

Applicazioni della microscopia elettronica per la caratterizzazione di materiali a base polimerica

Elisa Passaglia, Serena Coiai, Francesca Cicogna
Istituto di Chimica dei Composti Organici Metallici (ICCOM) – CNR, SS Pisa
Via G. Moruzzi 1, 56124 Pisa, Italy
passaglia@pi.iccom.cnr.it, coiai@pi.iccom.cnr.it, cicogna@pi.iccom.cnr.it

1. Introduzione

I materiali polimerici possono avere una struttura e una morfologia molto complesse che dipendono dai costituenti e delle interazioni tra gli stessi. Lo studio e la determinazione di tali interazioni, così come della morfologia del materiale, sono fondamentali per stabilire, prevedere e capire le proprietà macroscopiche che il materiale finale possiede. È evidente come lo studio delle proprietà macroscopiche in relazione con la struttura del materiale polimerico richieda in realtà un approccio multidisciplinare che comprende aspetti reologici, dinamico-meccanici e morfologici. In questo capitolo sarà sviluppato l'aspetto legato alla caratterizzazione dei materiali polimerici mediante l'impiego della microscopia elettronica che consente di analizzare i materiali polimerici a livello micro e nanoscopico evidenziando le caratteristiche morfologiche di miscele polimeriche e di compositi e nanocompositi polimerici.

La microscopia elettronica basa il suo funzionamento su principi analoghi a quelli della microscopia ottica; la differenza sostanziale è l'impiego di fasci di elettroni ad alta energia al posto della luce [1, 2]. La scoperta della dualità onda/particella e del fatto che gli elettroni mostrano una radiazione di bassissima lunghezza d'onda ha spostato il limite inferiore del potere risolutivo dei microscopi (distanza minima per cui due oggetti posti vicini possono essere distinti tra loro) verso valori irraggiungibili con i sistemi di tipo ottico. Il potere risolutivo di un microscopio è, infatti, legato alla lunghezza d'onda del raggio incidente e cresce proporzionalmente al diminuire di questa. Ad esempio, la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato a 100 kV è pari a circa $3.7 \cdot 10^{-3}$ nm il che genera una risoluzione massima di 0.1-0.2 nm, mentre la lunghezza d'onda della luce visibile nel verde è circa 550 nm consentendo di ottenere una risoluzione massima di circa 200 nm. Un'altra differenza tra microscopici ottici ed elettronici è l'impiego di campi magnetici o elettrostatici al posto delle lenti. Tali campi, essendo disposti opportunamente lungo il fascio e agendo direttamente sulla carica dell'elettrone, possono accelerare e collimare il fascio sul campione.

I microscopi elettronici sfruttano l'interazione tra gli elettroni del fascio incidente opportunamente accelerati e il campione per restituire diverse informazioni. L'urto degli elettroni con la superficie del campione solido produce infatti diversi tipi di segnali che sono alla base delle spettroscopie elettroniche (Figura 1).

Gli elettroni del fascio che colpiscono il campione possono penetrare nel campione e attraversarlo senza deflessione e senza perdita di energia (vengono cioè trasmessi) perché non interagiscono con nessun atomo. In alternativa, gli elettroni possono essere deflessi senza però perdere energia, perché "urtano" contro un nucleo atomico (diffusione elastica), oppure essere deflessi con perdita di energia, perché interagiscono con la nuvola elettronica degli atomi del materiale (diffusione anelastica).

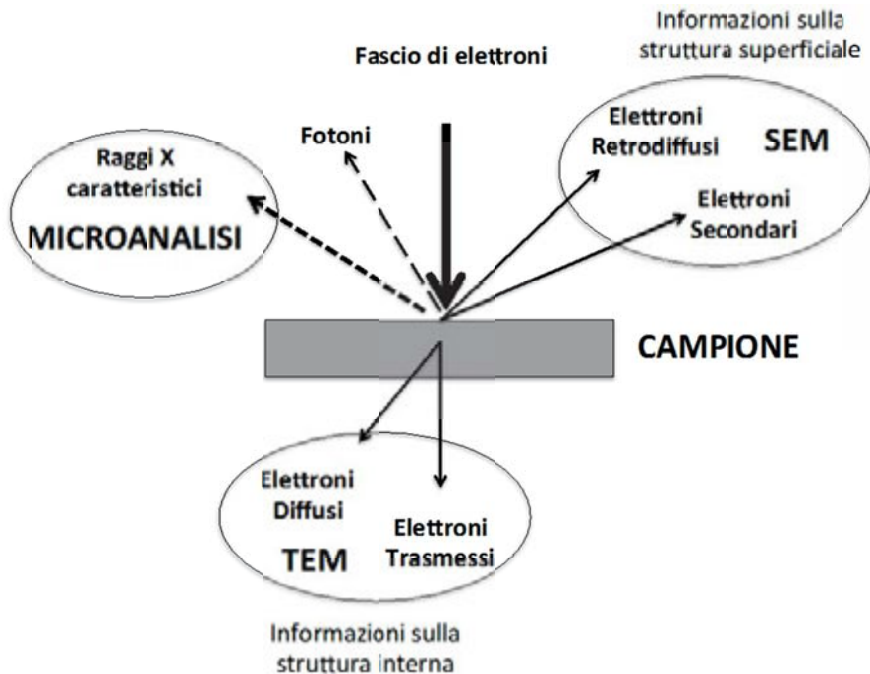


Figura 1 - Interazione tra il fascio di elettroni e il campione. Immagine elaborata da Rif. 2

La diffusione elastica produce elettroni con energia superiore a 50 eV e, se l'angolo tra il raggio incidente e quello diffuso è superiore a 90°, gli elettroni riemergono dalla superficie del campione (elettroni retrodiffusi). Tali elettroni forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche μm), alla topografia e alla struttura cristallina del campione.

L'interazione anelastica, sia degli elettroni del raggio primario sia di quelli retrodiffusi, causa una notevole perdita di energia degli elettroni stessi per trasferimento, pertanto questi elettroni hanno energia inferiore a 50 eV (elettroni secondari). Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), provengono da una profondità di pochi nm e forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore.

Se il fascio di elettroni colpisce gli orbitali interni, l'atomo si ionizza per espulsione di un elettrone. L'atomo ionizzato ed energeticamente instabile torna allo stato fondamentale con un'emissione di raggi X che è caratteristica dell'atomo coinvolto; questo consente di individuare gli elementi costituenti del campione.

Il microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope) SEM ha la possibilità di rilevare sia gli elettroni secondari sia quelli retrodiffusi in condizioni di vuoto variabile. Se si analizzano gli elettroni secondari, si ricavano informazioni morfologiche sugli strati superficiali (circa 2-10 nm). Il microscopio SEM può realizzare un'immagine che è una buona rappresentazione tridimensionale della superficie del campione. Se si

analizzano invece gli elettroni retrodiffusi, si hanno informazioni di tipo compositivo e morfologico di strati profondi alcuni μm . Registrando infine i raggi X caratteristici emessi, si può effettuare una microanalisi della superficie del campione fino a 4-5 μm di profondità. Il microscopio SEM ha inoltre una grande profondità di campo che permette a una vasta parte del campione di essere a fuoco contemporaneamente.

Nella microscopia TEM (Trasmission Electron Microscopy) si analizzano principalmente gli elettroni trasmessi. Da qui si ottengono immagini bidimensionali che forniscono informazioni morfologiche e strutturali riguardanti tutto lo spessore del campione. Selezionando invece gli elettroni diffusi elasticamente si ottengono immagini di diffrazione utili per lo studio delle strutture cristalline, soprattutto nel campo della mineralogia. Dagli elettroni diffusi anelasticamente si hanno invece informazioni sulla composizione chimica e sui legami chimici.

I microscopi elettronici, indipendentemente dal tipo di elettroni analizzati, sono dotati di una sorgente elettronica di opportuna intensità. Tipicamente si tratta di un filamento incandescente di tungsteno (sorgente tipica per l'analisi di materiali polimerici) che emette elettroni per effetto termoionico. Il fascio di elettroni è poi accelerato e collimato verso il campione da condensatori. Gli elettroni che escono dal campione, sia quelli trasmessi che quelli secondari o retrodiffusi, sono collimati e diretti verso un rivelatore in grado di trasformare il segnale in impulsi elettrici (Figura 2). Tutto il dispositivo è mantenuto sotto vuoto spinto mediante un sistema di pompe. Mantenere un alto vuoto è essenziale sia per la propagazione rettilinea del fascio di elettroni sia per evitare che il fascio stesso perda energia a causa di collisioni con le molecole gassose causando la diminuzione del potere risolutivo del microscopio.

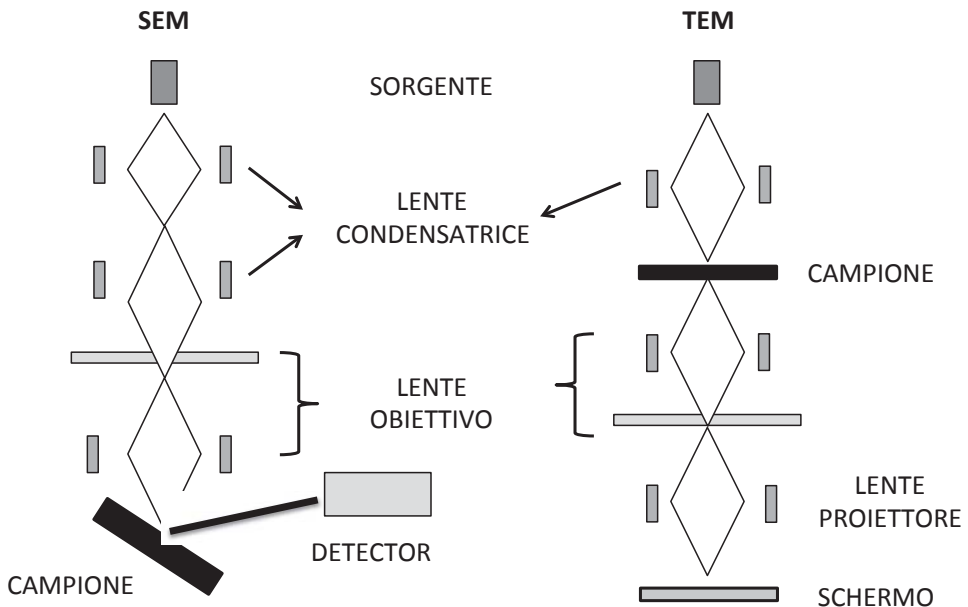


Figura 2 - Rappresentazione schematica di un microscopio SEM e di un microscopio TEM

Il campione analizzato con il microscopio SEM viene scansionato spostando il fascio incidente lungo un tracciato a reticolo che copre l'intera superficie del campione; in tal modo si ha una mappa tridimensionale della superficie del campione stesso. Nel caso dell'analisi TEM, il sottile fascio di elettroni passa attraverso il campione, che deve avere dimensioni e spessore molto piccoli, e l'immagine restituita dal microscopio TEM è bidimensionale. Il fatto che l'immagine restituita da un microscopio TEM sia bidimensionale, ma che derivi in realtà da un campione tridimensionale, può trarre in inganno e far vedere sullo stesso piano oggetti che si trovano in realtà ad altezza differente.

