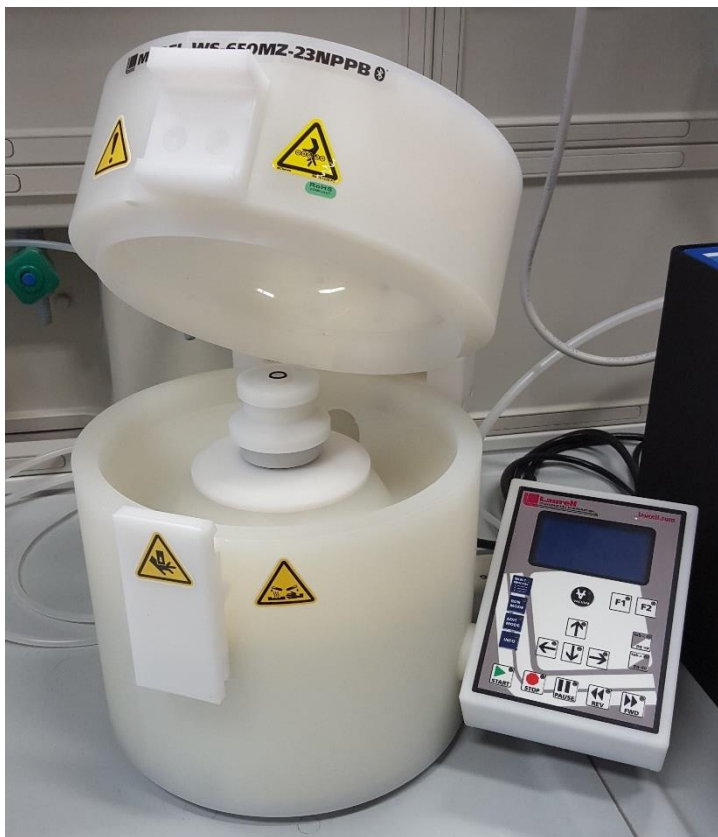


Figura 5.3: Spin Coater usato per la deposizione dei coatings sol-gel

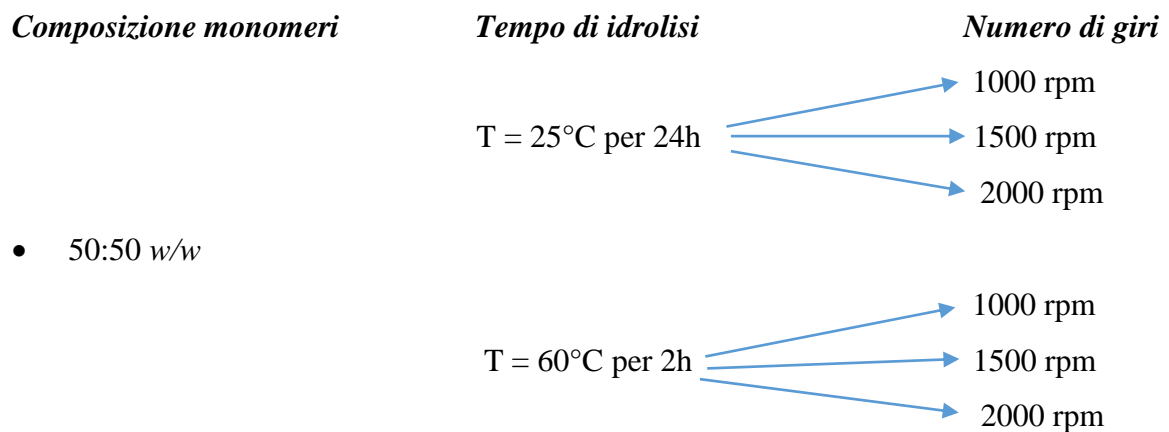
Per le prove di irradiazione UV nella camera climatica riportate nel paragrafo 5.6, viene fatto un secondo strato di *coating* sullo strato di riferimento di rodamina 101. Dopo la stesura del secondo strato viene ripetuta la fase di *curing* all'interno della stufa a una temperatura di 75°C per una notte.

5.5 Variazione dello spessore dei coatings

Al fine di verificare lo spessore dei rivestimenti ottenuti senza l'aggiunta degli assorbitori, si variano tre parametri, uno dei quali è già stato valutato, ovvero le tre diverse composizioni dei monomeri di partenza:

- *concentrazione dei monomeri;*
- *tempo di idrolisi;*
- *velocità di rotazione dello spin coater.*

In totale sono state preparate sei soluzioni sol-gel aventi tali caratteristiche:



Lo spessore dei vari *coatings* sopra ottenuti è stato valutato utilizzando due diverse tecniche microscopiche:

- *Microscopio elettronico a scansione (SEM) "XL-30"* visibile in figura 5.4, avente una risoluzione di 3,5 nm.



