Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”

Laurea triennale in Ottica e Optometria

Studio delle proprietà ottiche di nanocompositi a base di polietilene ad altissima massa molecolare e nanoparticelle di oro

Relatore:
Prof. Oreste Tarallo

Candidato:
Opera Luigi
Matricola : M44/000084

A.A. 2018/2019

Ai miei genitori, per i loro sacrifici.

Non basta guardare,occorre guardare con occhi che vogliono vedere,
che credono in quello che vedono.

Galileo Galilei

Indice

Introduzione 5

Capitolo 1
1.1 Spettro Visibile 6
1.2 Onda elettromagnetica 7
1.3 Polarizzazione 9
1.4 Polarizzatori 10
1.5 Filtri polarizzatori a base di polimeri 13
1.6 Legge di Malus 17

Capitolo 2
2.1 I Polimeri 20
2.1.1 Il Polietilene 22
2.2 Sviluppo storico e origine fisica delle proprietà ottiche di (NP) 24
2.3 Metodi di sintesi di nano particelle metalliche 26
2.4 Metodi di sintesi delle nano particelle d'oro 28
2.5 Caratteristiche delle nano particelle d'oro 30
2.6 Catalisi omogenea e eterogenea 31
2.7 Obiettivo del lavoro di tesi 33

Capitolo 3
3.1 Dicroismo e polarizzazione 34
3.2 Descrizione dell'esperimento 36
3.3 I laser 37
3.4 Spettrofotometro 39
3.5 Trasmittanza (T%) 42

Capitolo 4
4.1 Analisi campioni UHMPE non orientati senza AuNPs 45
4.2 Analisi campioni UHMPE orientati con AuNPs 58
4.3 Analisi campioni UHMPE orientati senza AuNPs 61
4.4 Analisi campioni UHMPE orientati con AuNPs 65

Conclusioni 73

Bibliografia 75

Ringraziamenti 76

Introduzione

L’obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo studio delle proprietà ottiche di film a base di polietilene ad altissima massa molecolare (UHMWPE) e di nanocompositi del UHMWPE con nanoparticelle di oro (AuNPs).

Nel primo capitolo viene discusso il fenomeno della polarizzazione della luce e vengono esaminati filtri polarizzatori a base di materiali polimerici attualmente utilizzati sul mercato.

Nel secondo capitolo vengono illustrate brevemente alcune caratteristiche chimico-fisiche dei materiali polimerici e dei nanocompositi che possono formare con nanoparticelle d’oro (AuNPs).

Nel terzo capitolo viene descritta la procedura sperimentale utilizzata per la caratterizzazione dei film.

Nel quarto capitolo sono discussi i risultati ottenuti e formulate le conclusioni del lavoro.

Capitolo 1

1.1 Spettro visibile

La luce che noi percepiamo è solo una piccola porzione dello spettro elettromagnetico. Tale regione, definita spettro visibile, comprende radiazioni con lunghezza d'onda compresa tra 400 e 700 nm (Figura 1.1).

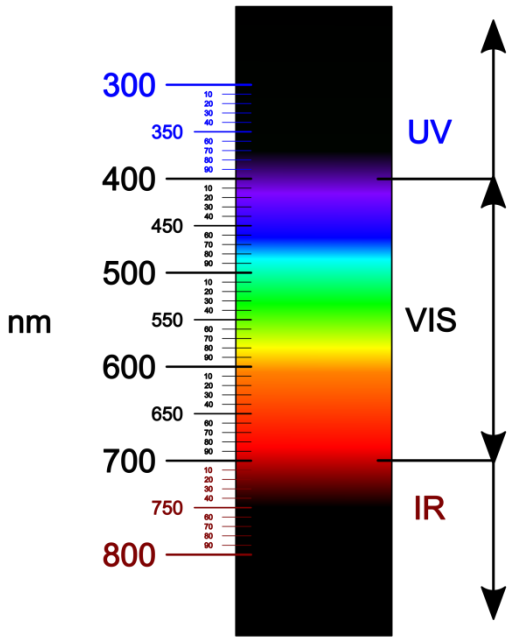


Figura 1.1: *Regione dello spettro visibile nello spettro elettromagnetico*

I primi studi sullo spettro visibile furono condotti da Isaac Newton nel saggio "La teoria dei colori" [1]. Newton fu il primo ad utilizzare il termine *spettro* (dal latino *spectrum*, con il significato di "immagine" o "apparizione").

Nel 1671 durante i suoi esperimenti di ottica, egli osservò che quando un raggio di luce colpiva la superficie di un prisma di vetro con un certo angolo, una parte del raggio veniva riflessa, mentre una parte attraversava il prisma e ne usciva scomposta in bande colorate (Figura 1.2). Newton ipotizzò che la luce fosse composta da

particelle di colori diversi e che ogni colore viaggiasse con una propria velocità: rosso (più veloce) e violetto (più lento).

Johan Von Goethe approfondì lo studio di Newton e propose una descrizione qualitativa del fenomeno [1]. Egli sosteneva che i colori non sono contenuti nel bianco, ma nascono dall'interazione della luce con il buio, cioè da "opposte polarità" [1]. Von Goethe dimostrò che non basta far passare la luce bianca attraverso un prisma per ottenere i colori, ma che questi diventano visibili lungo i bordi in una striscia o una macchia di colore nero sulla quale viene proiettato il raggio, così si ottengono due tipi di spettro:

- *Spettro luminoso:* quando il bianco della luce attraverso il prisma produce un raggio i cui i bordi si uniscono e formano il verde.
- *Spettro oscuro:* non tenuto in considerazione da Newton, che si osserva guardando attraverso il prisma una striscia nera, i cui bordi si uniscono e formano il porpora man mano che ci si allontana dalla parete.

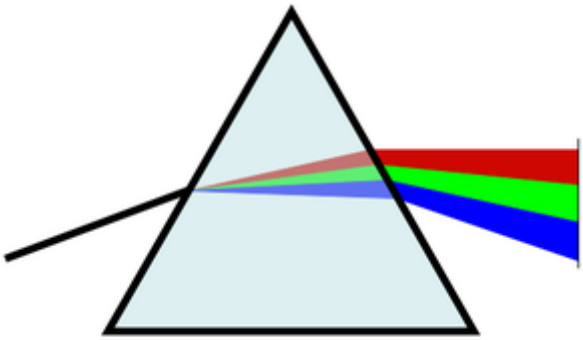


Figura 1.2: *Scomposizione dei colori con prisma di vetro*

1.2 Onde elettromagnetiche

L'onda elettromagnetica nel vuoto viaggia sempre alla medesima velocità. In presenza di altri mezzi, come ad esempio lenti, viaggia ad una velocità inferiore. Il rapporto tra le due velocità è detto indice di rifrazione del mezzo.

Tale indice dipende dalla frequenza dell'onda luminosa e, dal momento che la luce è composta da differenti radiazioni elettromagnetiche con diverse frequenze, essa verrà dispersa nel passaggio dal vuoto ad un altro mezzo.
Le radiazioni con lunghezza d'onda minori, e quindi con frequenza più elevata, sono gli ultravioletti, i raggi X e i raggi gamma; quelle con lunghezza d'onda maggiore, e quindi con frequenza più bassa, sono gli infrarossi, le microonde e le onde radio. Le lunghezze d'onda visibili occupano la cosiddetta "finestra ottica" (Figura 1.3).

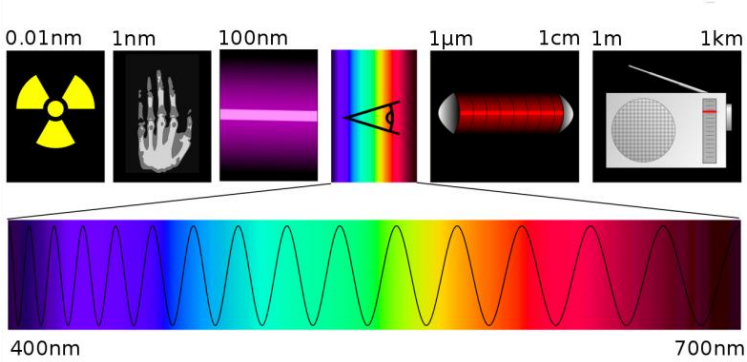


Figura 1.3: *Spettro elettromagnetico (dx infrarossi,microonde e onde radio, sx ultravioletti,raggi x e raggi gamma)*

La componente della luce emessa da una qualsiasi sorgente luminosa, come una lampadina, le stelle o il sole, viene diffusa sotto forma di onde elettromagnetiche.
Questa si compone di due elementi; $\vec{E}$ (vettore campo elettrico) e $\vec{B}$ (vettore campo magnetico) dove il primo è sempre perpendicolare al secondo. Pur mantenendo questa caratteristica, questi due elementi sono orientati a caso attorno alla direzione di propagazione dell'onda (Figura 1.4).

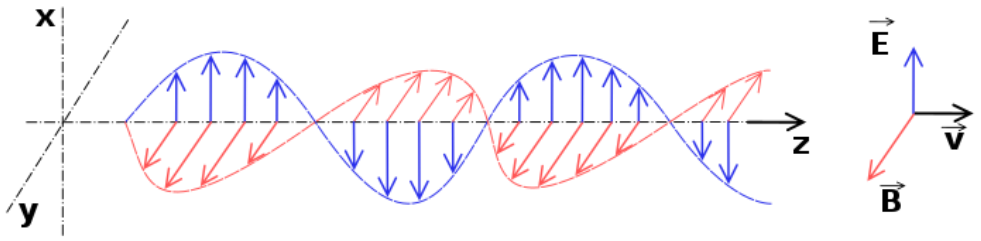


Figura 1.4: *Un'onda elettromagnetica:* $\vec{E}$ (Vettore campo elettrico), $\vec{B}$ (Vettore campo magnetico).

1.3 Polarizzazione

Per descrivere lo stato di polarizzazione si fa riferimento, per convenzione, solo al vettore campo elettrico $\vec{E}$.

Un'onda elettromagnetica si dice polarizzata quando il vettore campo elettrico $\vec{E}$, oscillando, mantiene la stessa direzione.

Gli stati di polarizzazione possono essere di tre tipi (Figura 1.5):

° *Rettilineo o lineare*. La direzione del vettore $\vec{E}$ è costante nel tempo. L'estremo del vettore campo elettrico, in un dato punto descrive nel tempo un segmento.

° *Circolare*. Si distingue tra polarizzazione circolare destrosa o sinistrosa a seconda che l'estremo del vettore $\vec{E}$, visto da un osservatore il verso in cui si propaga l'onda descrive nel tempo una circonferenza in senso orario o antiorario.

° *Ellittico*. Quando l'estremo del vettore $\vec{E}$, in un dato punto, descrive nel tempo un ellisse; anche in questo caso si distingue tra polarizzazione ellittica destrosa o sinistrosa a seconda che l'estremo del vettore $\vec{E}$, visto da un osservatore verso in cui si propaga l'onda descriva nel tempo una circonferenza in senso orario o antiorario.

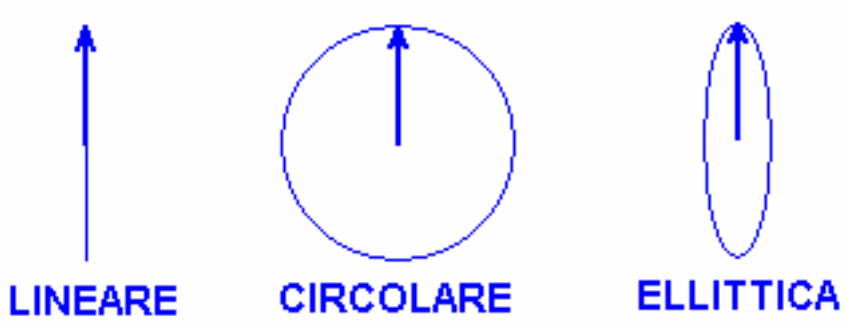


Figura 1.5: *Rappresentazione schematica di alcuni tipi di polarizzazione*

1.4 Polarizzatori

Un polarizzatore (detto anche filtro polarizzatore o lente polarizzata) è un tipo di dispositivo che permette di selezionare la luce non polarizzata in una determinata direzione. Questi dispositivi sono largamente utilizzati negli apparati ottici come reflex, telescopi, polaroid e occhiali da sole (Figura 1.6).

Figura 1.6: *Filtro polarizzatore utilizzato nelle macchine fotografiche*

La proprietà di questi particolari filtri polarizzatori sta nella loro capacità di bloccare le radiazioni elettromagnetiche a seconda della loro direzione di oscillazione. Se si considera una qualsiasi sorgente che genera radiazione luminosa e la si fa convergere su di un polarizzatore, noteremo che la luce emergente da questo avrà un' intensità

minore dovuta al fatto che una certa componente delle onde convergenti sul filtro saranno bloccate (Figura 1.7).

Prendendo in esame ad esempio un filtro polarizzatore lineare, questo potrà essere attraversato solo e soltanto da luce polarizzata linearmente nella direzione dell'asse di trasmissione del polarizzatore (Figura 1.7).

Figura 1.7: *Rappresentazione schematica della polarizzazione della luce tramite un filtro polarizzatore lineare.*

Strutturalmente, un filtro polarizzatore è costituito al suo interno da fibre conduttrici che sono tutte parallele tra loro e poste a una distanza paragonabile a quella della lunghezza d'onda della luce che si vuole polarizzare. Nel momento in cui la radiazione luminosa incide sul polarizzatore, la componente del campo elettrico $\vec{E}$, che è parallela alle fibre, viene assorbita dato che è in grado di muovere i portatori di carica presenti nelle fibre e compie lavoro su di essi lasciando passare solo la componente della luce che oscilla in modo perpendicolare alle fibre del campo elettrico $\vec{E}$. Si ottiene così un fascio di luce polarizzata (Figura 1.8).

Figura 1.8: *Principio di funzionamento di un filtro polarizzatore: la componente della radiazione luminosa (freccia gialla) caratterizzata da un piano di polarizzazione parallela alle molecole viene assorbita (figura a sinistra) mentre quella con piano perpendicolare alle molecole è in grado di attraversare il filtro (figura a destra).*

Fra le diverse applicazioni di tali filtri in apparati ottici, particolarmente interessante è il loro uso nel campo dell'ottica oftalmica cioè nella realizzazione di occhiali da sole. Questi hanno lo scopo di proteggere gli occhi di chi li indossa attenuando le componenti UV-A e UV-B della luce solare, divergere i raggi luminosi e schermare le immagini specchio che si verificano in determinate condizioni atmosferiche (quando la luce del sole riflette su superfici piane e lisce come il manto stradale bagnato): quando una radiazione elettromagnetica incide su di una superficie riflettente, infatti, oltre ad essere riflessa viene anche parzialmente polarizzata nella direzione parallela alla superficie.

Quindi tali lenti selezionano il passaggio della componente elettromagnetica della luce in una specifica direzione rispetto all'orientazione del vettore campo elettrico $\vec{E}$.

Questo processo conferisce alle lenti numerose proprietà e benefici per chi li utilizza (Figura 1.9):

° *Vista rilassata*. Le lenti polarizzate bloccano riverberi e abbagliamenti, grazie alla qualità ottica garantiscono una visione nitida e rilassata. Assicurano un miglior benessere visivo, in quanto tendono a non sforzarsi e ad affaticarsi.

° *Percezione corretta dei colori e contrasto.* Solo i raggi luminosi che aiutano la visione raggiungono l'occhio e migliorano la percezione dei diversi colori con un contrasto adeguato, senza più l'effetto sfumato o annebbiato.

Figura 1.9: *Differenza tra visione con lente non polarizzata e lente polarizzata*

Commercialmente esistono diversi tipi di filtri polarizzatori:

° *Filtri ad assorbimento.* Sono di solito fabbricati in vetro a cui sono stati aggiunti diversi componenti organici e inorganici. Questi componenti aggiuntivi conferiscono al materiale proprietà come l'assorbimento di specifiche lunghezze d'onda della luce trasmettendone altre.

° *Filtri dicroici.* Sono composti da un substrato generalmente di vetro con un alternanza di strati sottilissimi di diversi materiali con indici di rifrazione diversi. Questa composizione garantisce l'interazione delle lunghezze d'onda della luce andando a filtrarla e generando di conseguenza diversi colori.

° *Filtro UV.* Questo è di vetro ed è privo di colore. Ha il compito di bloccare i raggi ultravioletti che sono dannosi per la salute dell'occhio e nell'ambito fotografico alterano la nitidezza delle immagini.

1.5 Filtri polarizzatori a base di polimeri

Un esempio di filtro polarizzatore commerciale è un filtro Polaroid® (figura 1.10).

Figura 1.10: *Panorama osservato attraverso un filtro fotografico (polarizzatore).*

Film polarizzatori a base di polimeri sono stati sviluppati e commercializzati dalla azienda Polaroid® (Minnetonka, USA, oggi Polaroid Original®, Paesi Bassi) nel corso del secolo scorso sfruttando diverse tecnologie messe a punto principalmente da Edwin H.Land, fondatore dell'azienda stessa.