Per questo motivo la densità delle particelle di un campione può apparire più alta di quando non sia in realtà. Tuttavia la risoluzione massima di un microscopio TEM può arrivare a circa 0.2 nm, mentre quella di un microscopio SEM è circa 10 volte più bassa.

Per quanto riguarda il tipo di campione e la sua preparazione, le due spettroscopie hanno esigenze diverse. Nel caso della microscopia SEM i campioni possono avere qualsiasi forma perché ne viene analizzata solo la superficie; inoltre sono montati su celle porta campione in grado di ruotare in tutte le direzioni per cui possono essere analizzati in ogni punto. Per l'analisi SEM, tuttavia, i campioni devono essere conduttori. Per questo motivo i materiali non conduttori devono subire un processo di metallizzazione, cioè devono essere ricoperti con un sottile strato di oro o carbone, utilizzando uno sputter/vaporizzatore. La metallizzazione del campione oltre a renderlo conduttivo, aumenta il contrasto topografico (fornendo elettroni secondari) e stabilizza strutture delicate che potrebbero rovinarsi per effetto del riscaldamento prodotto dal fascio elettronico. Lo strumento può anche essere dotato di un accessorio per osservazioni di campioni in criogenia (CRIO-SEM) in condizioni di vuoto variabile. Nello specifico caso dell'analisi di miscele polimeriche, i campioni da analizzare al microscopio SEM possono essere ottenuti per fratturazione dopo raffreddamento del materiale in azoto liquido. Questo procedimento consente di osservare la superficie di frattura fornendo delle informazioni utili per stabilire le interazioni tra le fasi polimeriche (Paragrafo 2).

Nel caso della microscopia TEM la preparazione del campione da analizzare è un punto particolarmente delicato nell'impiego di questa tecnica. Infatti, il campione deve essere sufficientemente sottile perché deve essere attraversato dal fascio di elettroni, ma anche abbastanza spesso da garantire un buon contrasto dell'immagine. Il campione "ideale" per l'analisi TEM dovrebbe essere rappresentativo, sottile, piatto e con facce parallele, stabile, pulito e maneggevole. Ovviamente senza il primo requisito l'intera analisi non ha senso, per questo è necessario "campionare" il materiale da analizzare in più punti ed effettuare diverse osservazioni. Lo spessore del campione dipende dal materiale, ma per materiali polimerici nanostrutturati gli spessori sono compresi tra 30 e 50 nm. La superficie deve essere piatta per evitare fenomeni d'interferenza e diffrazione del fascio di elettroni incidente. Il campione inoltre deve essere stabile durante l'analisi in modo che non si modifichi durante la misura. Infine, dato che le dimensioni del campione sono così piccole, per poterlo introdurre nel portacampioni deve essere depositato su un retino metallico. Per ottenere sezioni sottili dei campioni da poter essere analizzate al microscopio TEM si utilizzano tecniche di ultramicrotomia. Se si devono analizzare materiali polimerici, per effettuare il taglio in modo che il campione non si deformi, è necessario raffreddare il campione al di sotto della T_g utilizzando azoto liquido prima di procedere al taglio (crioultramicrotomia). In alcuni casi, come ad esempio per l'analisi di polveri o fibre o comunque campioni troppo piccoli, è necessario inglobarli in opportune resine termoindurenti trasparenti al fascio elettronico e procedere successivamente al taglio.

Le due tecniche appena descritte, sia per risoluzione sia per tipo d'informazioni che restituiscono, sono piuttosto diverse e trovano pertanto anche diversa applicazione nell'analisi di materiali polimerici. Nei due paragrafi seguenti verranno pertanto descritte le applicazioni di queste due microscopie nell'ambito dell'analisi di miscele polimeriche e dei compositi e nanocompositi polimerici.

2. Miscele polimeriche

Le analisi di microscopia elettronica (SEM e TEM) sono tecniche d'indagine fondamentali per la valutazione del grado di compatibilità/miscibilità di miscele polimeriche. Le caratteristiche morfologiche delle miscele sono, infatti, accuratamente studiate mediante SEM grazie alla diretta visualizzazione delle fasi: generalmente una fase continua (la matrice) e una o più fasi disperse corrispondenti, con alcune eccezioni, ai componenti polimerici minoritari. Anche se questo capitolo non può discutere esaustivamente l'argomento "miscele polimeriche" (per il quale si rimanda ad altri elaborati [3]), devono essere introdotti alcuni aspetti fondamentali relativi all'evoluzione della morfologia durante la preparazione delle miscele polimeriche.

Le miscele polimeriche si distinguono in tre casi limite: miscele di polimeri miscibili, miscele di polimeri immiscibili, miscele di polimeri parzialmente miscibili o compatibilizzate. Con riferimento alle mere caratteristiche morfologiche, nel primo caso si osserva una sostanziale omogeneità delle fasi fino a livello nanometrico (Figura 3a), nel secondo una morfologia eterofasica, ma con ampia interfaccia e buona adesione interfacciale (Figura 3b), nel terzo caso una evidente morfologia eterofasica senza nessuna adesione interfacciale (Figura 3c).

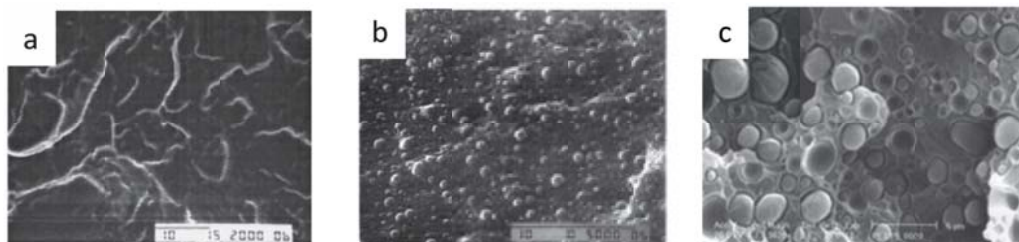


Figura 3 - Micrografie SEM di miscele polimeriche: a) SBS/PPO 90/10 [4] b) LDPE/PA6/LDPE-g-MAH[5], c) HDPE/PET [6]

Il controllo morfologico durante la preparazione di una miscela polimerica è un aspetto chiave nella produzione di nuovi materiali con proprietà migliorate e sinergiche rispetto ai componenti costitutivi. Pertanto la forma, la dimensione e la distribuzione delle fasi sono immediatamente indicative non soltanto delle effettive interazioni tra i polimeri, ma anche delle proprietà finali (con particolare riferimento a quelle meccaniche). Ad esempio, il polifenilenoossido (PPO) e il copolimero a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS) danno origine a miscele omogenee (Figura 3a) dove le singole fasi polimeriche non sono distinguibili, anzi, le interazioni chimiche e fisiche tra i polimeri sono tali da generare un'unica fase polimerica, almeno a livello micrometrico. Le risultanti proprietà termiche e meccaniche sono intermedie rispetto a quelle dei componenti puri in funzione della composizione, e migliorate rispetto a semplici regole additive, grazie agli effetti sinergici.

Invece, i tecnopolimeri quali, ad esempio, il polietilentereftalato (PET) e il poli(ϵ -caprolattame) (PA6) sono immiscibili con le poliolefine (polietilene ad alta densità, HDPE, polietilene lineare a bassa densità, LDPE). La microscopia SEM evidenzia, quindi, per queste miscele la presenza di due fasi poco adese tra loro, con dimensioni della fase dispersa piuttosto elevate (Figura 3c). Dal punto di vista delle applicazioni, queste miscele hanno scarse proprietà meccaniche e riscuotono pertanto poco interesse. Tuttavia, l'aggiunta di un opportuno compatibilizzante, come ad esempio un polimero miscibile con una fase e reattivo con l'altra, quale il polietilene aggraffato con gruppi anidridici (LDPE-g-MAH) utilizzato nei processi di miscelazione reattiva, oppure di un copolimero a blocchi (o anche di una specifica carica inorganica) utilizzato nei processi di miscelazione fisica, danno origine a una morfologia completamente diversa: dimensioni della fase dispersa dell'ordine dei micron e buona adesione alla matrice polimerica (Figura 3b, dove non si osservano i "buchi" legati alla preparazione del campione per frattura criogenica, evidenziati nella Figura 3c).

L'analisi di microscopia elettronica permette, pertanto, di evidenziare alcuni parametri morfologici fondamentali nel definire il grado di compatibilità/miscibilità di due frazioni polimeriche in miscela tra loro e quindi predire, in prima approssimazione, le loro caratteristiche termiche e meccaniche. Tali parametri possono essere la forma (ϕ) e il diametro della fase dispersa (d) e lo spessore dell'interfase (λ) ovvero di quella frazione polimerica che costituisce l'interfaccia [7] e che garantisce l'adesione tra le fasi (Figura 4). In genere la tecnica SEM è in grado di fornire informazioni circa (ϕ) e (d), mentre il TEM, che permette di ottenere immagini con una risoluzione maggiore, è in alcuni casi più appropriato per la valutazione di (λ). Le due tecniche infatti forniscono informazioni diverse anche se complementari a causa delle diversa preparazione del campione: per frattura nel primo caso, e mediante taglio nel secondo.