Figura 5.4: *Microscopio elettronico a scansione (SEM)*

- *Profilometro “Leica DCM 3D”* mostrato in figura 5.5, che permette di ottenere immagini 3D dello spessore del *coating*, combinando l’*imaging* confocale e l’interferometria; possiede una risoluzione di 0,1 nm.



Figura 5.5: *Profilometro Leica DCM 3D*

5.6 Prove di irradiazione UV nella camera climatica

Si preparano sei tipi diversi di soluzioni sol-gel seguendo le composizioni riportate nel paragrafo 5.1. Possono essere così preparati sette diversi tipi di *coatings*, in cui viene usata come base la soluzione di Rh-101 sulla quale viene fatto un ulteriore secondo strato di *coating*;

- *coating Rh-101*;
- *coating Rh-101 + coating TEOS/PhTES*;
- *coating Rh-101 + coating UV-A 0,32 M*;
- *coating Rh-101 + coating UV-B non legato 0,32 M*;
- *coating Rh-101 + coating UV-B non legato 0,16 M*;
- *coating Rh-101 + coating UV-B legato 0,32 M*;
- *coating Rh-101 + coating UV-B legato 0,16 M*.

Per ognuna delle soluzioni sopra citate si preparano dei vetrini che verranno utilizzati nelle prove di irradiazione UV.

Per le prove di irradiazione UV viene usata una camera climatica “Discovery ACS” (figura 5.6), nella quale viene usata una percentuale di umidità del 40% e una temperatura di 25°C.



Figura 5.6: Camera climatica usata nelle prove di irradiazione UV

La lampada UV usata per l'irraggiamento viene posizionata in modo da avere sui vetri una radiazione pari a circa $27 \pm 5 \text{ W/m}^2$, come mostrato in figura 5.7:

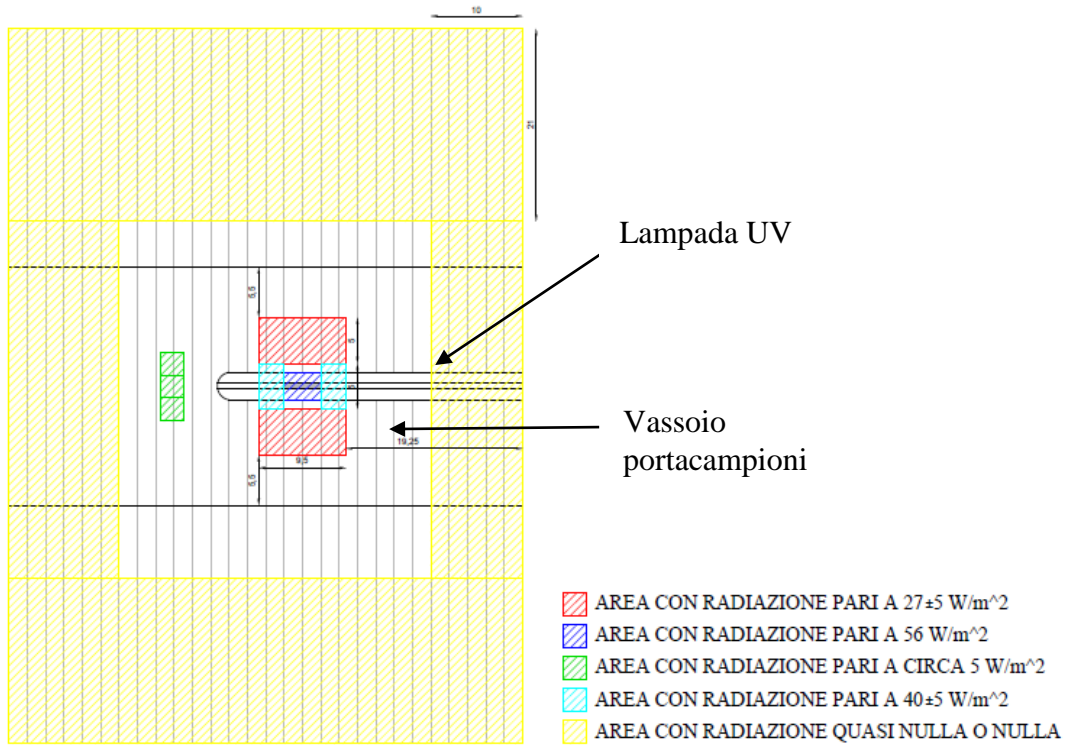


Figura 5.7: Mappatura lampada UV

Sotto viene riportato lo spettro di emissione della lampada UV (figura 5.8):