Il primo filtro di questa tipologia fu brevettato nel 1929 e chiamato *J-sheet*. Tali filtri polarizzatori venivano realizzati mediante un film polimerico trasparente di nitrocellulosa in cui erano dispersi microscopici cristalli aghiformi di herapatite, solfato di iodio chinino con formula $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2{\cdot}3SO_4{\cdot}2I_3{\cdot}6H_2O$, che presenta un comportamento dicroico in quanto esso è caratterizzato da una struttura in cui le molecole di iodio sono intrappolate in canali costituiti dal solfato di chinino e disposte parallelamente fra loro (figura 1.11 e 1.12). Durante il processo di fabbricazione dei filtri J-Sheet, i piccoli cristalli di herapatite venivano allineati mediante l'applicazione di un campo magnetico e bloccati in tale disposizione per immersione in una resina polimerica. In questa maniera, si era in grado di orientare parallelamente le molecole di iodio intrappolate nei canali ottenendo così un materiale dicroico capace di assorbire la luce polarizzata parallelamente alla

direzione dell'allineamento dei cristalli ma che lascia passare la luce perpendicolare ad essi.

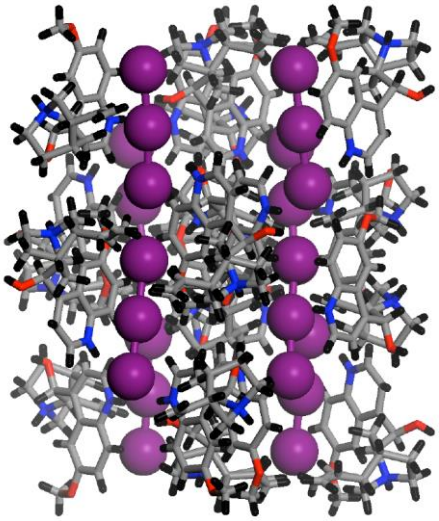


Figura 1.11: *Struttura cristallina dell'herapatite: impacchettamento lungo l'asse a; asse b verticale. Le molecole di iodio sono rappresentate mediante sfere viola. Solventi e contro ioni sono stati omessi per chiarezza.[2]*

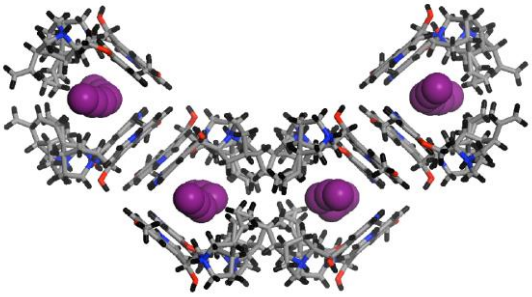
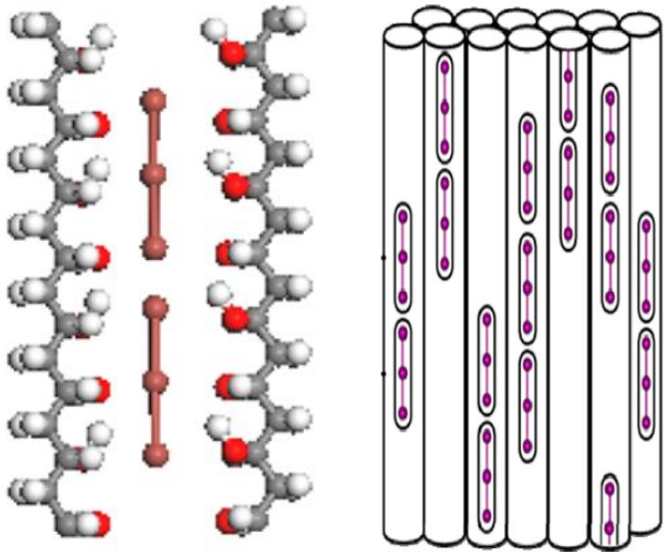


Figura 1.12: *Struttura cristallina dell'herapatite: impacchettamento lungo l'asse b; asse c verticale. Le molecole di iodio sono rappresentate mediante sfere viola. Solventi e contro ioni sono stati omessi per chiarezza.[3]*

Nel 1938, a causa delle difficoltà nel reperire il chinino poiché utilizzato come antimalarico per i soldati impegnati nella Seconda Guerra Mondiale, Land mise a

punto un nuovo materiale polarizzatore, l'*H-sheet*. L'*H-sheet* è basato su di un complesso molecolare a base di alcool polivinilico (PVA) e iodio. Anche in questo caso, lo stiro uniassiale del materiale orienta le catene di PVA e di conseguenza, le molecole di I_2 in esse disperse tutte lungo una certa direzione (figura 1.13). Come succede nello J-sheet, la luce polarizzata parallelamente alle catene di polimero e ai filari di molecole di iodio viene assorbita, mentre quella perpendicolare passa attraverso il materiale.



A B

Figura 1.13:*(A) Rappresentazione schematica della disposizione relativa delle catene di PVA (C in grigio, O in rosso, H in bianco) e delle molecole di iodio (in viola) nel complesso molecolare PVA-I_2 [4] che sta alla base dei filtri H-sheet sviluppati da Land. [2]. In (B) viene mostrata una possibile disposizione delle molecole di I_2 (in viola) nel cristallo quando le catene di PVA (omesse per chiarezza) sono orientate tutte nella stessa direzione mediante stiro uniassiale [4].*

Alla fine degli anni 40 del secolo scorso, per disidratazione del PVA, Land ottenne il cosiddetto *K-sheet*, un film polimerico costituito da catene di poliacetilene (figura 1.14) allineate mediante stiro uniassiale. Questo materiale polarizzante ha riscosso

grande successo commerciale in quanto le proprietà polarizzanti sono intrinseche nella matrice polimerica e non nella molecola dopante ed inoltre risulta essere particolarmente resistente all'umidità e al calore.

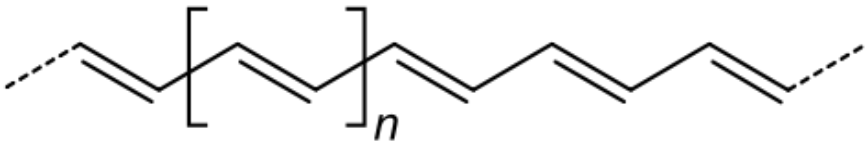


Figura 1.14: *Formula molecolare di una catena di poliacetilene, –$(C_2H_2)_n$–, il polimero di cui sono fatti i K-sheet Polaroid®.*

1.6 Legge di Malus

La legge di Malus fu formulata da Etienne Louis Malus (1775-1812), un giovane tenente colonnello francese, a valle di una serie di esperimenti con lo stato d'Islanda che egli condusse per concorrere al premio che nel 1808 *l'Accadèmie Royale des Sciences* aveva bandito sulla teoria matematica della doppia rifrazione. Era allora noto che la luce che attraversava uno di tali cristalli acquisisse delle proprietà particolari, che potevano essere rivelate con un secondo cristallo. Osservando attraverso uno di questi cristalli la luce solare riflessa da una finestra, Malus trovò che la doppia rifrazione non era sempre presente, ma che appariva e scompariva al ruotare del cristallo, analogamente all' esperimento condotto con due cristalli. All' inizio considerò che tale comportamento era dovuto ad un fenomeno atmosferico, ma poi costatò che si poteva avere lo stesso effetto con la luce di una candela riflessa da una superficie d'acqua intorno ad un angolo particolare di incidenza della verticale. Malus concluse che queste proprietà potevano essere acquisiste anche dalla semplice riflessione e nel gennaio del 1810 presentò la sua scoperta *all'Accadèmie* in una memoria dal titolo *Thèorie de la double rèfractionde la lumière dans les substances cristalli sèes,* che fu premiata. La legge di Malus che afferma che le intensità delle

due componenti in cui si divide un fascio di luce polarizzato linearmente sono in proporzione con il quadrato del coseno dell'angolo, tra la direzione di polarizzazione lineare originale a quella delle rispettive componenti. In particolare, se un fascio di luce già polarizzato linearmente attraversa un filtro polarizzatore l'intensità luminosa viene smorzata secondo la seguente legge:

$$I = I_0 cos^2\theta$$

dove I è l'intensità in uscita del filtro, I_0 è l'intensità in entrata, θ è l'angolo tra le due direzioni di polarizzazione in entrata e in uscita dal filtro. Di conseguenza se l'angolo $\theta = 90°$ la luce viene completamente riflessa, se $\theta = 0°$ attraversa totalmente il filtro (Figura 1.15).

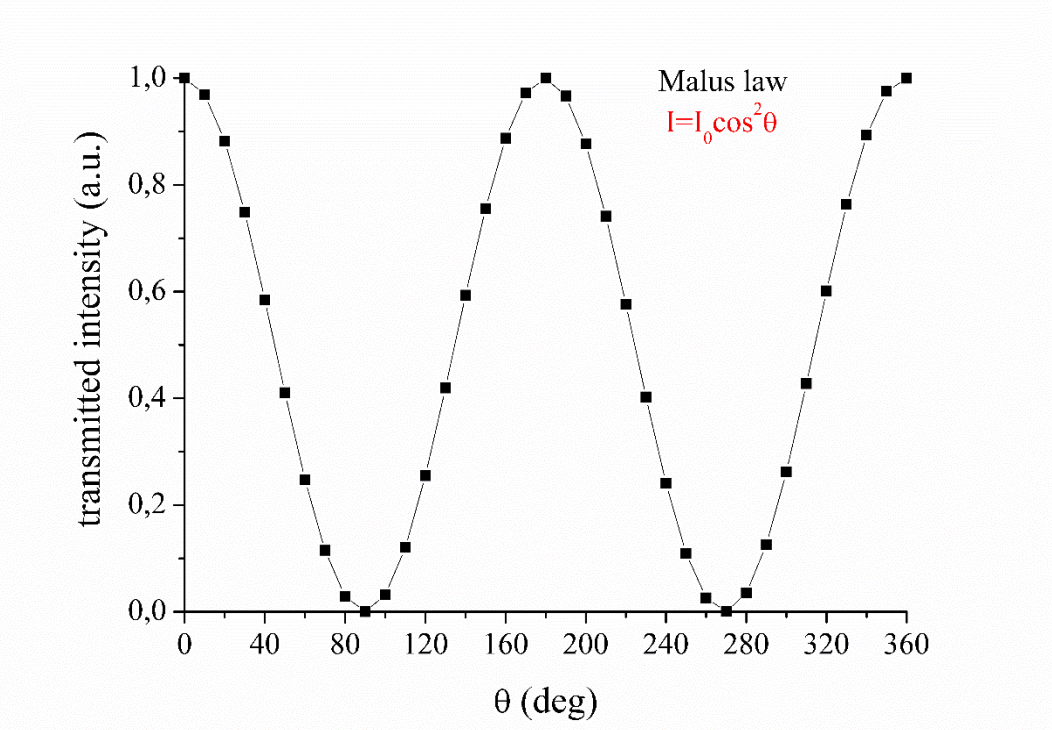


Figura 1.15: *Intensità della radiazione trasmessa attraverso due polarizzatori ideali secondo la legge di Malus in funzione dell'angolo θ.*

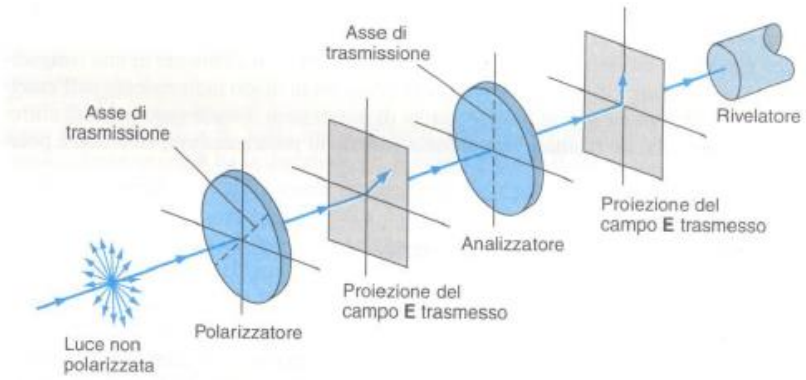


Figura 1.16: *Apparato per la verifica della legge di Malus: la luce polarizzata di intensità* I_0 *incide su un analizzatore A (un polarizzatore lineare) il cui asse forma un angolo* θ *con quello della luce. L'intensità della radiazione* I *al di là di A è data da:* $I = I_0 cos^2 \theta$.

Quanto illustrato è strettamente verificato nel caso di filtri polarizzatori ideali. Nel caso di polarizzazioni fisici reali, e quindi non ideali, anche quando i film polarizzanti sono incrociati a 90° viene trasmessa parte della radiazione. È utile quindi determinare i valori dell' angolo θ per cui è stata registrata l'intensità massima e minima della radiazione trasmessa e calcolare il grado di polarizzazione P secondo l'equazione:

$$P = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

dove I_{max} eI_{min} sono i valori massimo e minino rispettivamente della radiazione luminosa trasmessa.

Capitolo 2

2.1 I Polimeri

I polimeri sono una classe di sostanze organiche di grandissima importanza tecnologica. Le fibre tessili, le gomme, le materie plastiche e numerose sostanze organiche naturali, quali la cellulosa e le proteine, sono costituite da polimeri. La molecola di un polimero è formata dal concatenamento di decine di migliaia di unità chimiche, dette unità ripetitive, che si ottengono tipicamente da molecole organiche semplici e reattive dette monomeri (dal greco $\mu ονοσ$= unico e $\mu ερουσ$= parte). Per tale motivo la molecola di un polimero è detta anche macromolecola (dal greco $\mu αχρουσ$ = grande) e la chimica dei polimeri, chimica macromolecolare.

I nomi che vengono dati ai polimeri corrispondono molto spesso al nome della molecola organica da cui prendono origine, preceduta dal prefisso poli-. L'etilene CH_2=CH_2, è per esempio un monomero, che dà luogo all'unità ripetitiva -CH_2-CH_2-. Tale unità si dice bi-funzionale, perché dispone di due valenze libere. Il polietilene è un polimero cui si può assegnare la costituzione:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_x\text{-}R'$$

Dove x è dell'ordine di qualche migliaio ed R e R', agli estremi della molecola, sono due radicali monofunzionali, per esempio -C_2H_5 e H-.

La reazione di formazione di un polimero, a partire dal monomero, si dice reazione di polimerizzazione. Un polimero reale è formato da una miscela di molecole a lunghezza finita e diversa l'una dall'altra. I polimeri si distinguono, per quanto riguarda la loro struttura, in lineari e reticolati; per quanto riguarda la loro origine, in sintetici e naturali. Ai polimeri lineari corrispondono sia unità monomeriche bi-funzionali, ovvero molecole in grado di dare, a seguito della polimerizzazione due nuovi legami. Il polietilene, ad esempio, è un polimero sintetico lineare. I polimeri

reticolati sono costituiti da unità monomeriche almeno tri-funzionali o tetra-funzionali, cioè con tre o quattro valenze libere.

I polimeri possono essere o totalmente amorfi o parzialmente cristallini ma non possono mai essere completamente cristallini. I polimeri amorfi sono quelli incapaci di cristallizzare. È di interesse tecnologico l'osservazione che tutti i polimeri amorfi e le parti amorfe dei polimeri cristallini, hanno una temperatura di transizione vetrosa (T_g). Questa temperatura corrisponde al passaggio da uno stato in cui il polimero è plastico e flessibile (ad esempio, nel polivinilcloruro senza plastificanti, sopra gli 80 °C) ad uno stato in cui le macromolecole perdono la loro flessibilità dando luogo ad un prodotto rigido e fragile, che rassomiglia al vetro (Figura 2.1)

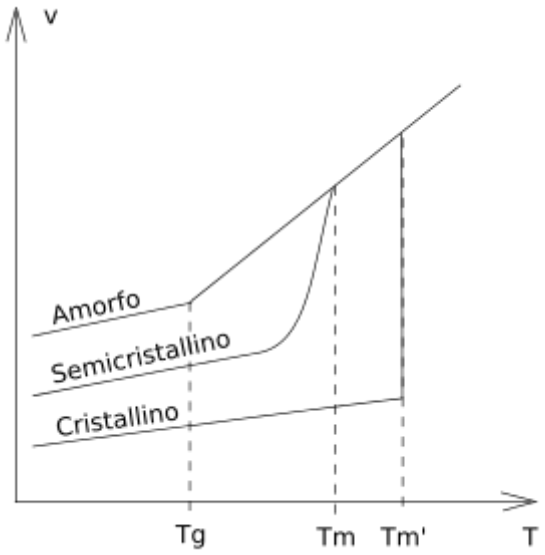


Figura 2.1: *Temperatura di transizione vetrosa*

2.1.1 Il polietilene

Il polietilene (PE) è il più semplice dei polimeri sintetici ed è la più comune fra le materie plastiche. Il polietilene appartiene alla famiglia delle poliolefine, è molto economico, facile da riciclare e non è nocivo per la salute. Pertanto è ampiamente utilizzato per l'imballaggio e confezionamento alimentare.