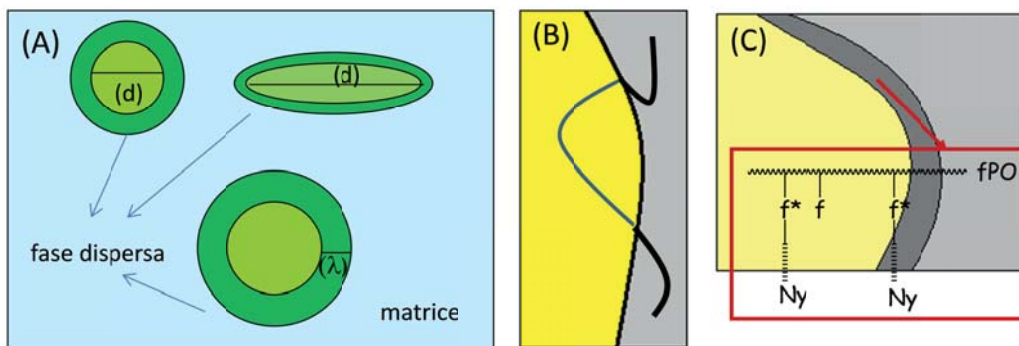


Figura 4 - (A) Schematizzazione dei parametri morfologici utili e necessari alla valutazione della compatibilità/miscibilità di due polimeri. Rappresentazione schematica dell'interfaccia per (B) miscelazione fisica (aggiunta di un compatibilizzante/copolimero a blocchi, [8]) e (C) miscelazione reattiva attraverso la formazione *in situ* del copolimero aggraffato per addizione di un precursore polimerico compatibilizzante (poliolefina funzionalizzata, fPO) miscibile con la matrice (PO) e reattivo con la fase dispersa (poliammide 6, Ny)

La presenza di una fase dispersa con (d) ridotto fino all'ordine dei micron, ben inglobata e adesa alla matrice (ovvero con elevato valore di (λ)) si attribuisce generalmente a una miscela compatibile o compatibilizzata. Ad esempio, valori di (λ) pari a circa 30-65 nm

sono stati teorizzati e calcolati [7] nel caso di miscele compatibilizzate mediante processi reattivi, mentre spessori più bassi (2-5 nm) sono caratteristici dei fenomeni di compatibilizzazione mediante miscelazione fisica, ovvero per aggiunta alla miscela polimerica di un opportuno copolimero a blocchi (Figura 4).

(ϕ) e (d) evolvono durante il miscelamento secondo un processo ben noto che prevede un'iniziale deformazione dei pellet (o polveri o altre forme con cui il materiale è alimentato) del polimero in concentrazione minoritaria in una fase continua del polimero in concentrazione maggioritaria. Tale deformazione produce inizialmente fasi allungate con un rapporto di aspetto diverso (ϕ) in equilibrio metastabile in funzione del rapporto di viscosità tra i due polimeri e della composizione relativa (questi due parametri determinano l'eventuale inversione di fase). A questa fase di deformazione segue uno step di "rottura" (breaking) che riduce notevolmente l'iniziale valore di (d). Gli urti/collisioni tra le particelle originano il fenomeno di coalescenza che aumenta il valore di (d).

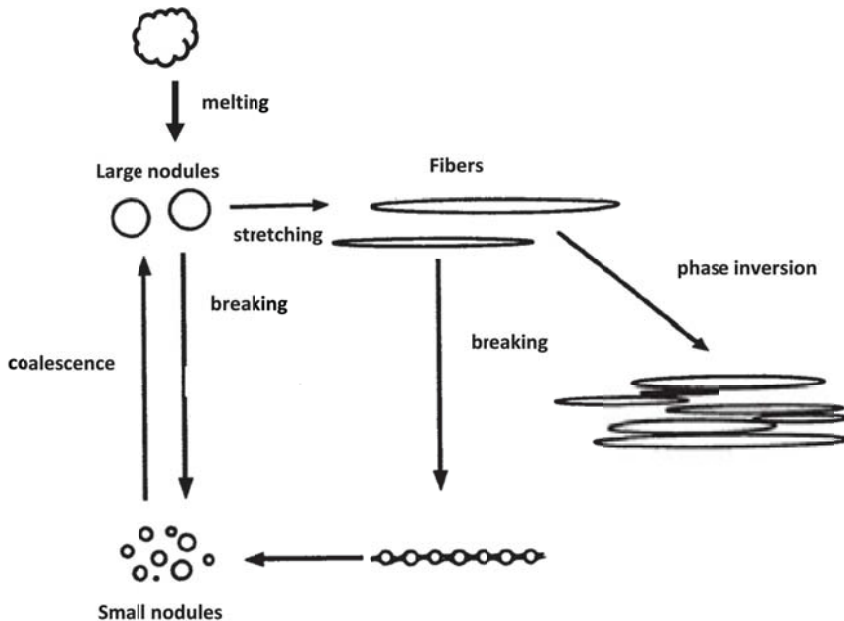


Figura 5 - Rappresentazione schematica dell'evoluzione della morfologia in una miscela binaria di polimeri immiscibili (Figura elaborata da Rif. 9)

La morfologia finale è pertanto determinata dall'equilibrio tra il fenomeno di rottura e quello di coalescenza che a loro volta sono governati da parametri di processo (sforzi di taglio applicati ad esempio durante il processamento dai mescolatori/estrusori), parametri fisici ascrivibili alle caratteristiche dei polimeri (peso molecolare, viscosità relativa e proprietà reologiche), parametri chimici come la presenza di gruppi funzionali reattivi in grado di dare luogo a efficaci interazioni (e/o reazioni) chimiche tra le due fasi.

In particolare è necessario ridurre significativamente il fenomeno di coalescenza spesso indotto dagli stessi sforzi di taglio e da concentrazioni crescenti del polimero costituente la fase dispersa (Figura 6a), ma soppresso dalla presenza di un'efficace e larga interfaccia ottenuta mediante addizione di un polimero compatibilizzante (Figura 6b).

A causa dell'aggiunta di un compatibilizzante si osserva l'inibizione dell'effetto di coalescenza grazie alla formazione del copolimero aggraffato che va a ricoprire le particelle di fase dispersa, costituendo l'interfase (λ) e impedendone la ri-aggregazione per repulsione entropica (vedi schema sulla destra). Questo meccanismo è fondamentale ai fini della stabilizzazione della morfologia finale soprattutto se il materiale deve essere ulteriormente processato in una successiva fase di applicazione.

La visualizzazione di questi effetti nello sviluppo della morfologia di miscele polimeriche trova reale applicazione e interpretazione in molteplici esempi di letteratura ed è stata investigata recentemente soprattutto attraverso analisi TEM, che grazie ai recenti upgrading e avanzamenti tecnologici permette di investigare la natura e la struttura dell'interfaccia a ingrandimenti sempre maggiori.

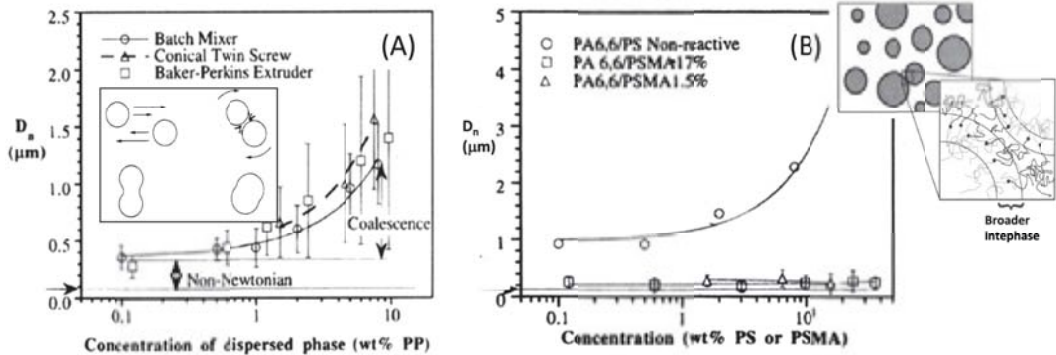


Figura 6 - Variazione del diametro della fase dispersa ed effetto della coalescenza per: (A) miscele polipropilene (fase dispersa, PP) e polistirene (matrice, PS) al variare della concentrazione di PP e della metodologia di processamento (miscelatore discontinuo e due diversi tipi di estrusore); inset: meccanismo schematico dell'effetto di shear-stress sul fenomeno di coalescenza. (B) miscele poliammide 6,6 (matrice PA6,6) e PS (non-reactive) o PS aggraffato con anidride maleica con due diversi gradi di funzionalizzazione (fase dispersa, PSMA) al variare della concentrazione della fase dispersa. (Grafici estratti e rielaborati dal Rif. 10)

La Figura 7 riporta analisi SEM e TEM di miscele PS/HDPE 40/60 eventualmente compatibilizzate per aggiunta del copolimero a blocchi SEBS, seguendo una classica procedura di compatibilizzazione fisica (vedere anche Figura 4b). L'analisi SEM rivela un'evidente morfologia bifasica: le superfici nette delle particelle disperse, così come la scarsa adesione alla matrice, evidenziano e confermano la netta incompatibilità tra i due omopolimeri (Figura 7a). L'aggiunta del copolimero SEBS riduce le dimensioni della fase dispersa e aumenta l'adesione interfacciale (Figura 7b). Informazioni però più indicative e maggiori dettagli, soprattutto riguardo all'interfaccia, sono state raccolte effettuando l'analisi TEM.

Si è osservato che le particelle disperse di PS sono prevalentemente allungate come conseguenza della bassa viscosità di HDPE rispetto alla viscosità di PS, confermata anche da indagini di tipo reologico. Lo strato di interfaccia del SEBS tra le particelle di PS e la matrice (parte scura nelle immagini TEM) è ben visibile così come la presenza di fasi costituite da SEBS nella fase costituita da HDPE (inclusioni), a causa della maggiore affinità del copolimero a blocchi con la fase alifatica, dovuta all'elevata lunghezza del blocco alifatico rispetto al blocco aromatico del copolimero.

La variazione di viscosità indotta durante il processamento/mescolamento di polimeri immiscibili o scarsamente compatibili induce generalmente un'inversione di fase e/o la formazione di una fase co-continua, alla quale è generalmente associato l'ottenimento di proprietà caratteristiche performanti nel settore dei materiali termoplastici vulcanizzati (TPV).