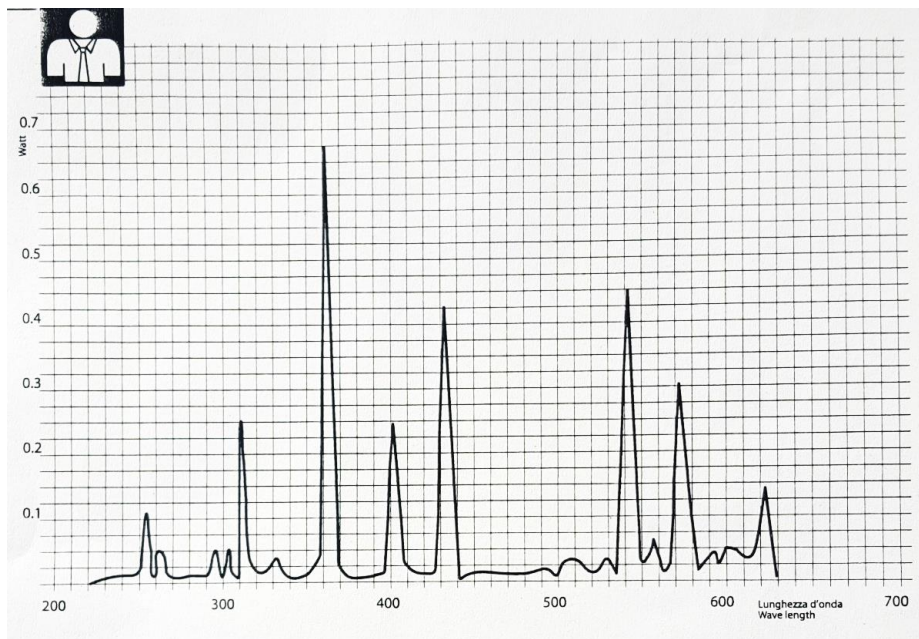


Figura 5.8: Spettro di emissione lampada UV

Bisogna precisare che l'irradiazione all'interno della camera UV viene sempre effettuata ad una temperatura costante di 25°C, le temperature di 70 e 90°C fanno riferimento ad un preventivo riscaldamento dei *coatings* all'interno della stufa.

5.7 Estrazione Soxhlet

L'estrazione Soxhlet viene eseguita per verificare se l'assorbitore UV-B si è legato al *network* tridimensionale sol-gel, utilizzando 3 vetrini con l'UV-B non funzionalizzato e 3 vetrini con l'UV-B funzionalizzato.

L'estrazione viene eseguita mettendo i 3 vetrini all'interno di una carta da filtro, che viene posizionata nel corpo centrale del Soxhlet, chiuso poi dall'alto tramite un condensatore. Infine vengono messi all'interno del pallone da 250 ml, 80 ml di etanolo come solvente estraente. Il pallone viene poi collegato al resto dell'estrattore e messo su di una piastra riscaldata ad una temperatura di circa 85°C.

Al fine di estrarre l'assorbitore vengono effettuati diversi cicli di estrazione. Una volta terminata l'estrazione, l'etanolo presente nel pallone viene trasferito un pallone da 50 ml e tirato a secco all'evaporatore rotante, ottenendo il residuo. Le quantità di assorbitore estratto attraverso il Soxhlet sono riportate in tabella 5.15:

Calcoli

Coating UV-B non legato

P0	Vetrini senza il <i>coating</i>	442 mg
P1	<i>Coating</i> + UV-B prima dell'estrazione	515 mg
P2	<i>Coating</i> + UV-B dopo l'estrazione	463 mg
P5	Assorbitore estratto	52 mg
	%UV-B non legato estratto	71,30 %

Coating UV-B legato

P0	Vetrini senza il <i>coating</i>	436 mg
P1	<i>Coating</i> + UV-B prima dell'estrazione	520 mg
P2	<i>Coating</i> + UV-B dopo l'estrazione	512 mg
P5	Assorbitore estratto	8 mg
	%UV-B legato estratto	9,50 %

Tabella 5.15: *Quantità di assorbitore estratto*

All'interno del *coating* di ogni vetrino è contenuta anche una piccolissima quantità di rodamina-101, all'incirca 0,094 mg, quantità irrisoria rispetto all'assorbitore e quindi essa viene trascurata.