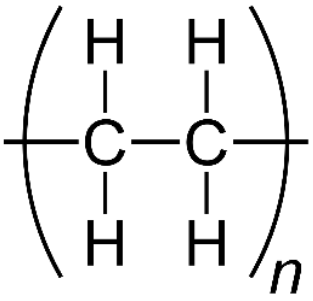


Figura 2.2: *Struttura polimerica polietilene ad alta densità.*

Le caratteristiche tecniche dipendono fortemente dal suo peso molecolare, dal grado di cristallinità e dalla distribuzione dei pesi molecolari. In base al tipo di sintesi, si possono ottenere polietileni caratterizzati da catene lineari più o meno ramificate. Questo influisce sulla densità del materiale finale e sulle sue potenziali applicazioni. In particolare, il polietilene è impiegato in diverse densità:

°HDPE, high-density polyethylene (densità compresa tra 0,94 g/cm e 0,965 g/cm): è un polimero lineare, virtualmente privo di ramificazioni, generalmente sintetizzato attraverso la polimerizzazione per coordinazione con un sistema catalitico di tipo Ziegler-Natta.

°LDPE low-density polyethylene (densità compresa tra 0,91 g7cm e 0,925 g/cm): polimero molto più ramificato dell'HDPE, generalmente sintetizzato attraverso la polimerizzazione radicalica.

°MDPE medium-density polyethylene (densità compresa tra 0,926 g/cm e 0,94 g/cm): caratterizzato da percentuali inferiori di catene ramificate rispetto al polietilene a bassa densità.

Il fatto che l'LDPE ha più ramificazioni (sul 2% circa degli atomi di carbonio) del polietilene ad alta densità (HDPE), implica che le sue forze intermolecolari (attrazione tra dipolo istantaneo e dipolo indotto) sono più deboli, la resistenza alla trazione è minore e la resilienza è maggiore. Inoltre, siccome le sue molecole sono impaccate meno strettamente e sono meno cristalline per le ramificazioni laterali, la sua densità è minore. Commercialmente viene prodotto inoltre il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE, *linear low-density polyethylene)* è sostanzialmente un polietilene lineare dotato di un numero significativo di ramificazioni corte che si ricava comunemente dalla copolimerizzazione dell'etene con alcheni a catena più lunga (α-alcheni come il butene, l'esene e l'ottene).

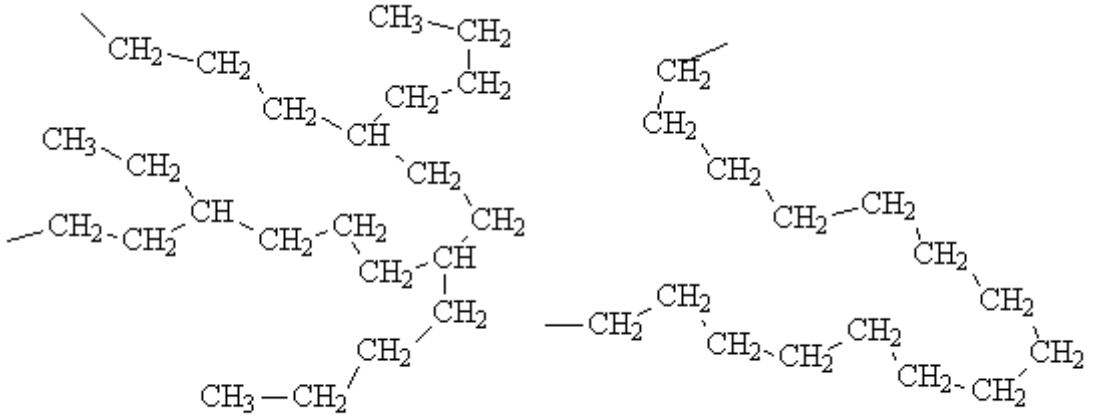


Figura 2.3: *(A) struttura chimica polietilene a bassa densità "LDPE",(B) struttura chimica polietilene lineare ad alta densità "HDPE"*

Il PE commercialmente prodotto presenta molecole molto lunghe con masse molecolari che vanno da 300.000 g/mol (nel caso del LDPE) fino a diversi milioni di

g/mol (PE al altissimo peso molecolare, UHMWPE=*ultra hight molecular weight PE).* Il polietilene ad altissimo peso molecolare è un polimero per applicazioni speciali: filato al 5% in peso in naftalina o decalina da una fibra, chiamata Dyneema con una cristallinità dell'85% e densità di 0,97 g/ cm^3. Questa fibra risulta essere due volte più resistente del kevlar e 15 volte più dell'acciaio a parità di peso e pertanto è utilizzata per indumenti anti-proiettile, vele, corde. Va notato che seppur sia un polimero lineare, il grado di cristallinità dl UHMWPE non è elevato (45-60%), poiché l'UHMWPE allo stato fuso è estremamente viscoso.

2.2 Sviluppo storico e origine fisica delle proprietà ottiche di nanoparticelle metalliche

Colorare una matrice di vetro semplicemente disperdendovi all'interno frammenti metallici è una pratica conosciuta da secoli. Infatti fin dalla antichità, per realizzare gioielli e ornamenti, venivano inserite polveri metalliche all'interno di vetri così da far assumere loro colorazioni particolari. Oggi sappiamo che tali proprietà sono il frutto della dispersione di nanoparticelle (NP) metalliche, ovvero di particelle formate da aggregati atomici o molecolari con un diametro compreso fra 1 e 100 nm, nella matrice di vetro.

Le proprietà ottiche delle nanoparticelle metalliche furono studiate per la prima volta nel diciannovesimo secolo da Michael Faraday. Queste insolite proprietà ottiche derivano dalla presenza di un picco di risonanza nello spettro di assorbimento di tali particelle, la risonanza del plasmone di superficie, le cui caratteristiche (larghezza spettrale, posizione, sensibilità alla polarizzazione della luce) dipendono sia dalle proprietà del nano-oggetto sia dall'ambiente in cui esso è inserito.

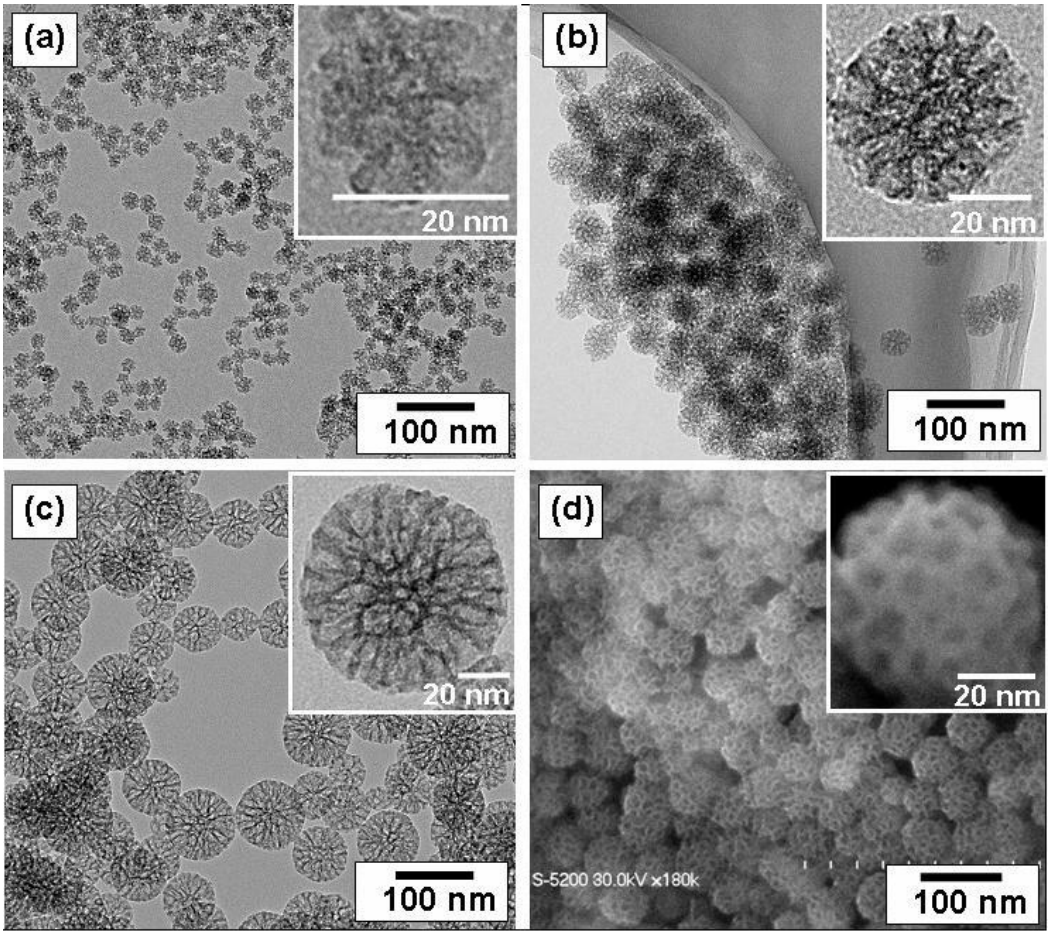


Figura 2.4: *Immagini al microscopio elettronico TEM (a,b,c) di particelle di silice mesoporosa con diametro esterno medio: (a) 20nm, (b) 45nm, (c) 80nm. Immagine (d) dal microscopio elettronico SEM corrisponde a (b). gli inserti ad alto ingrandimento sono di una particella di silice mesoporosa.*

Il caso dei metalli nobili è particolarmente interessante, in quanto tale picco compare nella regione del visibile: ad esempio, si trova a 400 nm (blu) per nanoparticelle d'argento e a 520 nm (verde) per nanoparticelle d'oro.

La possibilità di controllare e modificare le proprietà ottiche di materiali nanostrutturati semplicemente modificando le loro caratteristiche o l'ambiente in cui sono inseriti, ha suscitato un grande interesse in molti ambiti di ricerca.

Le proprietà fisiche di una nanoparticella metallica, in particolare la sua risposta ottica, differiscono significativamente da quelle che si possono osservare su scala macroscopica, ponendosi a uno stadio intermedio tra quello del solido a quello della molecola. Gli effetti della riduzione delle dimensioni sulle proprietà elettroniche compaiono quando le dimensioni della nanoparticella diventano comparabili o inferiori rispetto al cammino libero medio degli elettroni quasi liberi all'interno del metallo: ciò riflette il fatto che, riducendosi la dimensione del campione, le collisioni elettrone-superficie non possono più essere trascurate rispetto ad altri processi di interazione (collisioni elettrone-elettrone e elettrone-fotone). La risposta degli elettroni quasi liberi è perciò modificata dall'interazione con la superficie e dalla conseguente rottura di periodicità del sistema.

2.3 Metodi di sintesi di nanoparticelle metalliche (NP)

Esistono due approcci alla sintesi delle nanoparticelle: *top down e bottom up* (Figura 2.5).

Il metodo *top down* consiste nel ridurre le dimensioni del materiale bulk, fino ad ottenere il materiale desiderato.[5] Esistono diversi modi di sintesi *top down,* tra i quali metodi termici, ad alta energia, mediante energia meccanica oppure litografia.

La limitazione principale nella preparazione delle NPs mediante questo metodo è il controllo della dimensione e della forma del materiale.

Il procedimento *botton up* prevede l'assemblaggio di atomi o molecole, sfruttandone la proprietà di aggregazione, fino al raggiungimento della dimensione desiderata, la formazione delle NPs può essere effettuata per riduzione chimica.

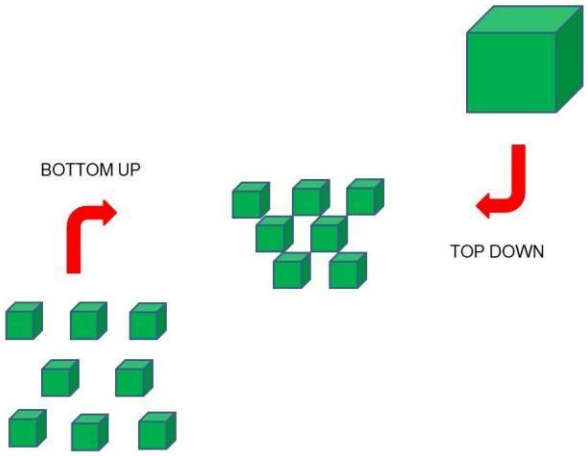


Figura 2.5:*illustrazione dei metodi bottom up e top down di sintesi di nanoparticelle.*

I processi di riduzione chimica includono tre fasi: nucleazione, crescita e aggregazione. Ad esempio , nel caso delle AuNPs (nanoparticelle d'oro) i processi di sintesi per riduzione sono di natura chimica e consistono in tre fasi: *nucleazione (*formazione del primo nucleo di Au); *crescita* (formazione delle AuNPs); *coagulazione* (aggregazione delle AuNPs). Quest'ultima fase deve essere evitata, poiché porta alla formazione del corpo massivo, termodinamicamente favorito. Per prevenire il processo di coagulazione è necessario stabilizzare le NPs. Per stabilizzare il sistema si minimizzano le forze attrattive fra le nanoparticelle e si massimizzano quelle repulsive.

Ci sono due modi per fare questo: il primo consiste nella *stabilizzazione elettrostatica*: questa che di solito avviene in fase acquosa dove vengono introdotti anioni e cationi che si distribuiscono intorno alle NPs proteggendole in un doppio strato elettrico, impedendone l'agglomerazione. Il secondo metodo è la *stabilizzazione sterica*: l'aggregazione è impedita grazie all'adsorbimento di molecole voluminose come molecole di tensioattivo o macromolecole polimeriche; in questo modo le NPs non riescono ad entrare in contatto poiché circondate da macromolecole che si possono compenetrare solo parzialmente, evitando la coagulazione.

2.4 Metodi di sintesi delle AuNPs

Tra le varie procedure di formazione delle nanoparticelle d'oro (AuNPs) mediante sintesi *in situ* per riduzione chimica, esistono due metodi tradizionali noti come metodi di Turkevich [5][6] e di Brust [5][7].

- **Metodo di Turkevich.** Consiste nella riduzione di $HAuCl_4$ mediante il citrato trisodico. Fra tutti i riducenti e stabilizzanti per la sintesi *in situ* di formazione delle AuNPs, il citrato è stato considerato il più popolare per lungo tempo, dalla sua introduzione nel 1951 da parte di Turchevich [6]. A livello operativo, occorre portare all'ebollizione una soluzione acquosa di $HAuCl_4$ e successivamente aggiungere il citrato trisodico. Si forma così una soluzione colloidale di colore rosso e le dimensioni delle AuNPs, adsorbendosi su di esse, stabilizzandole e prevenendo la loro aggregazione per via elettrostatica.(Figura 2.6)

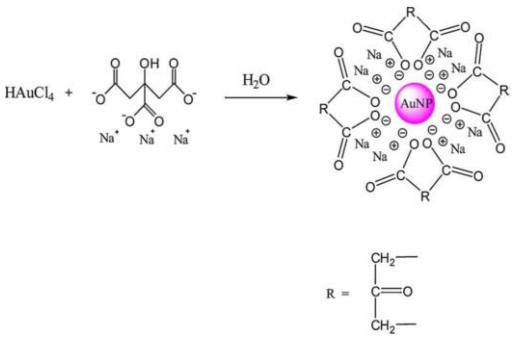


Figura 2.6: *schema della sintesi di Turkevich*

- **Metodo di Brust e Brust-Schiffrin.** Consiste nella formazione di AuNPs mediante una sintesi *in situ* bifasica utilizzando un sale di alchilammonio come tetraottilammoniobromuro (TOAB). Una soluzione acquosa di $HAuCl_4$ addizionata a una soluzione organica di toulene contenente TOAB. Agitando

energicamente il sistema, il TOAB viene a contatto con l'oro e funge da agente di trasferimento di fase della specie Au(III) come $[AuCl_4]^-TOA^+$ dalla fase acquosa a quella organica. Le due fasi vengono separate, alla fase organica viene addizionata una soluzione acquosa di $NaBH_4$ e agitando energicamente, in modo tale che le due fasi entrino in contatto, il complesso di oro viene ridotto. In questo modo si ottengono AuNPs di dimensioni di 5-10nm. È importante sottolineare che il TOAB non lega fortemente l'oro e quindi, nel tempo, le AuNPs tendono ad aggregarsi.

Per prevenire l'aggregazione, si aggiunge uno stabilizzante, come il tiolo. Tale sintesi *in situ,* nota come metodo di Brust e Schiffrin, pubblicato nel 1994, è stato il primo metodo in grado di preparare AuNPs stabilizzate da sistemi tiolici [7]. Questo metodo ha raggiunto subito un grande successo per diversi motivi tra i quali: la facilità di esecuzione della sintesi in condizioni blande, l'elevata stabilità termica delle AuNPs formate, il fatto che le AuNPs possono essere isolate e ridisposte ripetutamente senza comportare la loro aggregazione o decomposizione, il facile controllo della dimensione inferiore ai 5nm con stretta dispersità.