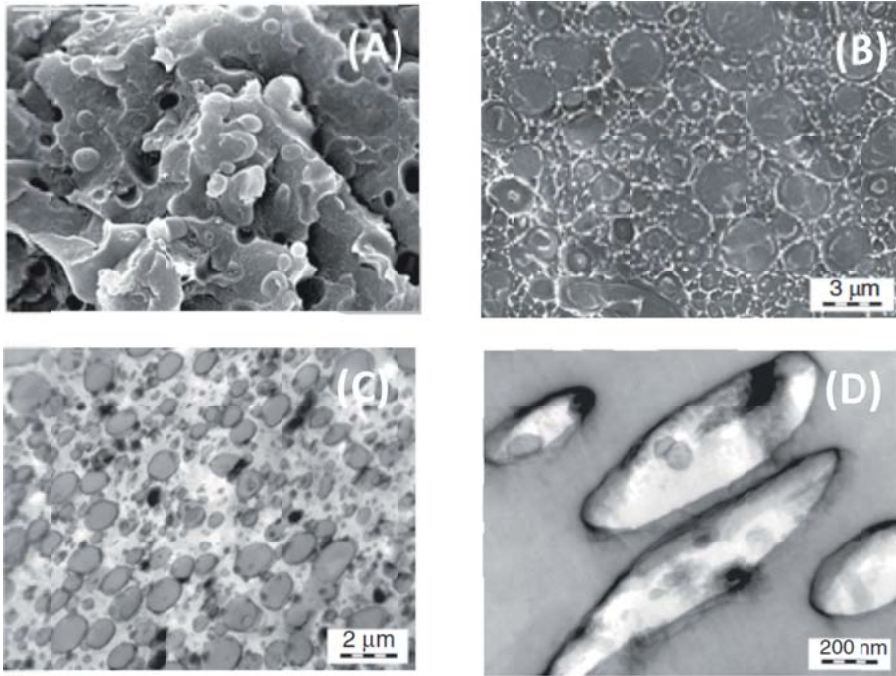


Figura 7 - Analisi di microscopia elettronica: SEM della frattura di (A) PS/HDPE 40/60; (B) PS/HDPE/SEBS 40/60/7 TEM di sezioni ultrasottili (trattate con RuO_4) di (C) PS/HDPE 40/60, (D) PS/HDPE/SEBS 40/60/7 a ingrandimenti maggiori (Figura estratta ed elaborata dal Rif. 11)

La vulcanizzazione dinamica (per effetto di un agente reticolante quale un perossido o zolfo, utilizzato spesso insieme a un monomero bifunzionale) è un processo di reticolazione selettiva della fase dispersa (un elastomero) in una matrice termoplastica (generalmente un polimero semicristallino). Durante tale processo la viscosità della fase dispersa aumenta fino all'ottenimento di una fase dispersa molto piccola attraverso il breaking della fase elastomerica vulcanizzata co-continua (Figura 8).

La preparazione di questo tipo di miscela è legata alla possibilità di ottenere materiali con elevate prestazioni meccaniche (elongazione a rottura e ritorno elastico) dovute alla capacità delle particelle reticolate di orientarsi lungo la direzione di elongazione, mentre le funzionalità reattive ancorate alle due fasi agiscono come un ponte polimerico tra esse. Le analisi SEM e TEM vengono impiegate con successo nella correlazione delle caratteristiche di stress-strain dei materiali e dei meccanismi che le generano. La visualizzazione dei "ponti" elastomerici tra la fase dispersa e la matrice così come l'evidente capacità di deformazione lungo la componente di stiro delle particelle reticolate, chiarisce sicuramente e rafforza le ipotesi meccanicistiche teorizzate a seguito delle analisi delle proprietà meccaniche (Figura 8c).

Recentemente cariche inorganiche nanostrutturate, con diversi rapporti di aspetto, sono state addizionate a miscele polimeriche di polimeri immiscibili con l'intento di "guidare", attraverso il network di nanoparticelle e la loro preferenziale distribuzione nell'una o nell'altra fase, la morfologia e le proprietà di interfaccia delle miscele stesse.

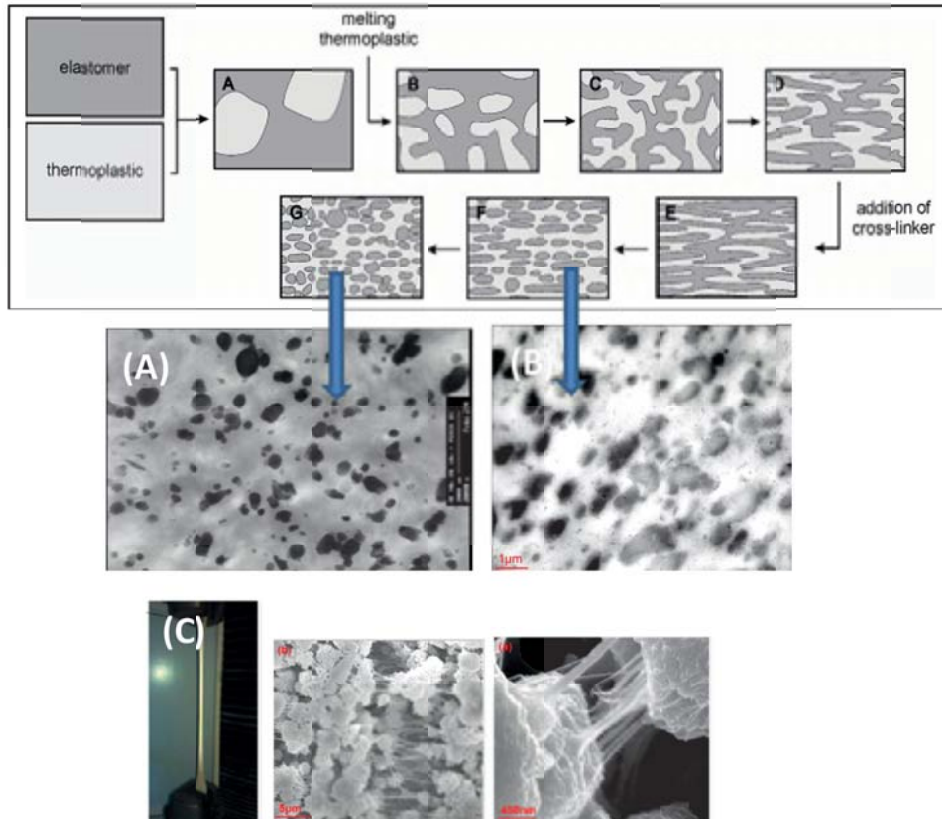


Figura 8 - Rappresentazione schematica dello sviluppo della morfologia in un TPV [12] e (A) analisi TEM di una miscela LDPE/polibutadiene (PB) 90/10 ottenuta mediante vulcanizzazione dinamica con perossido[13]; (B) analisi TEM di una miscela PP/etilene-propilene-diene (EPDM)/Zn dimetacrilato (ZDMA) ottenuta mediante vulcanizzazione dinamica con perossido[14]; (C) Analisi SEM a diversi ingrandimenti del campione sottoposto a una prova di trazione

Nanoparticelle di silice (idrofila e organicamente modificata) sono state inglobate, ad esempio, in miscele PP/PS 70/30 [15]. L'aggiunta del 3% in peso di entrambe le cariche inorganiche si mostra efficace nel ridurre le dimensioni della fase dispersa polistirenica (da $3,70 \mu\text{m}$ a $0,85 \mu\text{m}$ con la silice idrofilica e $1,25 \mu\text{m}$ con la silice organofila). L'analisi TEM ha però rivelato una diversa distribuzione della carica tra le fasi, che incide significativamente sulla morfologia finale (Figura 9).

Mentre la silice idrofila è inglobata nel bulk della fase dispersa più polare (PS), la carica idrofobica risulta confinata principalmente all'interfaccia. In entrambi i casi, l'interfaccia "PS/PP" si modifica in "PS/Silice/PP", avente uno spessore di circa 100 nm con entrambe le silici, ma con caratteristiche strutturali ed effetti diversi: con la silice idrofila si ha una riduzione della tensione interfaciale (misurata attraverso parametri reologici), mentre con

la silice organofila lo stesso meccanismo non è stato provato e gli autori ipotizzano che durante il processing il fenomeno di coalescenza sia fisicamente impedito dalla shell di carica all'interfaccia PS/PP.

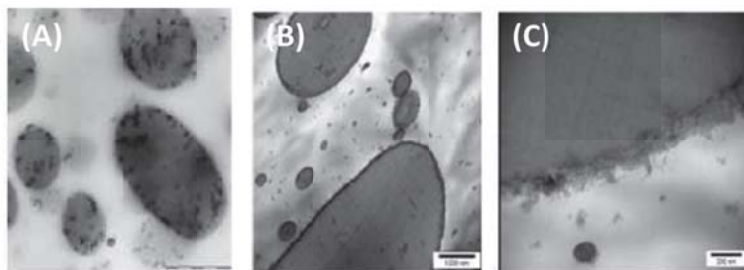


Figura 9 - Analisi TEM delle miscele PP/PS 70/30 a seguito dell'aggiunta di (A) silice idrofila, (B) e (C) silice organofila (a due diversi ingrandimenti per evidenziare l'interfaccia). Foto estratte da rif. 15

L'additivazione di nanocariche lamellari, come ad esempio le montmorilloniti (MMT, eventualmente organofile), è una metodologia di recente sviluppo e indagine per modificare le caratteristiche di interfaccia di miscele di polimeri immiscibili quali, ad esempio, PE e poliammidi (PA). Anche in questo caso si osserva una riduzione delle dimensioni della fase dispersa (indipendentemente dalla composizione), ma una dispersione/interazione della MMT all'interfaccia diversa in funzione del suo contenuto e del rapporto tra i polimeri (Figura 10) [16].