6 Bibliografía

- ¹ C. J. Brinker and G. W. Scherrer. *Sol–Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- ² L. L. Hench, J. K. West. The Sol–Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- ³ C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer and V. Cabuil. Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061.
- ⁴ C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau. Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
- ⁵ C. Sanchez and P. Gómez-Romero. *Functional Hybrid Materials*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁶ D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5956.
- ⁷ C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3559.
- ⁸ J. Livage, M. Henry and C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.*, **1988**, *18*, 259.
- ⁹ C. J. Brinker and G. W. Scherrer. *Sol–Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- ¹⁰ C. Sanchez, H. Arribart and M. M. Giraud-Guille. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and system. *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 277.
- ¹¹ B. Boury and R. J. P. Corriu. Auto-organisation of hybrid organic–inorganic materials prepared by sol-gel. *Chem. Commun.*, **2002**, *8*, 795.
- ¹² J.-P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Mailer, M. Canva, A. Brun, Y. Lévy and J.-P. Galaup. *C. R. Acad. Sci.*, **1996**, *322*, 27.
- ¹³ M. Faloss, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput and J.-P. Boilot. *Appl. Opt.*, **1997**, *36*, 6760.
- ¹⁴ B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani and J. Delàiré. Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic–inorganic matrices with very fast photochromic responses. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 61.
- ¹⁵ C. Rottman, G. Grader, Y. DeHazan, S. Melchior and D. Avnir. Surfactant-Induced Modification of Dopants Reactivity in Sol-Gel Matrices. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8533.
- ¹⁶ T. Dantas de Morais, F. Chaput, J.-P. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq and Y. Levy. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 107.
- ¹⁷ J. M. Oton, J. M. S. Pena, A. Serrano and D. Levy. Light scattering spectral behavior of liquid crystal dispersions in silica glasses. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 929.
- ¹⁸ H. Bach, D. Krause. *Thin Films on Glass*, Springer, Mainz, **1997**.
- ¹⁹ S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, Review on sol-gel derived Coatings: Process, techniques and optical applications, *J. Mater. Sci. Technol.* **2002**, *18*, 211.
- ²⁰ M. Marini, M. Bondi, R. Iseppi, M. Toselli, F. Pilati, Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process, *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 3621.
- ²¹ W. Tanglumlert, P. Prasarakich, P. Supaphol, S. Wongkasemjit, Hard-coating materials for poly(methyl methacrylate) from glycidoxypopyltrimethoxysilane modified silatrane via a sol-gel process, *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, *200*, 2784.
- ²² E. Amerio, P. Fabbri, G. Malucelli, M. Messori, M. Sangermano, R. Taurino, Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings, *Progress in Organic Coatings*, **2008**, *62*, 129.
- ²³ M. Messori, M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, L. Pasquali, S. Nannarone, Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic–inorganic hybrid coatings, *Polymer*, **2004**, *45*, 805.
- ²⁴ M. Messori, M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, S. Busoli, L. Pasquali, S. Nannarone, Flame retarding poly(methyl methacrylate) with nanostructured organic–inorganic hybrids coatings, *Polymer*, **2003**, *44*, 4463.
- ²⁵ J. Pospíšil, S. Nešpurek, Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 1261.
- ²⁶ M. Zayat, P. G. Parejo, D. Levy, Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1270.
- ²⁷ P. G. Parejo, M. Zayat, D. Levy, Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2165.
- ²⁸ P. G. Parejo, M. Zayat, D. Levy, Photostability and retention of UV absorber molecules in sol-gel hybrid UV-protective coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2010**, *53*, 280.

- ²⁹ B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz, Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers, *Thin Solid Films*, **2005**, 485, 108.
- ³⁰ C. Andreea Milea, E. Ienei, C. Bogatu, A. Duță, Sol-gel Al₂O₃ powders—matrix in solar thermal absorbers, *J Sol-Gel Sci Technol*, **2013**, 67, 112.
- ³¹ Yu-Ha An, Pan-Seok Seo, Hyun Park, In-Won Lee, Ho-Hwan Chun and Nam-Ju Jo, Improvement in weatherability of transparent plastics by sol-gel coating with UV absorbers and hals, *J. Of Polymer Engineering*, **2009**, 29, 51.