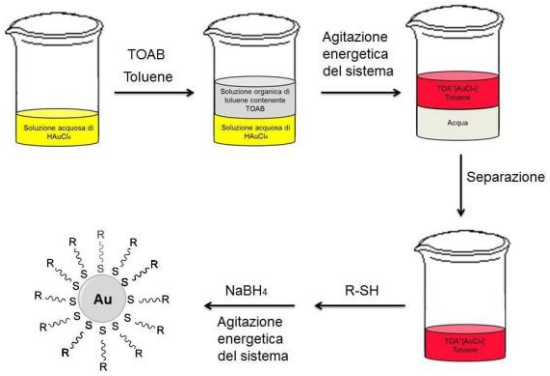


Figura 2.7: *Illustrazione della procedura di sintesi di AuNPs con il metodo di Brust-Schiffrin.*

Nel 1995 il metodo è stato migliorato ed esteso ad una procedura nella quale il tiolo (p-mercaptofenolo) stabilizza le AuNPs senza l'aggiunta dell'agente di trasferimento in soluzione di metanolo. In questo modo, evitando l'aggiunta del TOAB, si prevengono impurezze dovute all'agente di trasferimento [8].

2.5 Caratteristiche delle AuNPs

Il colore di un materiale metallico dipende dall'interazione della radiazione elettromagnetica, con frequenze nel visibile e nell'ultravioletto, con gli elettroni di valenza del metallo. Quando è applicato un campo elettrico (ad esempio quando il metallo viene colpito dalla radiazione elettromagnetica della luce), tali elettroni possono oscillare e muoversi in fase a una propria frequenza, detta frequenza di plasma. Il sistema composto da radiazione elettromagnetica-elettroni di valenza entra in risonanza.

Nel caso dell'oro, esso assorbe principalmente nel viola e nelle frequenze adiacenti: le frequenze rimanenti si sommano e di conseguenza gli oggetti ci appaiano gialli. Anche nel caso delle nano particelle metalliche l'interazione della radiazione luminosa con gli elettroni di valenza provoca l'oscillazione collettiva degli elettroni di valenza. Gli elettroni di valenza nei metalli possono essere considerati liberi. Gli elettroni degli orbitali *d* dell'oro sono liberi di percorrere il materiale: quando la radiazione elettromagnetica incide sulle AuNPs, indice un dipolo elettrico, spostando gli elettroni di valenza e provocando uno sbilanciamento di carica sulla superficie in cui una parte si carica positivamente e una negativamente. Il percorso libero medio degli elettroni nell'oro è di circa 50nm: in particelle d'oro più piccole di questa dimensione ci si aspetta che ogni interazione sia sulla superficie.

L'eccitazione collettiva delle cariche elettroniche è detta *risonanza plasmonica di superficie localizzata* (LSPR) per sottolineare il fatto che tali moti collettivi hanno luogo sulla superficie della nano particella.

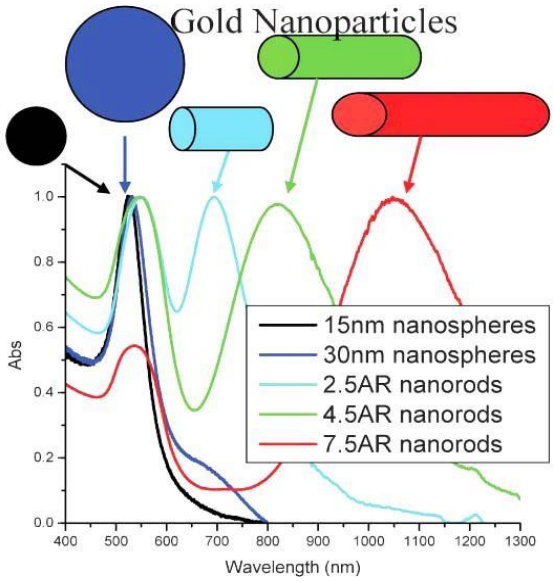


Figura 2.8: *Dipendenza del colore in funzione della forma e della dimensione della AuNPs.*

Al cambiare della forma e della dimensione delle NPs metalliche, cambia anche la geometria della superficie, causando uno spostamento della densità del campo elettrico. Questo, a sua volta causa un cambiamento della frequenza di oscillazione degli elettroni generando diverse proprietà ottiche, inclusi assorbimento e scattering. Per questo motivo le nano particelle d'oro, cosi come le nano particelle dei metalli nobili in genere, hanno caratteristici colori brillanti.

2.6 Catalisi omogenea e eterogenea di nano particelle d'oro (AuNPs)

La catalisi è fondamentale in molte reazioni, in quanto ha la capacità di abbassare l'energia d'attivazione, aumentando la velocità della reazione.

L’oro massivo è un metallo nobile ed è cataliticamente inerte; pertanto, per molto tempo, si è creduto che l’oro non avesse attività catalitica.

Tuttavia, nel 1987, Haruta dimostrò l’attività catalitica delle AuNPs nell’ossidazione del CO[9]. Inoltre fu osservato che tanto più piccoli sono i diametri delle AuNPs, tanto maggiore è la loro attività catalitica, seppur con una più spiccata tendenza all’aggregazione. Il caso descritto per l’oro è il classico esempio di quelle proprietà che si osservano solo nelle NPs e che poi scompaiono all’aumentare delle dimensioni; infatti, l’attività catalitica diminuisce notevolmente quando il diametro delle AuNPs è superiore a 10nm.

Si è dimostrato che l’oro può essere un catalizzatore efficace per una serie di reazioni di grande importanza quali ossidazioni selettive, idrogenazioni di substrati organici, sintesi diretta dell’acqua ossigenata, riduzione di No in N_2.

La catalisi delle AuNPs è stata investigata sia in *catalisi omogenea,* dove il catalizzatore è supportato su un materiale solido. I sistemi eterogenei facilitano il riciclo del catalizzatore ottimizzando la quantità di metallo utilizzato.

Le generali procedure di preparazione di catalizzatori eterogenei di AuNPs sono note come *adsorption* e *deposition precipitation.* Per entrambi i procedimenti, il meccanismo per la formazione di AuNPs supportate consiste nell’adsorbimento di complessi di oro sulla superficie solida di supporto. La principale differenza tra i due metodi è il pH di esercizio: nell’*adsorption* le specie d’oro utilizzate sono ioniche, mentre nel *deposition precipitation* sono neutre. La differenza principale di queste due tecniche è che la grande mobilità delle specie d’oro formate nell’*adsorption* con specie anioniche può condurre alla formazione di NPs di dimensioni maggiori e quindi meno attive. Tuttavia, nel caso di supporti aventi un basso punto isoelettrico, il metodo *deposition precipitation* non è appropriato, in quanto richiede elevati valori di pH per idrolizzare $HAuCl_4$, utilizzando comunemente un precursore di oro.

In queste condizioni si ha una debole interazione tra la superficie del supporto (carica negativamente oltre il punto isoelettrico) e specie di au(III) del tipo $(Au(OH)_xCl_{4-x})^-$ che ostacola l'assorbimento di oro e facilita la mobilità delle AuNPs.
Le nano particelle metalliche, in questo caso le nano particelle d'oro sono considerati materiali emergenti specialmente in applicazioni di ottica, esempio: sono utilizzati per la realizzazione di filtri colorati stabili alla luce, polarizzatori e materiali con indice rifrattivo modificato.

2.7 Obiettivi del lavoro di tesi

In questo lavoro di tesi abbiamo utilizzato film polimerici a base di polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMPE) e film di nanocompositi UHMWPE/ nanoparticelle d'oro (AuNPs). I campioni esaminati sono caratterizzati da un diverso grado di stiro (*draw ratio*, DR) e da un contenuto di nanoparticelle pari a 1% in massa.
Tali campioni sono stati forniti dalla prof.ssa Sara Ronca del Department of Materials dell'Università di Loughborough (UK).
I campioni sono stati sottoposti a misure di dicroismo per analizzare la loro capacità di polarizzazione della luce. L'analisi è stata effettuata avvalendosi di un sistema ottico realizzato nell'ambito di questo lavoro di tesi e poi caratterizzati anche spettrofotometricamente per valutarne la trasmittanza nella regione del visibile.

Capitolo 3

Tecniche di caratterizzazione

Come accennato nel paragrafo precedente, i materiali di partenza sono stati sottoposti a caratterizzazioni chimico-fisiche, al fine di studiarne le proprietà ottiche e di polarizzazione.

La caratterizzazione dei campioni è stata effettuata presso i Laboratori del prof. Antonio Sasso del Dipartimento di Fisica "E. Pancini" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

3.1 Dicroismo e polarizzazione

Il dicroismo in ottica è un fenomeno per il quale i cristalli birifrangenti monoassici, attraversati da un fascio di luce bianca, presentano per trasparenza due colorazioni principali e distinte.

Un filtro dicroico è un filtro ottico, realizzato depositando su una lastrina di vetro strati alternati di materiali aventi indici di rifrazione diversi, in grado di riflettere una determinata componente cromatica dello spettro di un fascio luminoso, lasciando passare le altre; filtri di questo tipo sono impiegati nella fotografia e nella televisione a colori al fine di scomporre successivamente le immagini nei colori fondamentali (rosso, verde e blu) che le costituiscono.

La fase sperimentale di questo progetto è iniziata mettendo a punto un sistema ottico in grado di rilevare la capacità dicroica del materiale studiato.

Il sistema ottico in questione è costituito da un laser, un filtro polarizzatore, un cavaliere ottico con ghiera graduata sul quale viene posizionato il campione da

studiare (Figura 3.2), due lenti convergenti (per ridurre il cammino ottico) e uno schermo rilevatore collegato ad un amperometro (per misurare l'intensità della corrente, impostato su microampere, μA) (Figura 3.1).

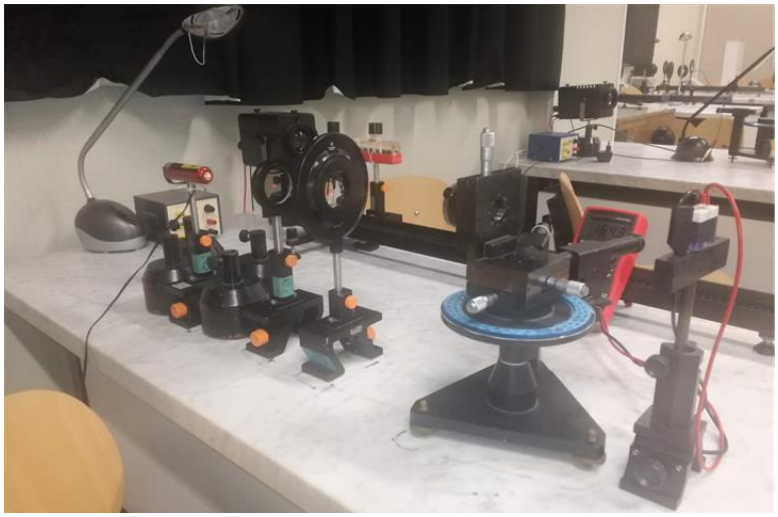


Figura 3.1: *L'immagine mostra il sistema ottico utilizzato nel lavoro sperimentale.*

Figura 3.2: *La figura mostra il cavaliere di sostegno utilizzato per posizionare i campioni da esaminare. Questo possiede una ghiera che consente di modificare costantemente l'angolo d'incidenza della radiazione laser.*

3.2: Descrizione dell'esperimento

Principi di misura:

- Il raggio laser viene polarizzato dal primo filtro polaroid.
- Questo incide sul campione che, come detto in precedenza, è posizionato su un cavaliere accessoriato con una ghiera graduata movibile. Il campione viene posto sul cavaliere in modo tale che la direzione di stiro, che coincide con la direzione in cui le catene di polimero sono orientate preferenzialmente, sia perpendicolare al piano di lavoro e il raggio laser viene centrato in modo che durante la rotazione della ghiera colpisca un punto ben preciso.
- Al variare dell'angolo θ (ossia l'angolo diedro tra il piano di polarizzazione della luce incidente e la direzione di stiro del campione, ovvero la direzione in cui sono orientate le catene polimeriche), è stata registrata l'intensità della radiazione trasmessa dal campione mediante un amperometro.
- Le misurazioni sono state effettuate con due tipi di radiazioni diverse: un laser rosso (λ=650nm) e un laser verde (λ=525nm);
- Prima di procedere con la misurazione vera e propria, per ciascun campione esaminato, abbiamo registrato sul quaderno di laboratorio:
    - *draw ratio* (DR): il rapporto di stiro del campione , ovvero il rapporto fra la lunghezza finale del provino dopo il processo di stiro e quella del campione iniziale, ovvero prima che venisse sottoposto a stiro uniassiale;
    - I_{totale}: la intensità (in μA) della radiazione registrata dal detector in assenza del campione
    - I_{fondo}: la intensità (in μA) della radiazione di fondo registrata dal detector a laser spento.

Da un punto di vista operativo:

- Per ciascuna lunghezza d'onda utilizzata, si registra il valore dell'intensità della radiazione trasmessa dal campione in esame al variare dell'angolo θ. Si noti che, per nostra convezione, abbiamo fissato $\theta = 0$ corrispondentemente al caso in cui risulta il massimo valore dell'intensità della radiazione trasmessa.
- Procedendo per step di 10°, abbiamo riportato su una tabella i valori dell'intensità della radiazione trasmessa dal campione in funzione dell'angolo di rotazione del campione rispetto allo zero definito al punto precedente.
- I dati ottenuti sono stati riportati su di un grafico e analizzati alla luce della legge di Malus. In particolare, i dati sperimentali sono stati interpolati mediante una funzione y=C+A*(cos(x+B))^2).
- Per ogni campione abbiamo determinato quindi i valori di θ per i quali è stata registrata l'intensità massima (I_{max}) e minima (I_{min}) della radiazione trasmessa, calcolando il grado di polarizzazione utilizzando l'equazione:

$$P = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

3.3 I laser

Il laser *(light amplification by simulated emission of radiation*) è un dispositivo in grado di emettere un fascio di luce coerente. La paternità dell'invenzione del laser non è stata attribuita con certezza: il 16 maggio del 1960, Theodore H.Maiman azionò il primo laser funzionante a Malibù in California, era un laser allo stato solido che sfruttava il cristallo di rubino in grado di produrre un raggio laser rosso con una lunghezza d'onda di 694nm [10]. Sempre nel 1960 Ali Javal, William R.Bennet e

Donald Herriot costruirono il primo laser utilizzando l'elio ed il neon, definito maser ottico a gas, in grado di produrre un raggio infrarosso. Nel 1963 K.Patel mette a punto un laser ad anidrite carbonica.

Le proprietà eccellenti dei laser fanno si che questi dispositivi vengano utilizzati in quasi tutti i campi, infatti:

- **Irradianza:** l'elevatissima irradianza, data dal concentrare una grande potenza in un'area molto piccola, permette al laser il taglio, l'incisione e la saldatura di metalli ed è possibile utilizzarlo anche come arma.
- **Monocromaticità:** li rende ottimi strumenti di misura a distanza, spostamenti di velocità piccolissimi, all'ordine del micrometro. Adatti a trasportare informazioni nelle fibre ottiche o nello spazio libero anche per lunghe distanze come avviene nelle comunicazioni ottiche.
- **Impulsi Ultrabrevi:** grazie a questa caratteristica, i laser possono avere un intensità elevatissima che vengono utilizzati nelle più avanzate ricerche scientifiche.

  Il laser è composto da tre parti:

  1. Un mezzo attivo, cioè un materiale (cristallo, gas, liquido) che emette luce
  2. Un sistema di pompaggio, che fornisce energia al mezzo attivo
  3. Una cavità ottica, ossia dove viene intrappolata la luce.

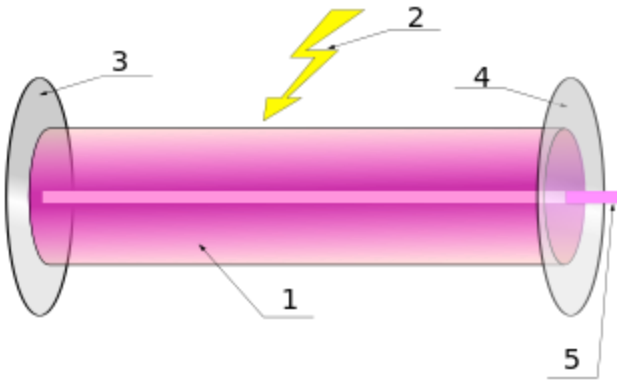


Figura 3.3: *Componenti di un laser: 1) Mezzo attivo, 2) Energia fornita al mezzo ottico, 3) Specchio, 4) Specchio semi riflettente, 5) Fascio laser in uscita.*

3.4 Spettrofotometro

La spettrofotometria designa lo studio degli spettri elettromagnetici, questa tecnica si occupa di luce visibile, dal vicino ultravioletto al vicino infrarosso. Lo spettrofotometro è uno strumento in grado di effettuare analisi quali-quantitative utilizzando una sorgente luminosa.