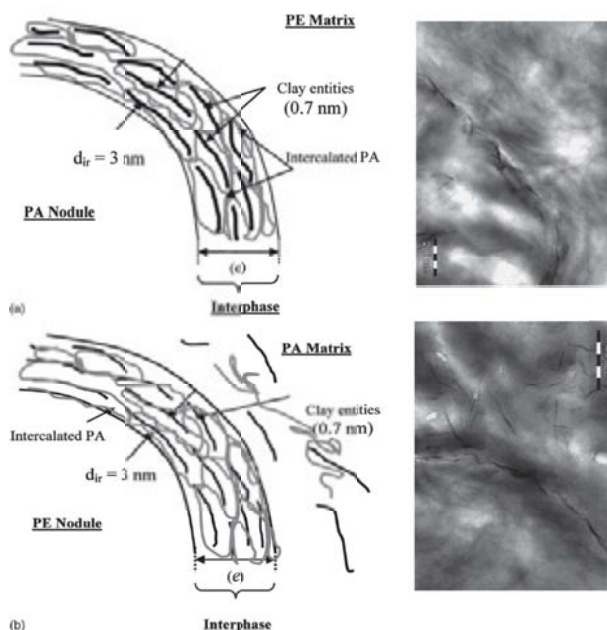


Figura 10 - Descrizione schematica dell'interfaccia tra PE e PA per miscele 80/20 e loro analisi TEM. Grafico e TEM estratte dal rif. 16

La MMT è prevalentemente localizzata all'interfaccia tra i due polimeri, ma nelle miscele a matrice PA, all'aumentare del contenuto di MMT, si nota dispersa e distribuita anche nella matrice. Misure reologiche suggeriscono anche in questo caso una generale diminuzione della tensione interfacciale, ma il meccanismo proposto è diverso in funzione della composizione della miscela. Se PA è la fase dispersa, la MMT è localizzata all'interfaccia senza che si abbia variazione delle proprietà di bulk dei due polimeri; pertanto la riduzione delle dimensioni della fase dispersa è il risultato dell'inibizione del processo di coalescenza dovuto alle repulsioni steriche delle catene di PA intercalate tra le lamelle nella zona di interfaccia. Nel caso in cui la fase dispersa sia costituita da PE, si è osservato che la MMT non è localizzata solo all'interfaccia, ma si disperde parzialmente anche nella matrice PA (presumibilmente per maggiore affinità chimica). In questo caso al meccanismo proposto si aggiunge l'effetto dell'aumento della viscosità della matrice che favorisce il processo di rottura (breaking) delle particelle di PE.

3. Compositi e nanocompositi polimerici

Viene definito composito un materiale eterogeneo costituito da due o più fasi separate, dotate di proprietà chimico-fisiche differenti, e da un'interfaccia netta di spessore nullo. Si distinguono pertanto una matrice, cioè la fase disperdente, che nel caso dei compositi polimerici è un polimero termoplastico o termoindurente, e una o più cariche che hanno lo scopo di migliorare le proprietà della matrice e/o di conferirne di nuove.

Nei compositi polimerici convenzionali le dimensioni della carica dispersa sono in scala micrometrica e i quantitativi aggiunti alla matrice sono generalmente piuttosto elevati (maggiori del 20% in peso) causando quindi effetti indesiderati quali l'aumento di densità e la diminuzione della processabilità, così come alterazioni della resistenza all'urto e dell'aspetto superficiale del polimero. Per questi motivi, nell'ultimo decennio l'attenzione del mondo industriale e della ricerca si è spostata verso lo sviluppo di nanocompositi polimerici in cui la fase dispersa è costituita da particelle con almeno una delle tre dimensioni in scala nanometrica e per i quali è possibile prevedere un notevole incremento delle proprietà meccaniche, termiche, di barriera, etc. per aggiunta alla matrice di piccoli quantitativi di carica (generalmente inferiore al 5% in peso) [17].

Le nanocariche, di natura inorganica, organica, ibrida o metallica, di origine naturale o sintetica, possono essere isodimensionali (0D) come le nanosfere e i nanocluster (le tre dimensioni sono tutte dell'ordine dei nanometri), monodimensionali (1D) come i nanotubi e le nanofibre (una sola dimensione non è in scala nanometrica) e bidimensionali (2D) come i solidi cristallini di tipo lamellare (due dimensioni non sono in scala nanometrica). L'estesa superficie delle nanocariche, se efficacemente sfruttata, promuove una vasta area di interazione polimero/carica (effetto interfacciale) che unita alle proprietà delle nanoparticelle, alla morfologia e alla topologia del sistema (effetto strutturale) contribuisce all'incremento delle proprietà meccaniche e termiche così come alla comparsa di peculiari proprietà ottiche, magnetiche, elettriche, etc. in funzione della natura della nanocarica. Le proprietà dell'interfaccia giocano quindi un ruolo determinante sulle proprietà strutturali e funzionali di questi materiali, considerato che in un nanocomposito ideale circa il 50% del volume dell'intero materiale è costituito da interfaccia. Per questo motivo, a parità di composizione, compositi con diverso grado di dispersione delle nanocariche mostrano proprietà completamente diverse.

Le caratteristiche morfologiche dei compositi e dei nanocompositi vengono generalmente investigate mediante SEM e TEM in combinazione con altre tecniche, come ad esempio la diffrazione ai raggi X. La TEM è una tecnica che ci permette di raccogliere immagini di una sezione ultrasottile del campione rappresentativa del bulk che viene attraversata da elettroni, mentre la SEM raccoglie gli elettroni secondari che rimbalzano sul campione (generalmente su una superficie ottenuta per frattura criogenica) e ne disegna un calco a tutto tondo. Applicata ai materiali compositi, la TEM permette di mappare la morfologia del campione per contrasto di colore tra le diverse fasi. Con la SEM, invece, oltre a osservare la morfologia della frattura, possono essere ricavate informazioni sulle forze di adesione tra le fasi.

Il presente paragrafo non può essere esaustivo di tutti gli aspetti che legano i compositi e i nanocompositi alla loro caratterizzazione morfologica mediante SEM e TEM. Si intende pertanto proporre di seguito esempi che si riferiscono principalmente a materiali nanocompositi e che evidenziano come queste tecniche di analisi siano efficaci nello stabilire aspetti morfologici quali la distribuzione/dispersione delle nanocariche e l'adesione tra le cariche e la matrice, e come possano essere selezionate o combinate per ottimizzare l'informazione.

Come precedentemente evidenziato, per beneficiare di tutti i vantaggi dei nanocompositi è necessario che la nanocarica venga ben dispersa e ben distribuita [18]. Per buona dispersione delle cariche si intende la distruzione degli agglomerati di carica fino all'ottenimento di situazioni ideali in cui le singole particelle primarie o le singole lamelle o i singoli nanotubi sono distribuiti isotropicamente all'interno della matrice (Figura 11). La distribuzione delle cariche descrive quindi l'omogeneità del campione, mentre la dispersione indica il livello di agglomerazione della carica. Oltre al caso ideale di buona dispersione e distribuzione (Figura 11d), si possono incontrare tutta una serie di situazioni intermedie caratterizzate, ad esempio, da buona distribuzione, ma cattiva dispersione (Figura 11b), cattiva distribuzione, ma buona dispersione (Figura 11c), così come nel caso peggiore cattiva distribuzione e cattiva dispersione (Figura 11a). Senza un'adeguata dispersione e distribuzione delle nanocariche, l'elevata area superficiale che è responsabile delle loro proprietà uniche non è disponibile e gli aggregati agiscono come difetti deteriorando le proprietà finali del composito [19].

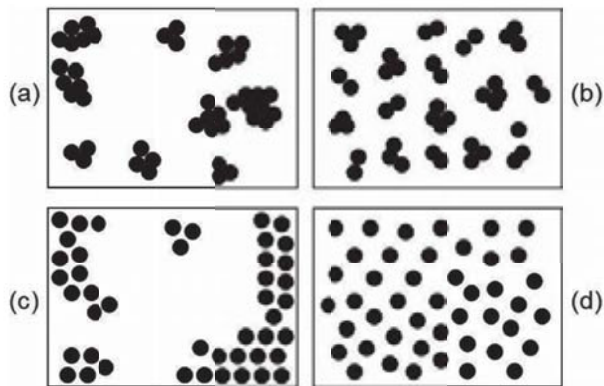


Figura 11- Concetto di dispersione e distribuzione delle cariche in un materiale composito: (a) cattiva distribuzione e dispersione, (b) buona distribuzione, ma cattiva dispersione, (c) cattiva distribuzione, ma buona dispersione, (d) buona dispersione e distribuzione della carica [19]

La TEM ben si presta a determinare la distribuzione/dispersione delle cariche nei nanocompositi vista l'elevata risoluzione di questa tecnica, che permette di visualizzare le nanocariche, e viene impiegata sia a scopo qualitativo che quantitativo. Per stabilire il grado di dispersione e distribuzione della carica e definire quindi la morfologia di un nanocomposito vengono generalmente acquisite immagini a diversi ingrandimenti. Ad esempio, le micrografie riportate in Figura 12 si riferiscono alla distribuzione e dispersione di una montmorillonite organofila in poliammide 6, poli(tereftalato di butile) e polipropilene [20]. Tutti i campioni sono stati preparati mediante miscelazione nel fuso e contengono lo stesso rapporto polimero/carica. Le differenze morfologiche che si osservano sono imputabili alla diversa interazione chimica tra le fasi che favorisce la dispersione/distribuzione della carica mediante l'instaurarsi di specifiche interazioni all'interfaccia. Per il nanocomposito a base di poliammide 6 (Figura 12a) si osserva una buona dispersione delle lamelle, che sono visibili individualmente, e una distribuzione omogenea ben apprezzabile dal confronto tra l'immagine acquisita a bassi ingrandimenti (a sinistra) e l'immagine acquisita ad alti ingrandimenti (a destra). Nel caso di utilizzo di poli(tereftalato di butile) come matrice, si osserva la presenza di tattoidi costituiti da 8/10 lamelle (Figura 12b) ed è possibile calcolare la distanza interlamellare che risulta superiore a quella della montmorillonite di partenza, suggerendo, pertanto, la formazione di un nanocomposito di tipo intercalato.

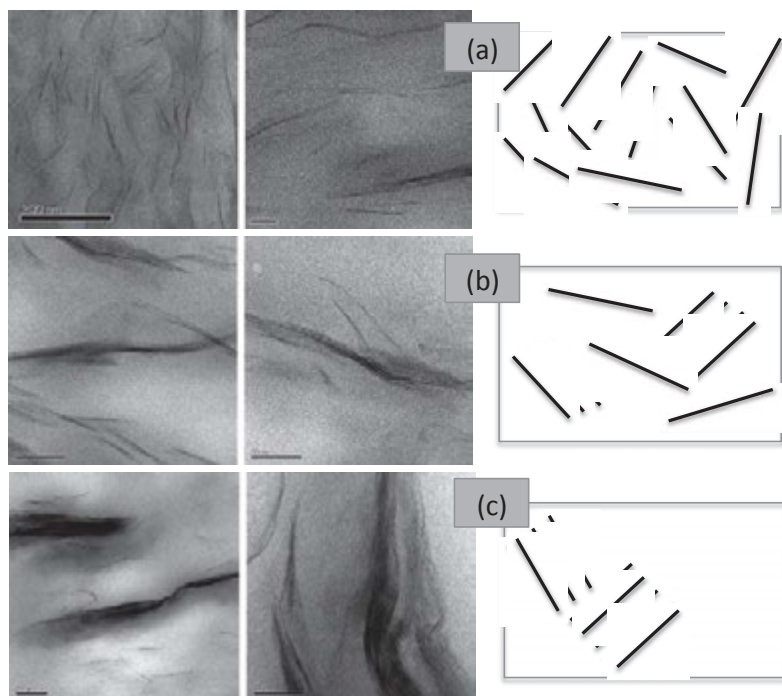


Figura 12 - Micrografie TEM di nanocompositi con montmorillonite organofila (5 wt%) a diversa matrice: poliammide 6 (a), poli(tereftalato di butile) (b), polipropilene/polipropilene funzionalizzato con anidride maleica (c). Figura elaborata da Rif. 20

Nel caso del composito polipropilene/montmorillonite, sebbene sia aggiunto anche polipropilene funzionalizzato con anidride maleica come compatibilizzante, a causa della scarsa compatibilità tra le due fasi si osservano tattoidi molto grandi e rare lamelle singole con una distribuzione nel complesso scarsamente omogenea (Figura 12c).