Le onde elettromagnetiche, a seconda della frequenza e relativa lunghezza d'onda, vengono suddivise secondo il cosiddetto spettro elettromagnetico (Figura 3.4):

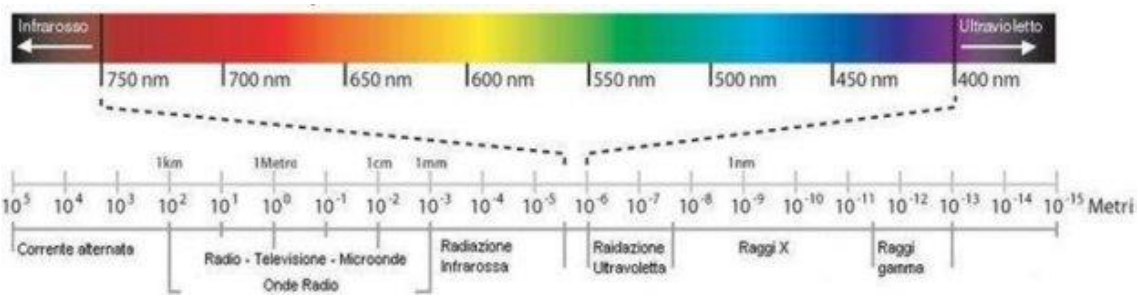


Figura 3.4: Spettro elettromagnetico

Di queste radiazioni siamo in grado di vederne coi nostri occhi solo un campo ristretto il cosiddetto "Spettro visibile". La luce proveniente dal sole contiene non solo frequenze del visibile ma anche altre, per esempio UV e raggi infrarossi. Quando la luce colpisce un oggetto, la possiamo vedere di un certo colore: questo è dovuto al fatto che le componenti di quell'oggetto, o pigmenti che lo ricoprono, sono in grado di assorbire determinate frequenze, mentre altre vengono riflesse e giungono ai nostri occhi. Un oggetto rosso assorbirà quindi le frequenze del blu/viola e rifletterà quelle del giallo/rosso, un oggetto nero è in grado di assorbire tutte le radiazioni dello spettro visibile mentre uno bianco le riflette tutte.

Lo spettrofotometro utilizza proprio questa capacità della luce di essere assorbita, a diverse frequenze, dalle sostanze chimiche o biologiche. Lo strumento è costituito da diverse parti schematizzabili nella seguente figura:

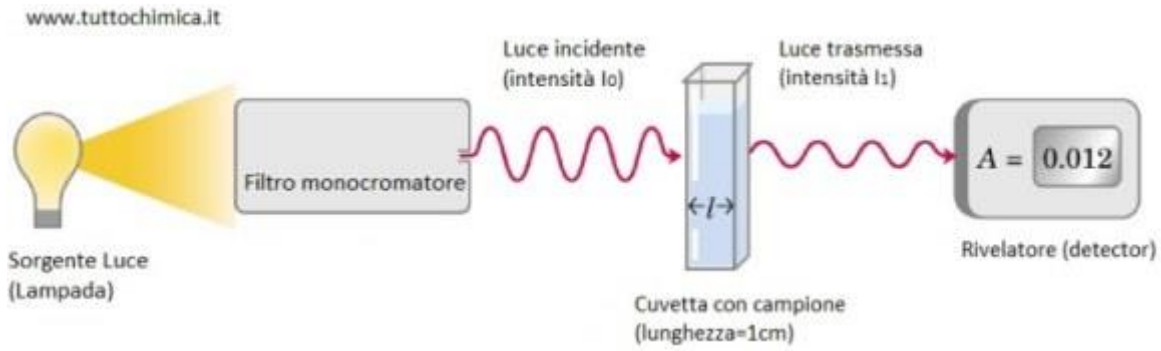


Figura 3.5: *Schema di funzionamento di un spettrofotometro*

Lo spettrofotometro è costituito come si può vedere dalla (figura 3.5) da una sorgente di luce, generalmente nell'UV/visibile, la radiazione luminosa generata viene filtrata da un filtro monocromatore in grado da lasciar passare una singola lunghezza d'onda, un alloggiamento in cui viene posto il campione e un detector.

Misure spettroscopiche

Nella seconda fase del lavoro abbiamo effettuato misure spettroscopiche nella regione visibile dello spettro elettromagnetico sui campioni esaminati.

Tale misure sono state effettuate utilizzando un spettrofotometro installato presso i laboratori del prof. Antonio Sasso del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (Figura 3.6).

Al fine di polarizzare la radiazione incidente sul campione, abbiamo posto un filtro polarizzatore commerciale lungo il cammino ottico del raggio luminoso prodotto dalla sorgente, e comunque prima che questo incidesse sul campione da esaminare.

Da un punto di vista operativo:

- viene prima di tutto impostato l'intervallo di lunghezza d'onda a noi utile: nel nostro caso le prime misure sono state effettuate in un range di 400-700nm
- si imposta quindi la grandezza fisica da registrare, nel nostro caso la *trasmittanza*(T%)
- Prima di effettuare la misura vera e propria, si effettua una misura del fondo (questa operazione è chiamata *"fare il bianco").*
- Dopo la taratura il campione viene posto nell'alloggiamento e ne viene registrato lo spettro.
    - Si noti che, per ciascun campione, è stato registrato lo spettro di trasmittanza con tre orientazioni diverse
        - direzione di stiro del campione perpendicolare ($\theta = 90°$) a quella del polarizzatore
        - direzione di stiro del campione parallela ($\theta = 0°$) a quella del polarizzatore
        - la direzione di stiro del campione obliqua ($\theta = 45°$) rispetto a quella del polarizzatore.

Il raggio luminoso, se di lunghezza opportuna, passando attraverso il campione sarà in parte assorbito. Pertanto il raggio incidente e raggio trasmesso avranno intensità luminose differenti (ma ovviamente stessa frequenza e stessa lunghezza d'onda).
Il raggio termina il suo percorso in un detector in grado di valutare l'intensità della radiazione che vi arriva e che fornirà in *output* uno spettro di trasmissione riportante l'intensità della luce trasmessa in funzione della lunghezza d'onda utilizzata.

Figura 3.6: *Spettrofotometro: Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 35 utilizzato in questo lavoro di tesi.*

3.5 Trasmittanza (T%)

È una grandezza fondamentale nel campo delle analisi spettrofotometriche, si definisce trasmittanza (T) il rapporto tra l'intensità della luce (I) in uscita dal campione e l'intensità (I_0) della luce incidente:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La trasmittanza (T) è una grandezza priva di unità di misura che può assumere valori compresi tra 0 e 1. Trasmittanza e assorbanza sono legate dalla seguente relazione:

$$A = log\frac{1}{T} = log\frac{I_0}{I}$$

La trasmittanza viene talvolta espressa come trasmittanza percentuale (T%); poiché T%= T X 100, si ha:

$$A = log\frac{100}{T\%} = 2 - \log T\%$$

Che in forma esponenziale assume la forma:

$$T\% = 10^{2-A}$$

La trasmittanza percentuale T% può assumere tutti i valori compresi tra 0 e 100.

Capitolo 4

In questo capitolo saranno discussi i risultati sperimentali ottenuti per tutti i campioni esaminati.

Di seguito riporto dapprima i dati i relativi ai campioni di UHMWPE puro (senza nanoparticelle) in ordine crescente di rapporto stiro (DR). Sono poi riportati i dati raccolti relativi ai campioni di nanocompositi con AuNPs.

Per ogni campione vengono mostrati i risultati della caratterizzazione spettrofotometrica nella regione del visibile e poi la verifica della legge di Malus.

In particolare, ciascun campione è stato irradiato con una radiazione polarizzata (per mezzo di un filtro polaroid commerciale) prodotta dalla lampada di uno spettrofotometro che funziona nella regione visibile ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm) dello spettro elettromagnetico. Per ogni campione sono state eseguite 3 serie di misurazioni:

a) direzione di stiro del campione parallelo al piano di polarizzazione del filtro polaroid (curva V in figura , V= Verticale)
b) direzione di stiro del campione perpendicolare al piano di polarizzazione del filtro polaroid (curva H in figura, H= orizzontale)
c) direzione di stiro del campione inclinata di 45° rispetto al piano di polarizzazione del filtro polaroid (curva O in figura, O= obliquo).

Ogni serie di misurazioni è stata ripetuta ruotando di 90° il filtro polaroid e per ciascun campione sono stati raccolti più set di dati indipendenti.

Per quanto riguarda la verifica della Legge di Malus, ciascun campione è stato esaminato con due diversi laser, uno con luce rossa (λ=635 nm, I_{laser}= 162.2 μA) e uno con luce verde (λ=525nm, I_{laser}= 108.0 μA).

4.1 Analisi campioni UHMWPE non orientati senza AuNPs

° Campione N.12: DR=3, senza AuNPs

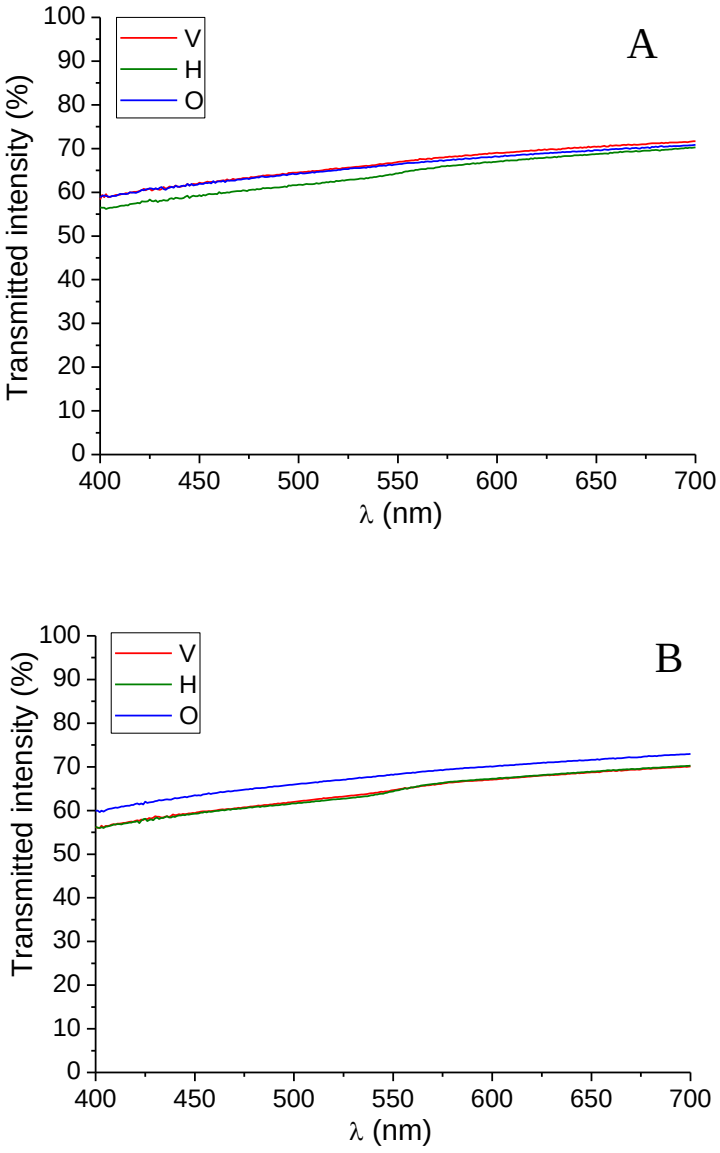


Figura 4.1: Campione 12:UHMWPE,campione non orientato (Draw Ratio = 3), senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

Il campione presenta una trasmittanza limitata nelle lunghezze d'onda del visibile della luce, che varia da ≈70 a ≈50%, con il suo minimo nella regione vicina all'UV. Poiché la trasmittanza è molto simile sia nel caso in cui il piano di polarizzazione del filtro polaroid sia perpendicolare o parallelo alla direzione di stiro del campione, possiamo concludere che si tratta di un campione in cui le catene polimeriche sono non particolarmente allineate alla direzione di stiro. Confrontando i risultati riportati nei grafici in (Figura 4.1 A) e (Figura 4.1 B) è evidente una buona riproducibilità delle misurazioni.

Sfortunatamente, a causa del suo grande spessore, il campione era completamente opaco alle radiazioni laser utilizzate, quindi non è stato possibile verificare la legge di Malus.

I tentativi di ridurre lo spessore del campione mediante stampaggio a compressione nell'intervallo di temperatura 125-135°C non hanno avuto successo data l'altissima massa molecolare del UHMWPE utilizzato che, anche allo stato fuso, ha una viscosità molto elevata.

° Campione N.9 : DR=6, senza AuNPs

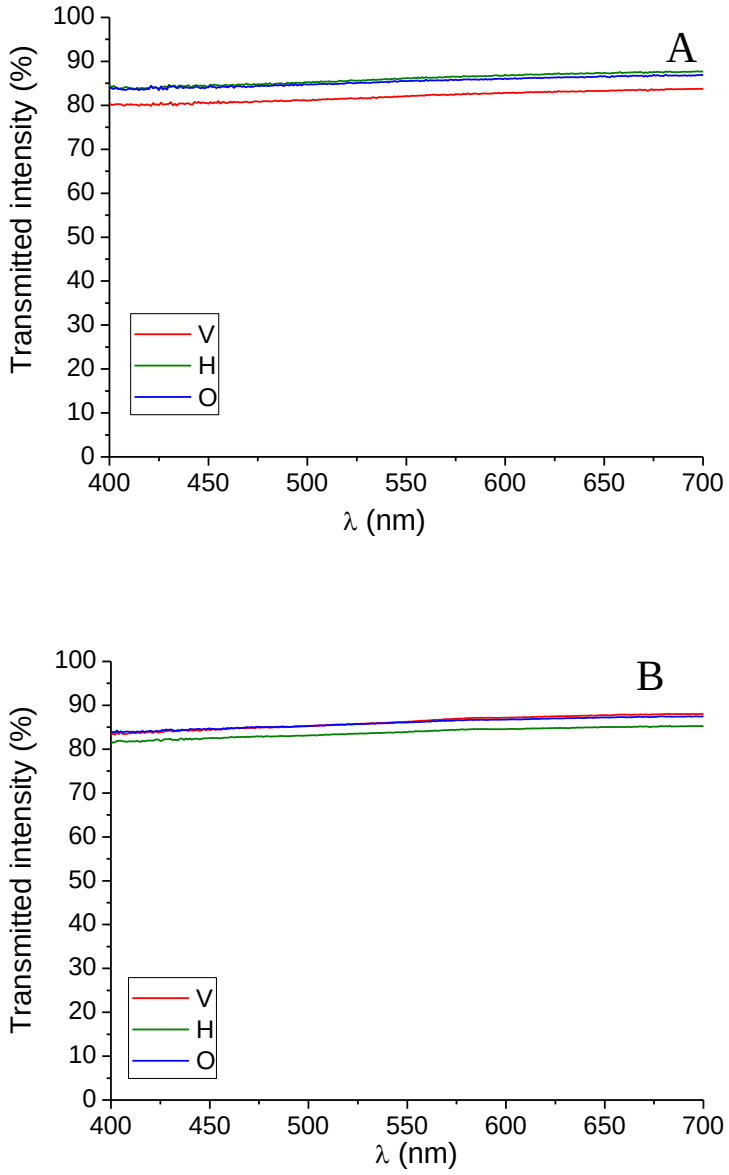


Figura 4.2: Campione N.9: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio = 6), senza AuNPs A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

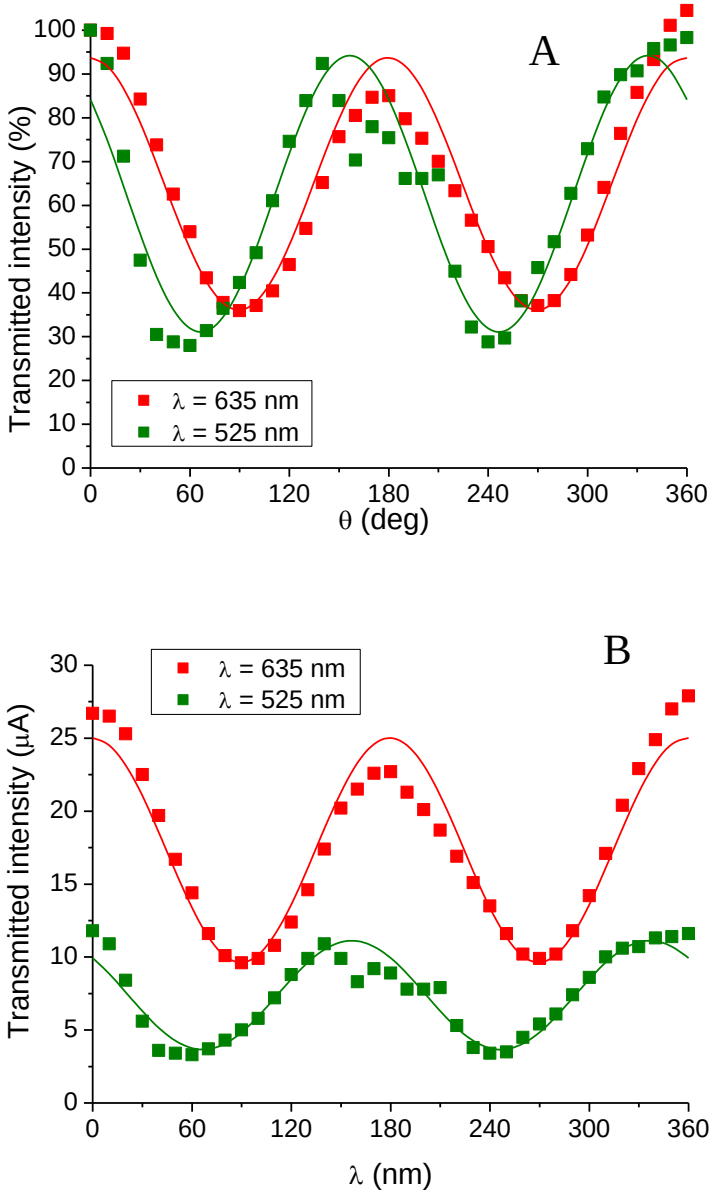


Figura 4.3: Campione 9: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio = 6), senza AuNPs. A) Intensità trasmessa riportata in %; B) Intensità trasmessa riportata in μA.

Rispetto al campione 12, questo è caratterizzato da una maggiore trasmittanza (≈800%). La trasmittanza è leggermente diversa se registrata quando il piano di polarizzazione del filtro polaroid è perpendicolare o parallelo alla direzione di stiro del campione, quindi si tratta di un campione parzialmente orientato (DR = 6).

Questo leggero orientamento è evidenziato nella (Figura 4.3 A,B): anche se il campione assorbe fortemente la radiazione laser a entrambe le lunghezze d'onda esaminate (a causa del grande spessore del campione), la variazione dell'intensità trasmessa per questo campione è di buon accordo con la legge di Malus (Figura 4.3 A,B e Tabella 1).Dovrebbe essere sottolineato che anche se il grado di polarizzazione sembra essere troppo alto per un campione non orientato (o leggermente orientato) come questo, bisogna tener conto che i risultati sono stati ottenuti usando intensità di trasmissione molto basse, quindi dovrebbero essere verificati con esperimenti condotti su campioni più sottili.

Tabella 1.

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	3.1	1.0	51
λ= 525	109.0	2.0	0.6	54

° Campione N.8: DR=9,senza AuNPs

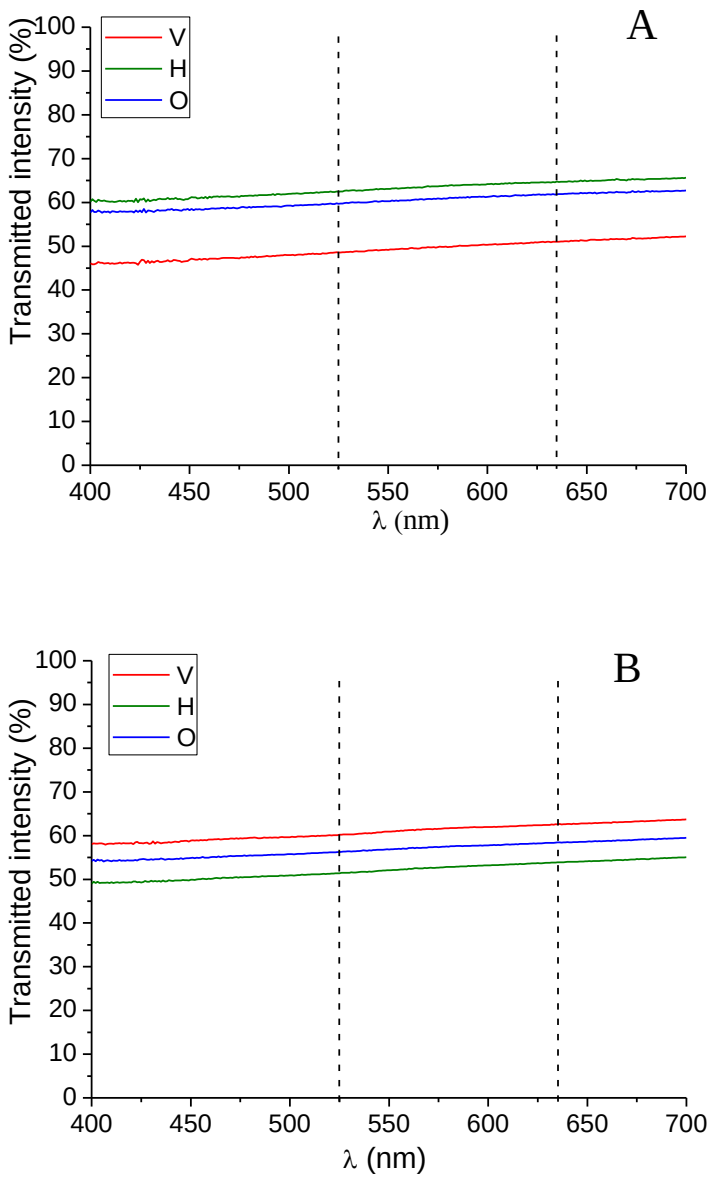


Figura 4.4: Campione 8: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio = 9), senza AuNPs A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione. Le linee tratteggiate verticali indicano λ = 525nm e λ = 635 nm.

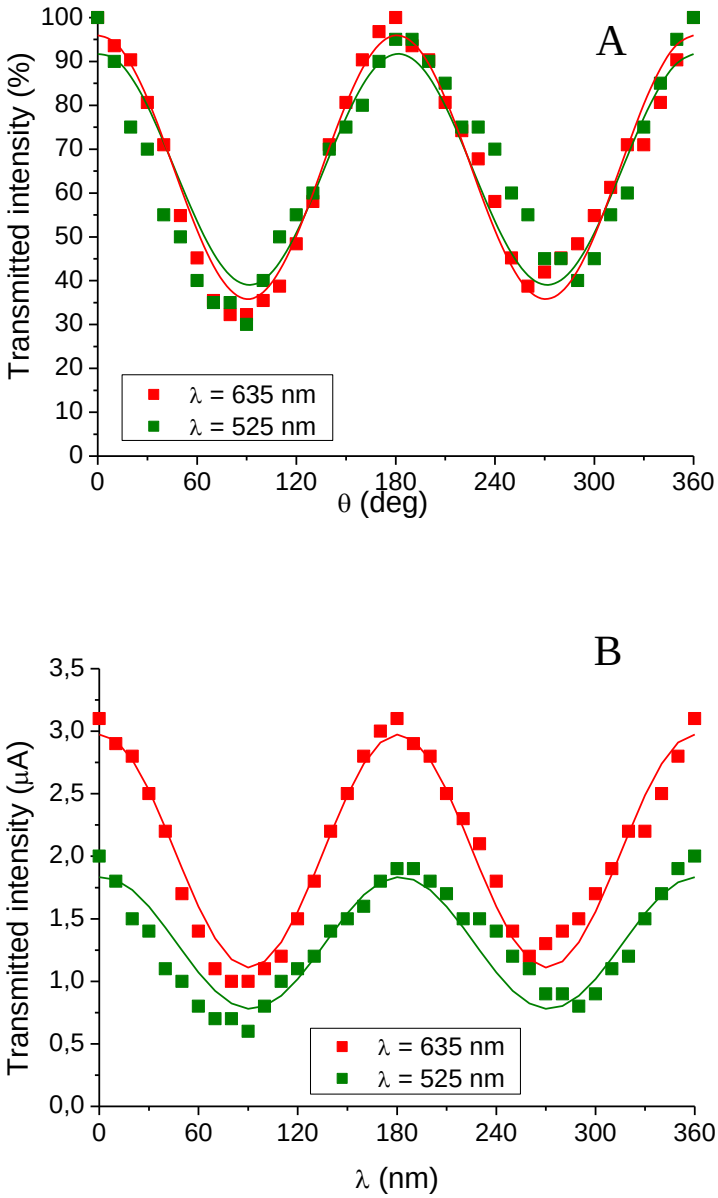


Figura 4.5: Campione 8: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio = 9), senza AuNPs A) Intensità trasmessa riportata in %; B) intensità trasmessa riportata in μA.

Il campione ha una scarsa trasmittanza nelle lunghezze d'onda visibili della luce, con il suo minimo nella regione vicina all'UV (Figura 4.4 A,B). In particolare, esaminando la (Figura 4.5 A,B) è evidente che il campione assorbe fortemente la radiazione laser a entrambe le lunghezze d'onda esaminate: ad esempio, considerando

che l'intensità del laser rosso utilizzato è I_{laser} = 162,2 μA, l'intensità massima trasmessa del campione è solo I_{max}= 3,1 μA mentre il minimo è I_{min}= 1,0 μA
(Tabella 2).
Questi dati mostrano chiaramente che il campione è opaco alla radiazione, causa il grande spessore del campione.

Tabella 2.

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	3.1	1.0	51
λ= 525	109.0	2.0	0.6	54

Come ultima considerazione, vale la pena notare che la variazione dell'intensità (molto bassa) trasmessa per questo campione è in buon accordo con la legge di Malus (figura 4.5). Formalmente, il campione mostra una notevole capacità di polarizzazione (il grado di polarizzazione calcolato è 0.51 per il laser rosso, 0.54 per il laser verde).

° Campione N.13: DR=9, senza AuNPs

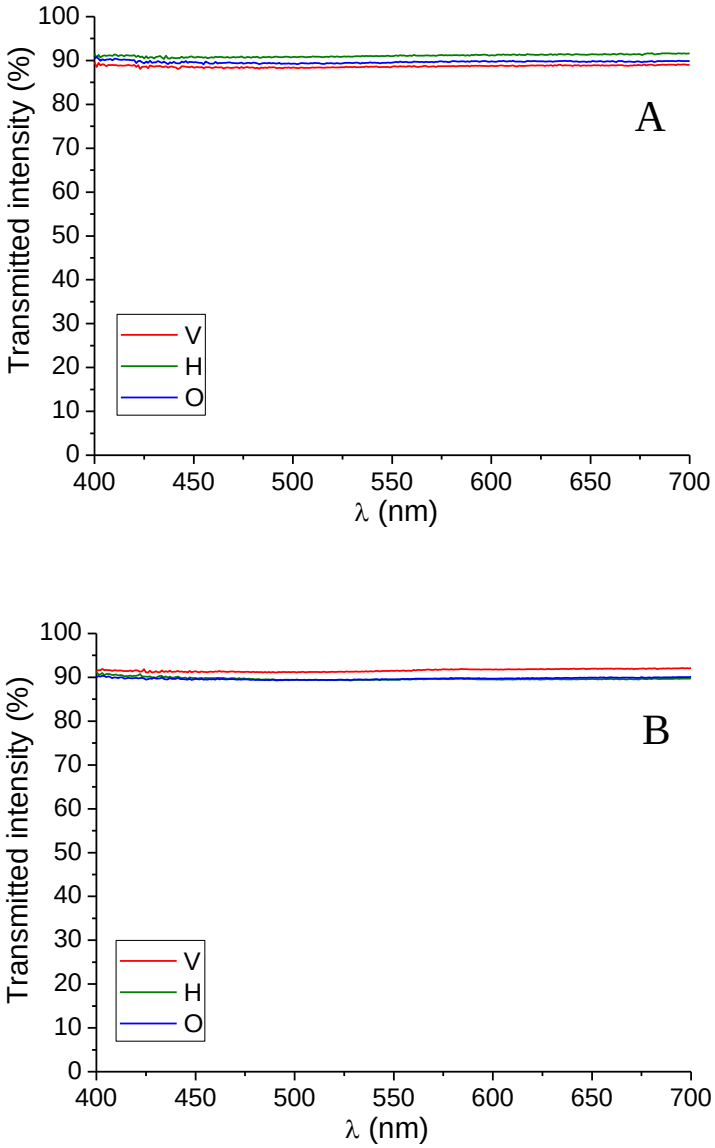


Figura 4.6: Campione 13: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio=9), senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

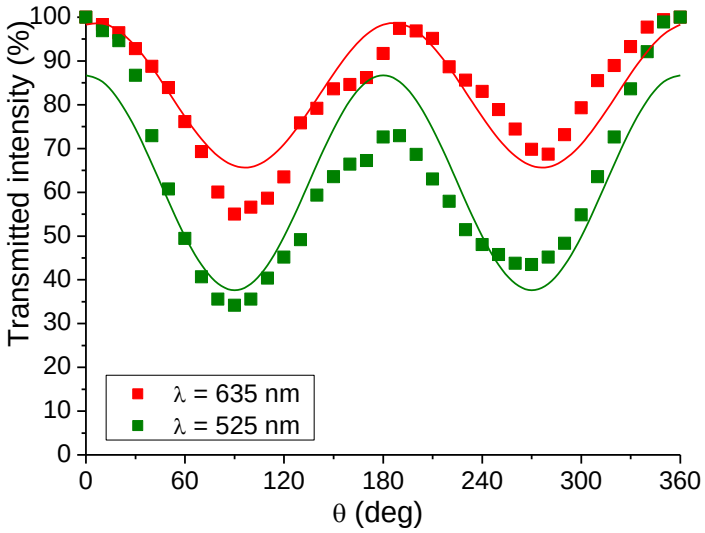


Figura 4.7: Campione 13: UHMWPE, campione non orientato (Draw Ratio=9), senza AuNPs.

Il campione ha un'ottima trasmissione nella porzione visibile dello spettro elettromagnetico, quasi costante nell'intero intervallo esaminato. Poiché la trasmittanza è molto simile sia nel caso in cui il piano di polarizzazione del filtro polaroid sia perpendicolare o parallelo alla direzione di stiramento del campione, possiamo concludere che si tratta di un campione scarsamente orientato. Tuttavia, a causa del suo spessore, il campione è risultato parzialmente opaco alle radiazioni laser utilizzate (Figura 4.7 e Tabella 3).

La variazione dell'intensità (bassa) trasmessa per questo campione è in buon accordo con la legge di Malus, come sottolineato dall'andamento della funzione coseno quadro riportata nella (Figura 4.7). Formalmente, il campione mostra una notevole capacità di polarizzazione. Anche in questo caso, i risultati devono essere verificati con esperimenti condotti su campioni più sottili.

Tabella 3.

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	3.1	1.0	51
λ= 525	109.0	2.0	0.6	54

° Campione N.15MOD: DR=1, senza AuNPs

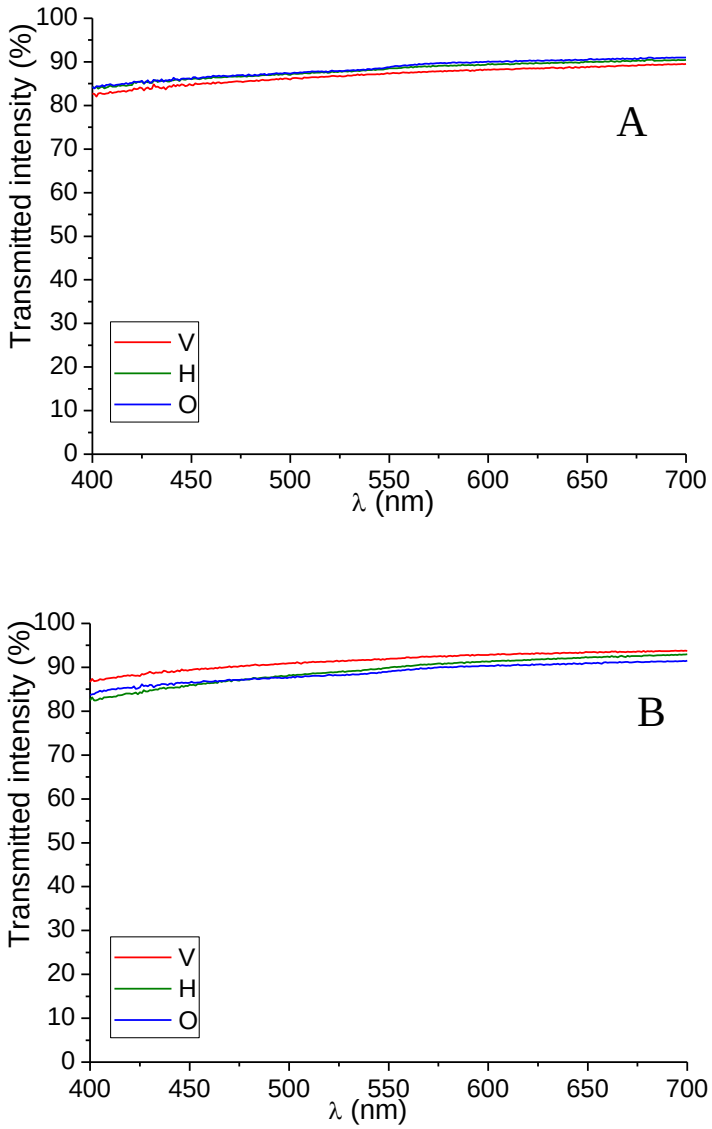


Figura 4.8: Campione 15MOD: UHMWPE, non orientato (il campione è stato ottenuto fondendo il campione 13 in una pressa a caldo, non è previsto un rapporto di assorbimento residuo). Senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

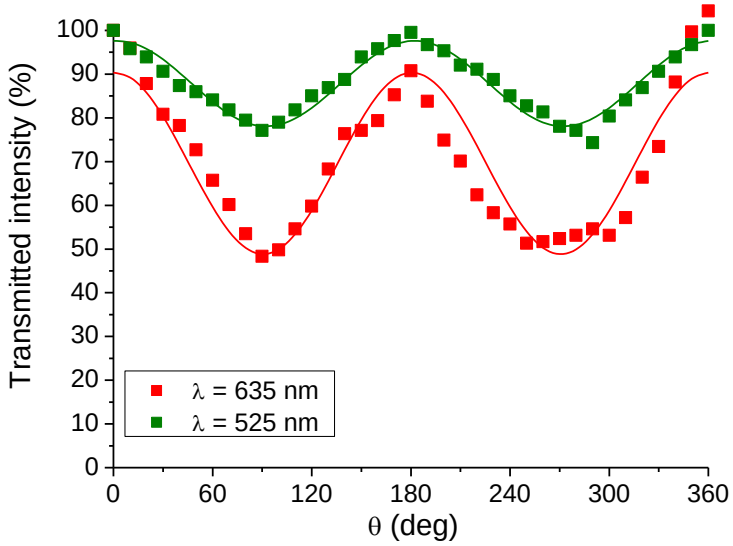


Figura 4.9:Campione 15MOD: UHMWPE,campione non orientato (Draw Ratio=1) senza AuNPs.