Mentre la TEM convenzionale permette di ottenere immagini 2D che rappresentano proiezioni di un campione 3D con un dato spessore, la tomografia TEM (TEMT) genera immagini 3D con una risoluzione in scala nanometrica. Con questa tecnica, ad esempio, è stata quantificata in maniera molto puntuale la dispersione di nanoparticelle sferiche di silice con aggarrate catene di polistirene (PS) di diversa lunghezza e disperse in una matrice di PS [21]. Lo studio è stato condotto al variare del rapporto tra la lunghezza delle catene innestate sulle nanoparticelle e la lunghezza delle catene polimeriche della matrice (parametro R). Attraverso una simulazione della dispersione, realizzata considerando due diverse popolazioni di nanoparticelle isolate o aggregate, è stata ottenuta una riproduzione 3D che, correlata con le immagini TEM e TEMT sperimentali, indica che all'aumentare di R la microstruttura del composito evolve da una morfologia aggregata verso una morfologia a dispersione omogenea nelle tre dimensioni (Figura 13).

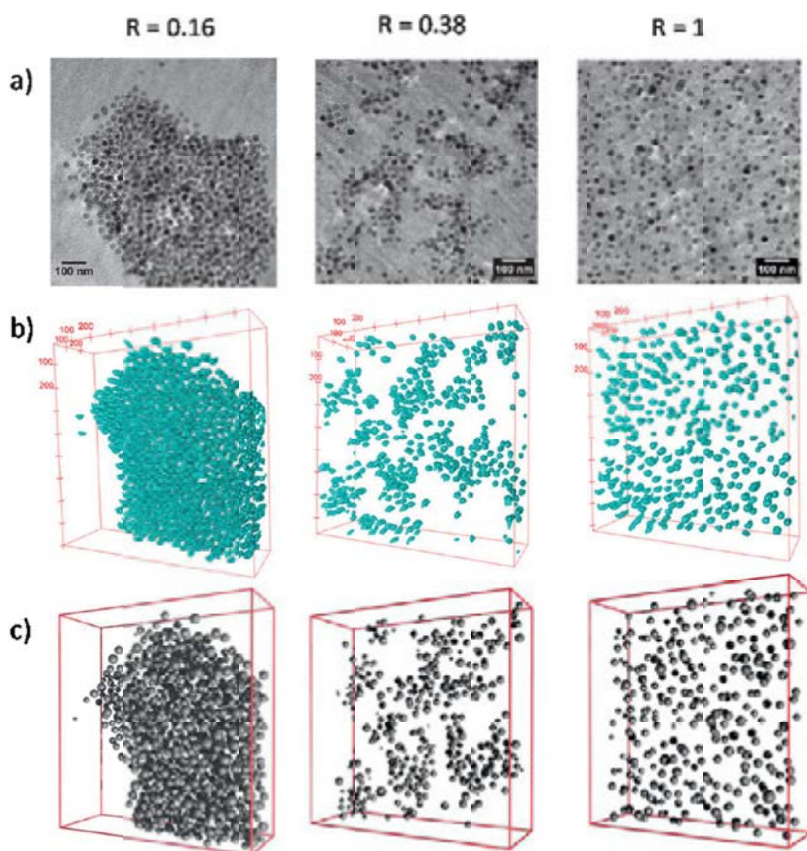


Figura 13 - Immagini TEM (a), TEMT (b), simulazione 3D (c) di nanocompositi PS/nanoparticelle di silice con aggarrato PS al variare del rapporto tra la lunghezza delle catene innestate e la lunghezza delle catene della matrice (R) [21]

Un altro esempio interessante di utilizzo della TEM per la determinazione della dispersione e distribuzione della carica e per la razionalizzazione delle proprietà elettriche del materiale riguarda la caratterizzazione di nanocompositi polimerici con grafene. Il grafene, ottenuto a partire dalla comune grafite, grazie alla sua particolare simmetria e alla sua bidimensionalità presenta proprietà chimico-fisiche straordinarie come alta conducibilità elettrica e termica, elasticità e resistenza meccanica, estrema leggerezza, etc., e pertanto è stato molto studiato negli ultimi anni come filler per ottenere materiali avanzati e prodotti più performanti. Tuttavia, nanocompositi con grafene a matrice apolare, come nel caso delle poliolefine, sono di difficile realizzazione poichè le interazioni tra la carica e la matrice sono scarse. L'impiego di polietilene funzionalizzato e un'adeguata metodologia preparativa permettono però di ottenere buone dispersioni rispetto alla miscelazione con polietilene tal quale. A questo proposito, la Figura 14 riporta un confronto tra le micrografie TEM di compositi preparati partendo da due diversi tipi di polietilene (LLDPE e un copolimero etilene/1-ottene) utilizzati tal quali o funzionalizzati in un caso con gruppi amminici (LLDPE-NH₂) e nell'altro con gruppi anidrido-succinici [22]. L'utilizzo dei polimeri tal quali comporta la formazione di aggregati di grafene ben separati e localizzati, mentre impiegando come matrici i polimeri funzionalizzati, la presenza dei gruppi funzionali favorisce la delaminazione con dispersione dei singoli strati del grafene e ottenimento di una buona distribuzione. Dal punto di vista delle proprietà, gli autori di questo lavoro hanno osservato che i campioni con una peggiore dispersione e distribuzione del grafene mostravano le migliori proprietà di conducibilità elettrica. Il fenomeno è stato razionalizzato grazie alla TEM correlando la morfologia alla proprietà. Infatti, nel caso di formazione di aggregati dovuti all'incompatibilità tra le fasi, a parità di quantitativo di grafene introdotto, la segregazione determina un incremento della conducibilità elettrica con raggiungimento della soglia di percolazione per bassi quantitativi di carica dovuta alla formazione di una morfologia co-continua tra fasi ricche di grafene (interconnesse) e fasi povere, come schematizzato in Figura 14.

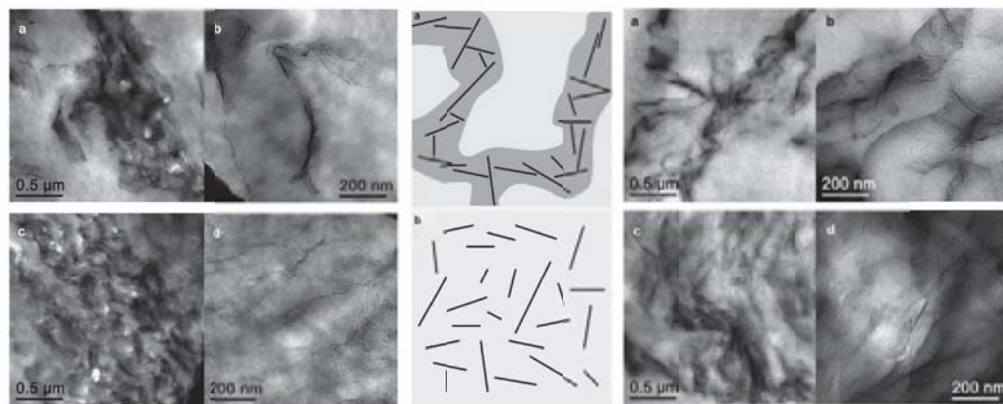


Figura 14 - A sinistra: micrografie TEM di compositi a matrice LLDPE (a, b) e LLDPE-NH₂ (c, d). A destra: micrografie TEM di compositi a matrice copolimero etilene/1-ottene tal quale (a, b) e funzionalizzato con anidride maleica (c, d). Tutti i compositi sono stati preparati per miscelazione in soluzione e contengono 1 wt% di grafene. Figura elaborata da Rif. 22

In analogia all'esempio sopra riportato, la microscopia TEM si è dimostrata un valido strumento per verificare come la variazione di morfologia di un nanocomposito polimerico

di tipo conduttivo, a matrice policarbonato (PC) e contenente nanotubi di carbonio (CNT) allo 0,6 wt% come fase dispersa, possa variare le proprietà elettriche se sottoposto ad annealing [23, 24]. Le immagini TEM del nanocomposito prima e dopo trattamento termico a 300°C (Figura 15) evidenziano come varia lo stato di dispersione e distribuzione dei CNT e come l'annealing favorisca l'aggregazione della carica che a sua volta causa l'aumento della conducibilità elettrica del campione. In sostanza, l'annealing termico è utilizzato come metodo per promuovere la formazione di network conduttivi in compositi polimerici che contengono CNT. Il network conduttivo può essere distrutto dal passaggio del campione in estrusore o in un reometro a causa delle forze di taglio a cui viene sottoposto, ma con annealing termico la struttura percolativa può essere recuperata.