Questo è stato ottenuto fondendo il campione 13 in una pressa a caldo nell'intervallo di temperatura 125°-135°C. il campione ottenuto però risulta essere ancora opaco alla luce visibile e per questo motivo le stesse osservazioni riportate per i campioni precedenti possono essere estese anche a questo.

Tuttavia, il grado di polarizzazione (Tabella 4) ottenuto per questo campione rispetto a quelli precedentemente esaminati indica che il processo di fusione è stato efficace nel ridurre il grado di orientamento del campione.

Tabella 4

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	28.3	13.1	37
λ= 525	109.0	21.4	15.9	15

4.2 Analisi campioni UHMWPE non orientati con AuNPs

° Campione N8MOD: 1% in peso di AuNPs

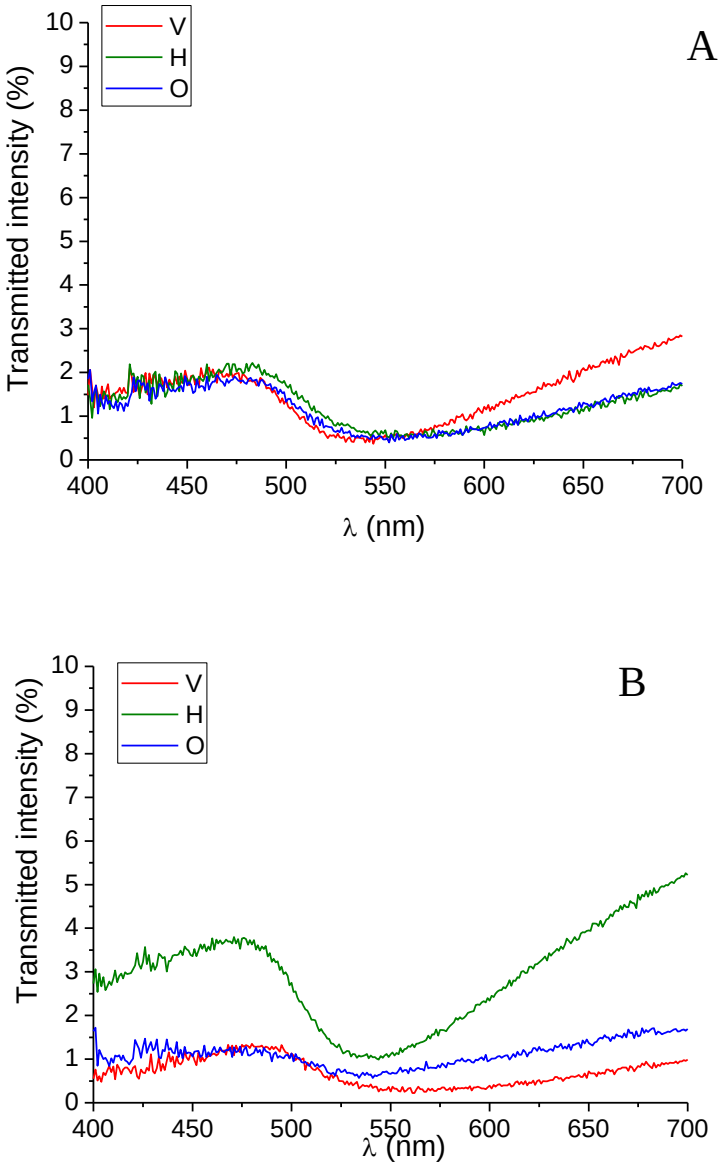


Figura 4.10: Campione 8MOD: UHMWPE, campione non orientato (il campione è stato ottenuto fondendo il campione 4 in una pressa a caldo), 1wt% AuNPs.

A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

Il campione è opaco alle radiazioni. Tuttavia, si può sottolineare l'effetto plasmonico dovuto alla presenza delle nanoparticelle d'oro.

° Campione N9MOD: 1% in peso di AuNPs

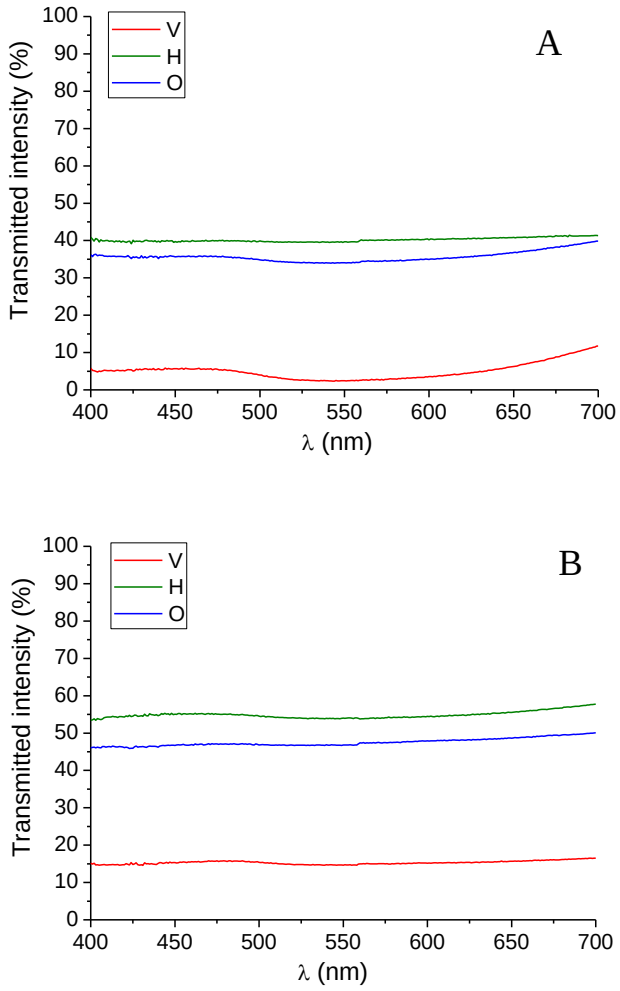


Figura 4.11: Campione 9MOD: UHMWPE, campione non orientato (il campione è stato ottenuto fondendo il campione 3 in una pressa a caldo) 1wt% AuNPs.
A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

Il campione è caratterizzato da una bassa trasmittanza. Inoltre, l'intensità molto diversa della radiazione trasmessa registrata sia in direzione perpendicolare che parallela del polarizzatore commerciale, indica che il campione mantiene ancora un alto orientamento delle catene polimeriche.

4.3 Analisi campioni orientati senza AuNPs

° Campione N.10: DR=88.5, senza AuNPs

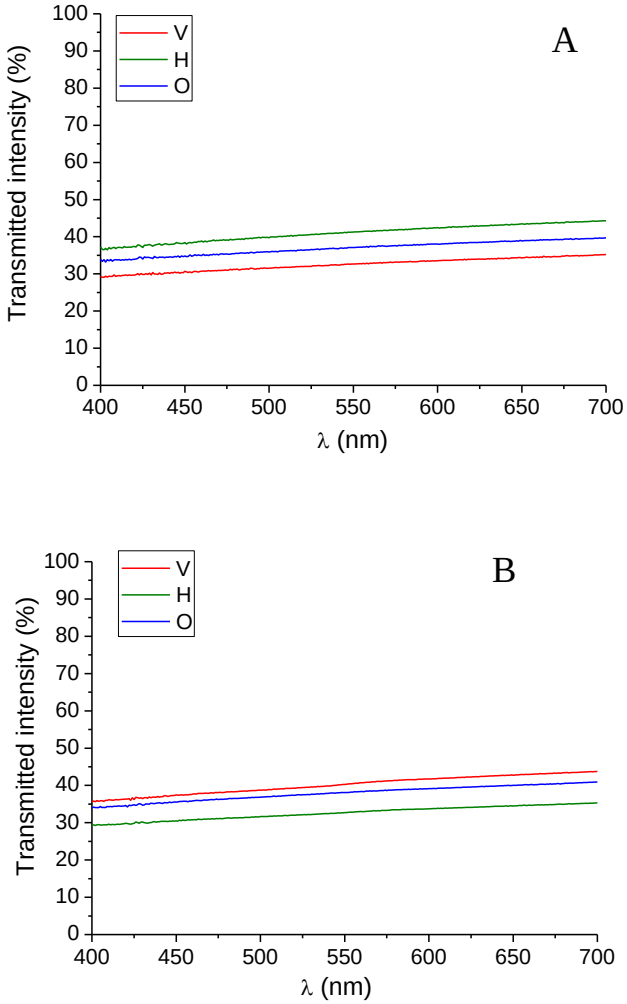


Figura 4.12: Campione 10: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=88.5), senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

Questo campione è caratterizzato da una bassa trasmittanza. Questa bassa trasmittanza potrebbe essere dovuta a diverse cause: alto spessore, elevata cristallinità, presenza di micro vuoti a causa del processo di stiramento.

° Campione N.11: DR=154, senza AuNPs

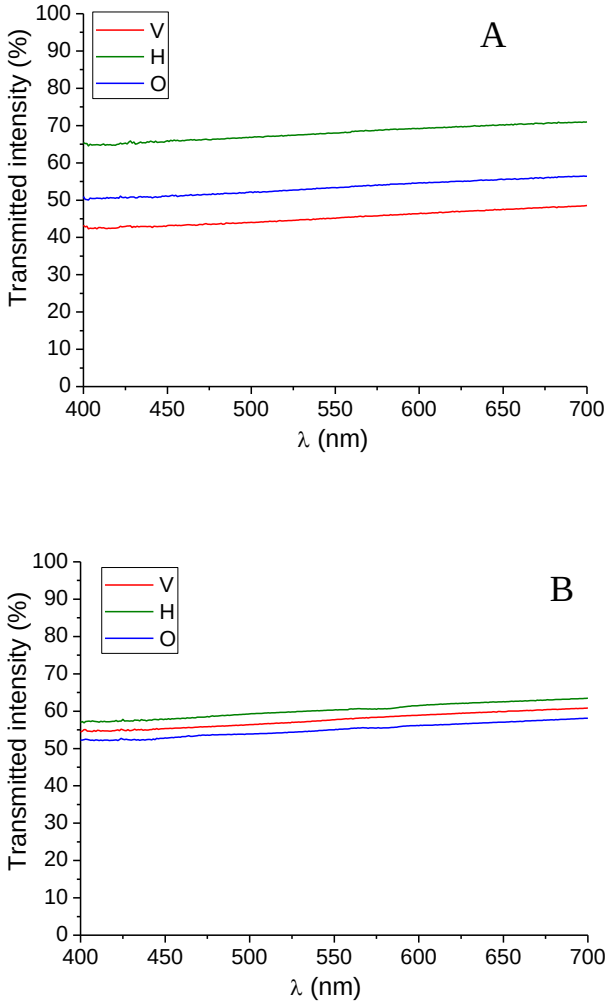


Figura 4.13: Campione 11: UHMWPE, campione orientato (Draw ratio=154), senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione. Le linee tratteggiate verticali indicano $\lambda = 525$nm e $\lambda = 635$ nm.

Questo campione è caratterizzato da una trasmittanza moderata. Le stesse osservazioni riportate per i campioni precedenti possono essere estese anche per questo caso.

° Campione N.14: DR=177, senza AuNPs

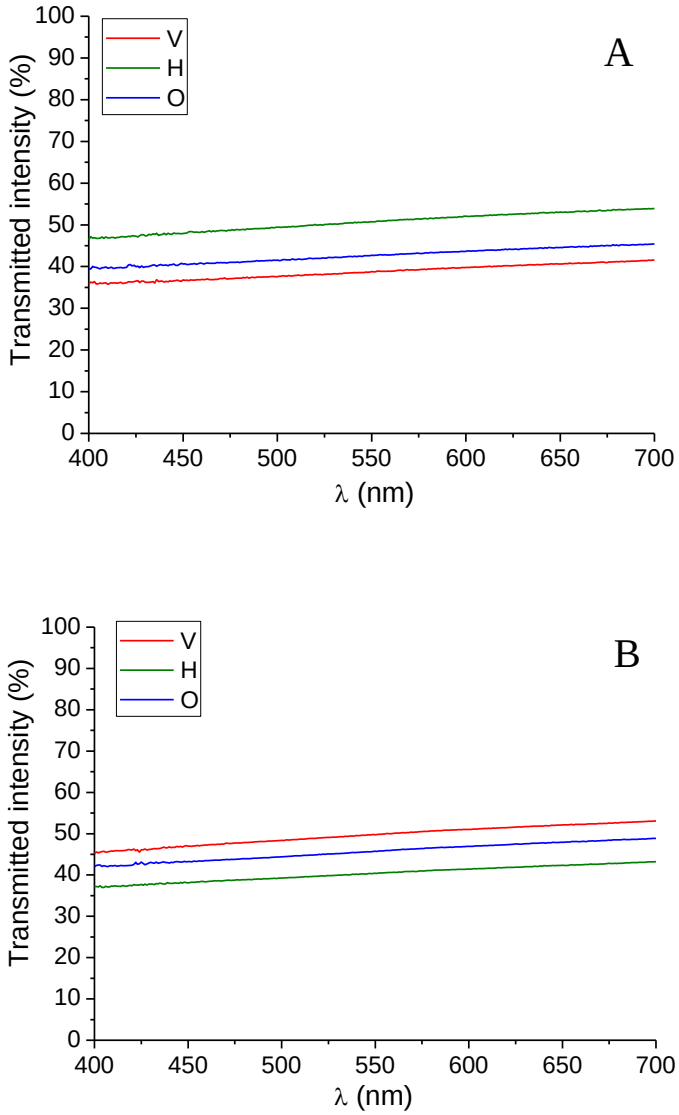


Figura 4.14: Campione 14: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=177), senza AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione. Le linee tratteggiate verticali indicano $\lambda = 525$nm e $\lambda = 635$ nm.

Questo campione è caratterizzato da una bassa trasmittanza. Le stesse osservazioni riportate per i campioni precedenti possono essere estese anche per questo caso.

4.4 Analisi campioni orientati con AuNPs

° Campione N.4: DR=88.5, 1% in peso di AuNPs

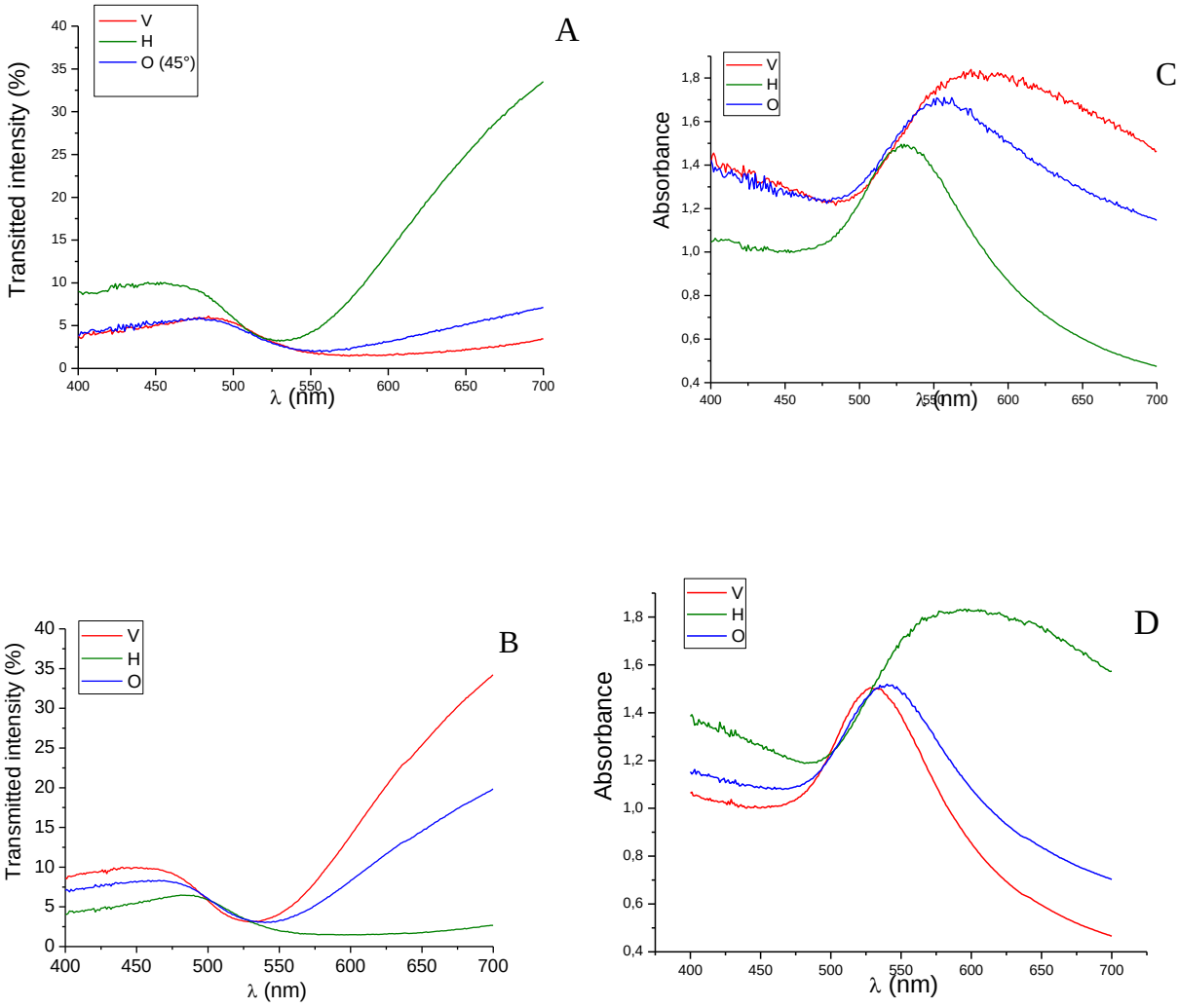


Figura 4.15: Campione N.4: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=88.5), 1wt% AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione; C) In assorbanza piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; D) In assorbanza piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