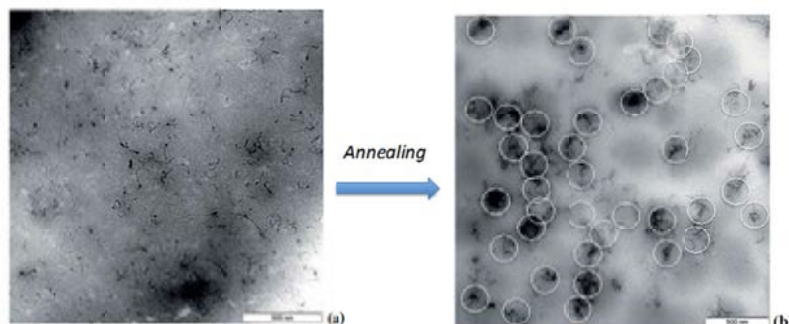


Figura 15 - Micrografie TEM di un composito PC/CNT (0,6 wt%) prima (a) e dopo annealing a 300°C (b).
Figura elaborata da Rif. 24

Rimanendo nell'ambito dei nanocompositi polimerici conduttivi si è dimostrato che anche con la SEM è possibile osservare la dispersione e distribuzione della carica. Infatti, la SEM effettuata in modalità convenzionale, ovvero con acquisizione dell'immagine per contrasto topografico, cattura informazioni relative alla superficie del composito (5-50 nm di profondità), ma per compositi conduttivi si può lavorare in modalità "charge contrast imaging" o "voltage contrast imaging" e in questo modo è possibile anche con il SEM visualizzare CNT, grafene o carbon black [23,25]. In particolare, la risoluzione delle immagini può essere opportunamente modulata variando il voltaggio in funzione della composizione come si osserva dalla Figura 16 la quale mostra immagini SEM acquisite al variare del voltaggio per compositi a matrice epossidica con CNT aggiunti in diversa concentrazione.

Una variante della TEM quale la HAADF-STEM permette, invece, una quantificazione dell'immagine che esalta le caratteristiche morfologiche del network conduttivo in questi materiali. L'immagine HAADF-STEM riportata in Figura 17 per un composito polimerico in cui è disperso carbon black mostra aggregati di particelle e particelle singole [23]. Questa tecnica presenta dei vantaggi rispetto alla TEM perché nel caso di particelle conduttive si crea un eccellente contrasto tra i componenti e si registrano immagini a risoluzione elevata.

Al fine di sviluppare materiali con nuove ed elevate prestazioni, oltre a ottimizzare la dispersione delle cariche/nanocariche nella matrice polimerica attraverso la selezione di opportuni metodi preparativi e la realizzazione di specifiche interazioni all'interfaccia, è

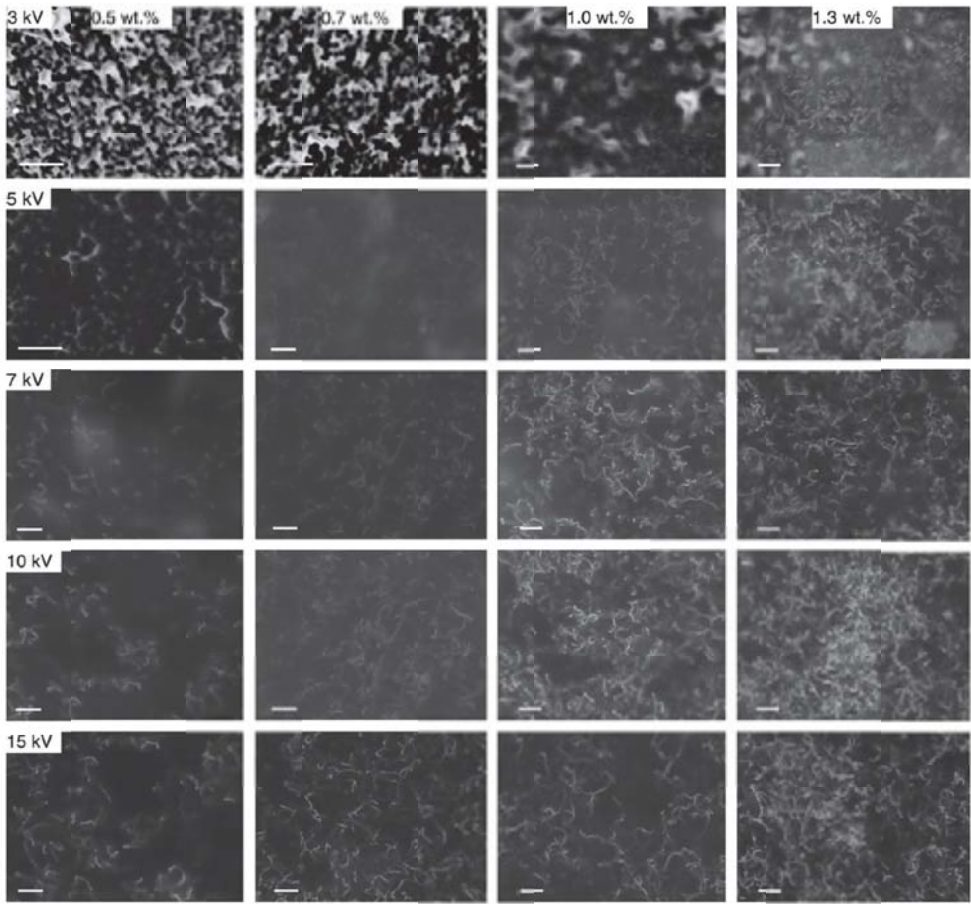


Figura 16 - Immagini SEM di compositi a matrice epossidica con CNT aggiunti in diversa percentuale (da 0,5 a 1,3 wt%). Le immagini sono state acquisite in modalità “voltage contrast imaging” applicando un diverso voltaggio (da 3 a 15 kV) [25]

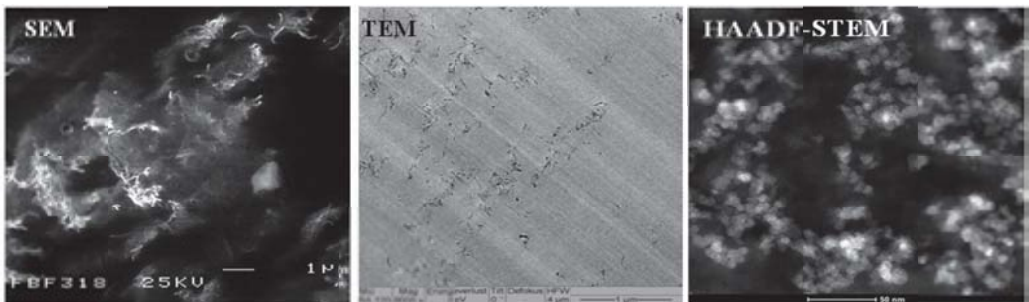


Figura 17- Da sinistra verso destra: esempio di micrografia SEM di un nanocomposito polipropilene/CNT; esempio di micrografia TEM di un nanocomposito PC/CNT; esempio di micrografia HAADF-STEM di un composito polimero/carbon black. Figura elaborata da Rif. 23

possibile anche modulare la distribuzione realizzando morfologie segregate utilizzando ad esempio come matrici dei copolimeri oppure delle miscele polimeriche. I copolimeri a blocchi, infatti, formano per “self assembly” morfologie ben precise e controllate che permettono di intrappolare le nanoparticelle in una fase piuttosto che nell’altra. In uno studio recente [26] è stato riportato un metodo che permette di distribuire e disperdere in maniera controllata CNT creando dei nanocompositi porosi di tipo segregato mediante preparazione di emulsioni ottenute sonicando una sospensione acquosa di CNT con una soluzione di policarbonato (PC) in cloroformio. I CNT nella fase acquosa agiscono da surfattanti del sistema realizzando emulsioni stabili che, una volta depositate e portate a secco, formano film porosi con una dispersione e distribuzione molto controllata dei CNT. La caratterizzazione SEM della superficie di frattura dei film ha mostrato che, aumentando il contenuto di CNT, ma mantenendo costante il rapporto volumetrico tra fase acquosa e fase organica, è possibile diminuire il diametro dei pori del nanocomposito (Figura 18) e questo effetto permette di raggiungere soglie di percolazione della conducibilità elettrica per quantitativi di CNT molto più bassi rispetto a quanto ottenuto per un nanocomposito PC/CNT convenzionale. Poichè i CNT sono intrappolati nelle microgocce dell’emulsione, la distribuzione finale dei CNT è data dalla forma e dimensione delle gocce che una volta seccate determinano la struttura porosa. Se la concentrazione delle gocce è sufficientemente elevata da costituire un network, si formerà un network conduttivo.

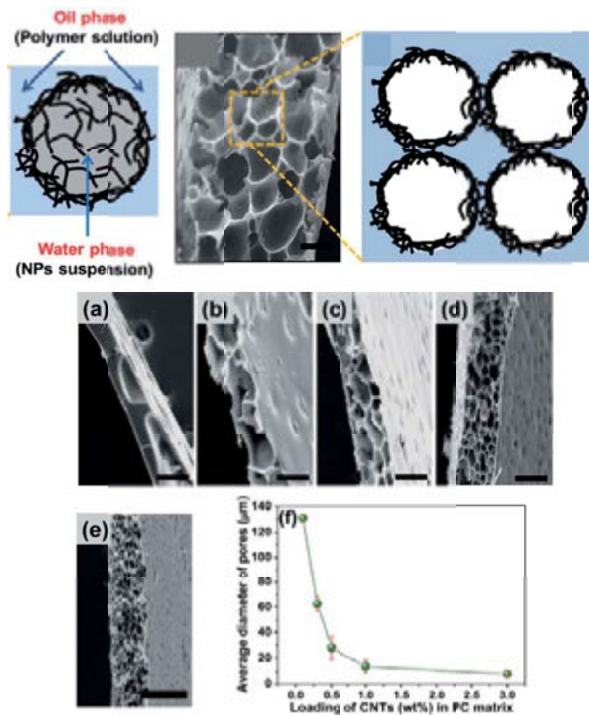


Figura 18 - In alto: struttura dell’emulsione di PC in cloroformio e CNT in acqua, SEM della superficie di frattura del composito ottenuto per “solution casting” e schematizzazione della struttura con distribuzione dei CNT. In basso: immagini SEM della superficie di frattura dei compositi porosi PC/CNT al variare del quantitativo di CNT per un rapporto costante tra fase acquosa e fase organica (scala 50 micron). Figura elaborata da Rif. 26

La microscopia SEM permette di osservare anche altri aspetti relativi ai compositi conduttivi. Ad esempio, nel caso di nanocompositi a matrice epossidica con grafene o CNT, la SEM si è rivelata un valido alleato per studiare l'adesione interfacciale carica/polimero e giustificare le proprietà eccezionali di questi materiali. L'elevato modulo di Young di compositi a matrice epossidica con grafene rispetto a compositi con CNT è stato associato all'elevata area di adesione e al rapporto di aspetto molto alto del grafene rispetto ai CNT [27]. Il grafene usato è stato esfoliato termicamente e presenta difetti e rugosità superficiali che rappresentano un punto di ancoraggio tra questo filler e una matrice polimerica aumentando l'adesione e l'interazione. Infatti, se si confrontano le immagini SEM relative a un composito polimetilmetacrilato (PMMA)/grafite espansa e quelle di un composito PMMA/grafene termicamente esfoliato, si può apprezzare il diverso grado di interazione tra le fasi e la qualità dell'interfaccia (Figura 19). Inoltre, nel caso del composito PMMA/grafene termicamente esfoliato le micrografie evidenziano la rugosità della superficie del grafene.

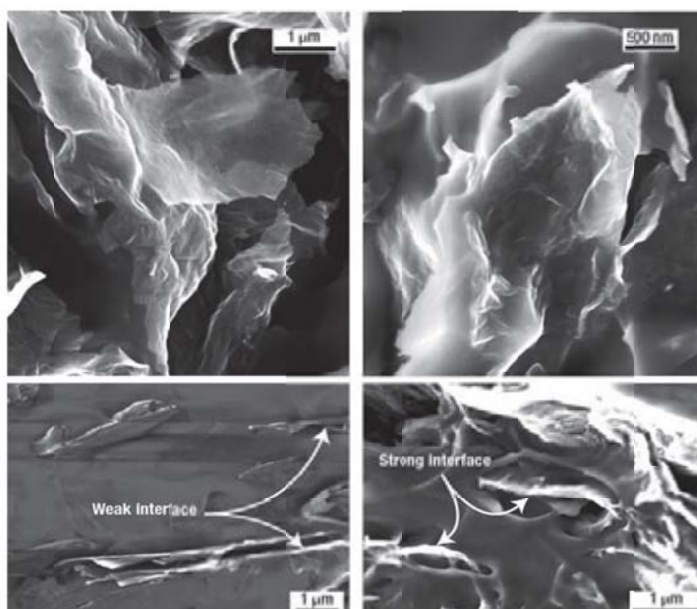


Figura 19 - In alto: immagini SEM di un composito PMMA/grafene termicamente esfoliato, superficie di frattura. In basso a sinistra: immagine SEM di un composito PMMA/grafite espansa. In basso a destra: immagine SEM di un composito PMMA/ grafene termicamente esfoliato [27]

Come ultimo esempio vorremmo evidenziare un'altra potenzialità della SEM. Se le immagini sono acquisite mediante raccolta degli elettroni retrodiffusi (backscattered electrons, BSE) le micrografie mostrano zone chiaro/scure in funzione del numero atomico degli elementi che le compongono. In questo modo è possibile osservare la dispersione/distribuzione di micro e nanoparticelle che contengono elementi metallici. Nel caso di compositi polistirene (PS)/BaTiO₃ preparati attraverso "High Energy Ball Milling" sono state raccolte immagini SEM BSE dei compositi con diverso contenuto di inorganico. Le immagini sia di polveri che di film pressofusi (Figura 20) evidenziano la buona dispersione e distribuzione delle microparticelle (zone luminose) in contrasto con la matrice

(zone scure). L'accoppiamento del microscopio con un rivelatore EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ha permesso inoltre di effettuare la microanalisi confermando la composizione elementare dei due diversi domini [28].

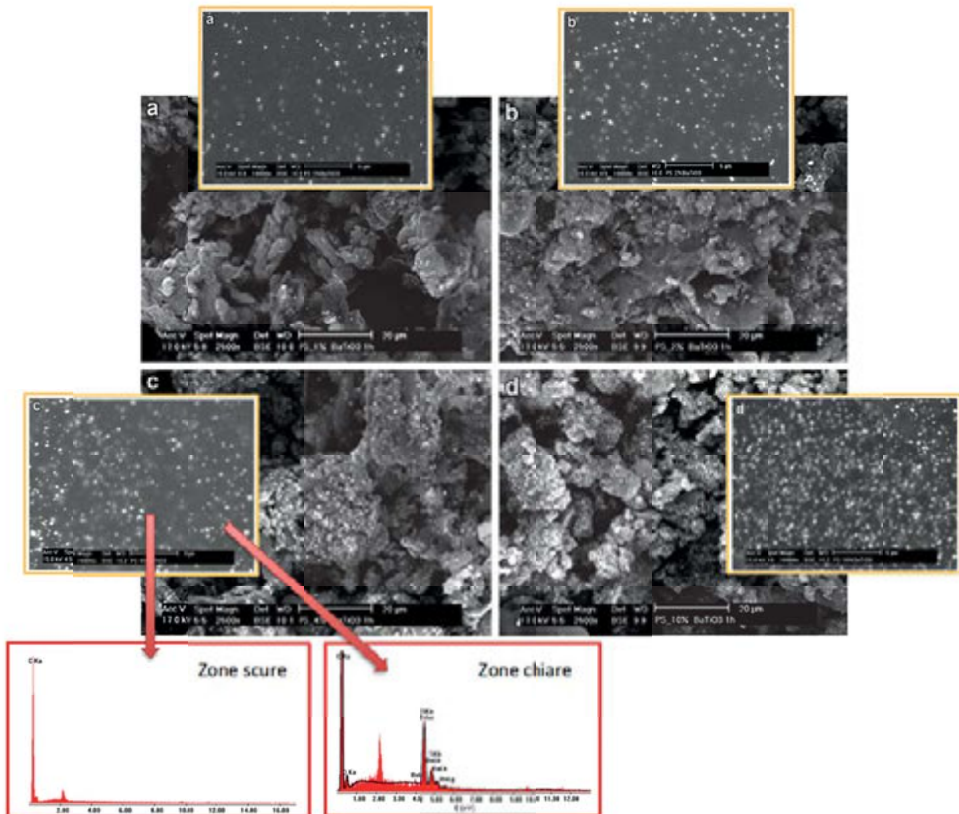


Figura 20 - Micrografie SEM BES di compositi PS/BaTiO₃ (polveri e film) a diverso contenuto di BaTiO₃ (a: 1%, b) 2%, c) 4%, d) 10%. Spettri EDS zone scure e chiare. Immagine elaborata da Rif. 28

Riferimenti bibliografici

1. Handbook of Green Materials: Processing technologies, properties and applications, K. Oksman, A.P. Mathew, A. Bismarck, O. Rojas, M. Sain Eds. World Scientific Publishing Company, New Jersey, USA (2014)
2. AA.VV., Atti delle giornate didattiche AIM su Materiali polimerici ibridi e nanostrutturati, Pacini Editore, Pisa (2007)
3. E. Passaglia, Metodi reattivi di compatibilizzazione, in leghe e Formulati Polimerici: miscelazione fisica e reattiva. XXVII Convegno-Scuola AIM 2-6 maggio Pacini Editore, Pisa (2006)
4. F. Picchioni, E. Casentini, E. Passaglia, G. Ruggeri, J. App. Polym. Sci. 88, 2698–2705 (2003)
5. E. Passaglia, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Picchioni, Polym. Adv. Technol. 9 (1998) 273-281
6. S. Mbarek, M. Jaziri, Y. Chalamet, C. Carrot, J. App. Polym. Sci. 117, 1683–1694, (2010)
7. A. Ajji, L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci. 36, 1574-1585 (1996)
8. C. Koning, M. van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, Prog. Polym. Sci. 23, 707-757 (1998)
9. A. Luciani, J. Jarrin, B. Dewimille, J. Phys. IV France 03, C7-1577-C7-1580 (1993)
10. U. Sundararaj, C.W. Macosko, Macromolecules 28, 2647-2657 (1995)
11. V. Rek, N. Vranjes, M. Slouf, I. Fortelny, Z. Jelcic, J. Elastom, Plast. 40, 237-251(2008)
12. M. Mondal, MTech DOB: 22.06.1985, Kolkata, India. Polypropylene and Natural Rubber based Thermoplastic Vulcanizates by Electron Induced Reactive Processing. Dissertation submitted to the Fakultät Maschinenwesen, Institut für Werkstoffwissenschaft, Technische Universität Dresden, Germany (1985)
13. E. Passaglia, S. Coiai, G. Giordani, E. Taburoni, L. Fambri, V. Pagani, M. Penco, Macromol. Mater. Eng. 289, 809–817 (2004)
14. Y.Chen, C.Xu, L.Cao, Y.Wang, L.Fang, J. Phys. Chem. B, 117, 7819–7825 (2013)
15. L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, P. Cassagnau, 19-Congres Francais de Mecanique; Marseille 28-28 Aout 2009 Abstract
16. J. Huitric, J. Ville, P. Médéric, M. Moan, T. Aubry, J. Rheol. 53, 1101-1119 (2009).
17. L.S. Schadler, Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites, in Nanocomposite Science and Technology P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun Eds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003)
18. P. Stagnaro, L. Conzatti, G. Dondero, Atti del XXVIII Convegno Scuola AIM su Materiali polimerici ibridi e nanostrutturati, Pacini Editore, Pisa (2007)
19. T. Andritsch, D. Fabiani, I. R. Vazquez, Electrical Insulation Magazine, IEEE 29, 21-28 (2013)
20. F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer, S. Nazare, R. Hull, A. Castrovinci, A. Fina, G. Camino, Eur. Polym. J. 44, 1642-1653 (2008)
21. F. Dalmas, N. Genevaz, M. Roth, J. Jestin, E. Leroy, Macromolecules 47, 2044-2051 (2014)

22. H. Kim, S. Kobayashi, M.A. AbdurRahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M.A. Hillmyer, A.A. Abdala, C. W. Macosko, *Polymer* 52, 1837-1846 (2011)
23. H. Deng, L. Lin, M.J.S. Zhang, M. Yang, Q. Fu, *Prog. Polym. Sci.* 39, 627-655 (2014)
24. I. Alig, T. Skipa, M. Engel, D. Lellinger, S. Pegel, P. Potschke, *Phys. Stat. Sol. B* 244, 4223-4226, (2007)
25. W. Li, S. T. Buschhorn, K. Schulte, W. Bauhofer, *Carbon* 49, 1955-1964 (2011)
26. B. Geng, Y. Wang, B. Li, W-H. Zhong, *RSC Adv.* 4, 51872-51877 (2014)
27. R. Verdejo, M. Mar Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, *J. Mater. Chem.* 21, 3301-3310(2011)
28. D. Olmos, J. M. Martinez-tarifa, G. Gonzalez-Gaitano, J. Gonzalez-Benito, *Polym. Test.* 31, 1121-1130 (2012)