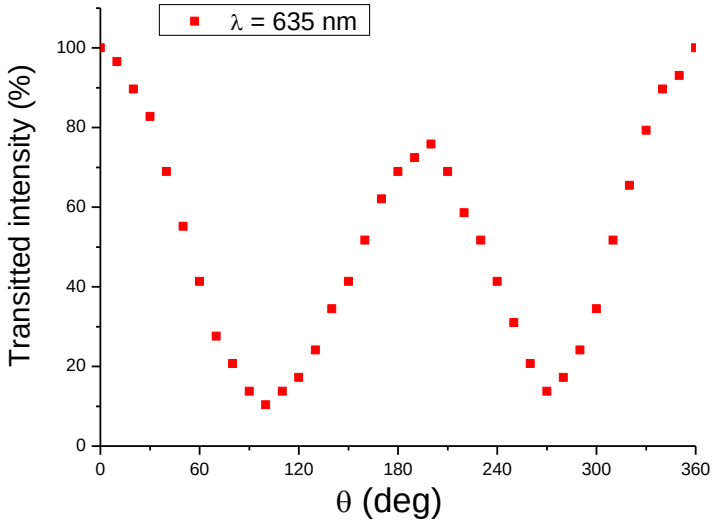


Figura 4.16: Campione 4: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=88.5), 1wt% AuNPs.

Il campione ha una trasmittanza limitata nella porzione dello spettro elettromagnetico visibile all'occhio umano. Ciò è probabilmente dovuto allo spessore del campione, al suo alto grado di cristallinità e al suo elevato rapporto di assorbimento che può causare micro-vuoti che ostacolano la trasmissione della luce. Come evidente, la trasmittanza dipende dalla lunghezza d'onda.

La regione con 500 nm $\leq \lambda \leq$ 530 nm corrisponde alla lunghezza d'onda dove questi spettri si incrociano. Inoltre la presenza di AuNPs causa una bella risonanza plasmonica. Tuttavia, il campione era completamente opaco al laser verde e parzialmente opaco al laser rosso (Figura 4.16 e Tabella 5). In quest'ultimo caso, si può dire che la variazione dell'intensità (bassa) trasmessa per questo campione è abbastanza in accordo con la legge di Malus. Formalmente, il campione mostra un altissima capacità di polarizzazione.

Tabella 5

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	3.0	0.1	94
λ= 525	109.0	0	0	--

° Campione N.3: DR=153, 1% in peso di AuNPs

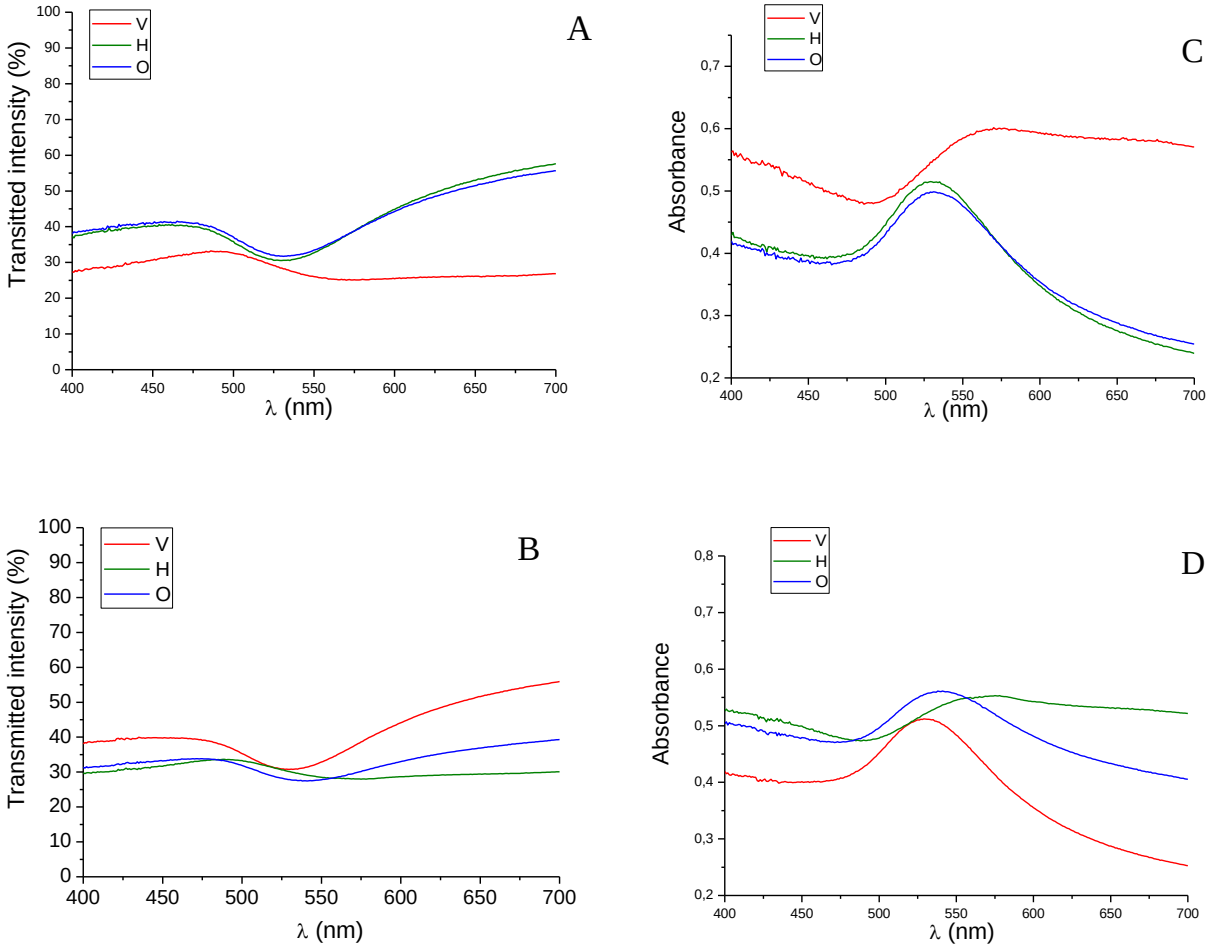


Figura 4.17: Campione 3: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=153), 1wt% AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione; C) Assorbanza piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiramento del campione; D) Assorbanza Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiramento del campione.

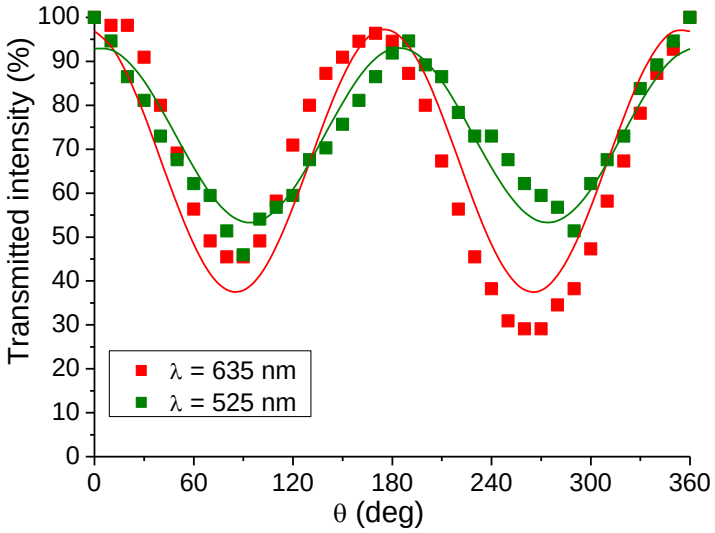


Figura 4.18: Campione 3: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=153), 1wt% AuNPs.

Le stesse osservazioni riportate per il campione precedente possono essere estese anche per questo.

Tabella 6

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	5.5	1.6	55
λ= 525	109.0	3.7	1.7	37

° Campione N.2: DR=177, 1% in peso di AuNPs

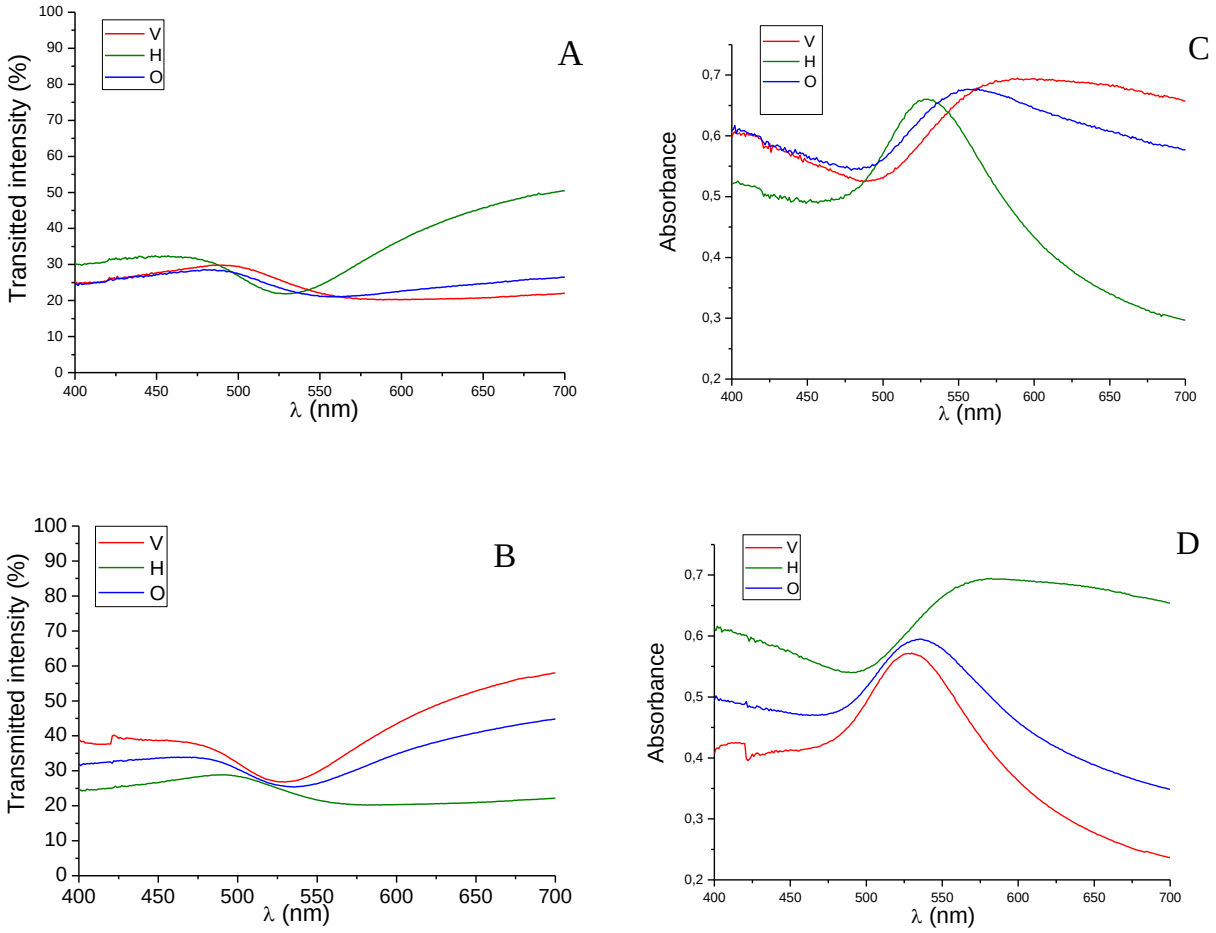


Figura 4.19: Campione 2: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=177) 1wt% AuNPs. A) Piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; B) Piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione; C) Assorbanza,piano di polarizzazione del filtro polaroid parallelo alla direzione di stiro del campione; D) Assorbanza,piano di polarizzazione del filtro polaroid perpendicolare alla direzione di stiro del campione.

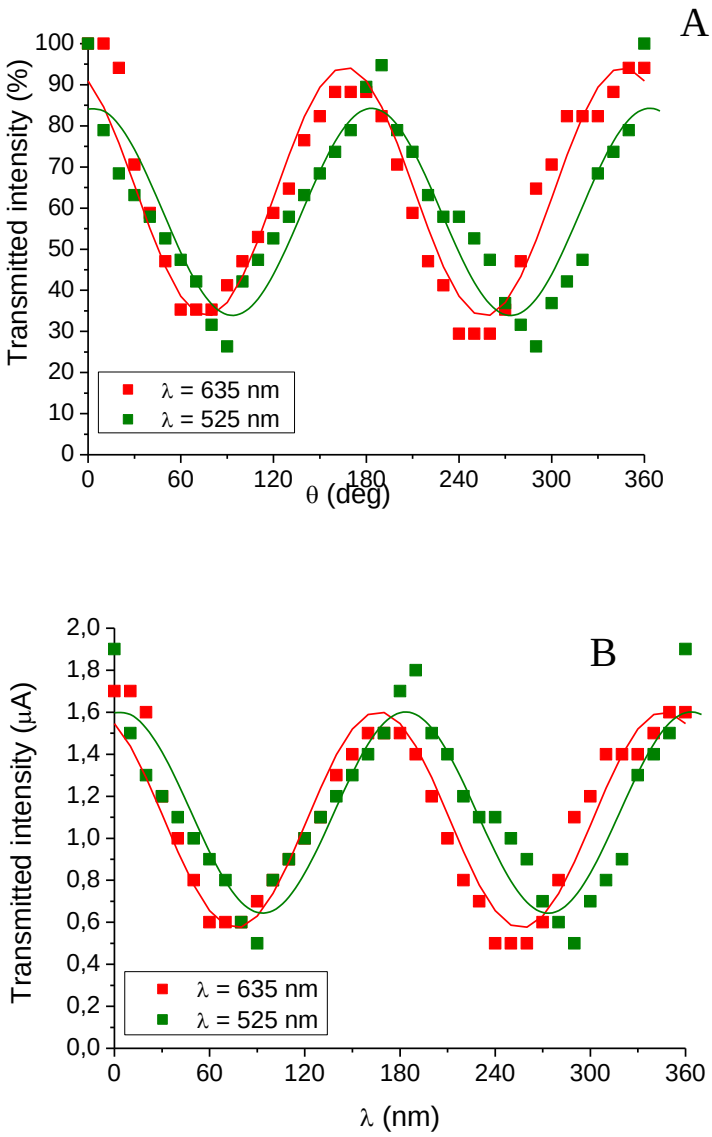


Figura 4.20: Campione 2: UHMWPE, campione orientato (Draw Ratio=177). 1wt% AuNPs. A) Intensità trasmessa riportata in %; B) intensità trasmessa riportata in μA.

Le stesse osservazioni riportate per i precedenti campioni di questa serie possono essere estese anche per questo.

Tabella 7

	Laser Intensity (μA)	Maximum intensity transmitted (μA)	Minimum intensity transmitted (μA)	Degree of polarization (%)
λ= 653	162.2	1.7	0.5	55
λ= 525	109.0	1.9	0.5	58

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi abbiamo caratterizzato film costituiti da nanocompositi del polietilene ad altissima massa molecolare (UHMWPE) e nanoparticelle di oro (AuNPs) con diverso grado di orientazione della catene polimeriche. Tali campioni ci sono stati forniti dalla prof.ssa Sara Ronca del Department of Materials dell'Università di Loughborough (UK).

In particolare, servendoci di un sistema ottico da noi messo a punto, abbiamo dapprima effettuato misure di dicroismo dei campioni, verificando poi i risultati ottenuti tramite analisi spettroscopiche servendoci di uno spettrofotometro operante nella regione del visibile dello spettro elettromagnetico.

Nel caso di campioni con basso rapporto di stiro (DR<10), indipendentemente dalla presenza di nanoparticelle d'oro, è stata registrata una capacità di polarizzazione della luce piuttosto limitata dal momento che in tali campioni le molecole di polimero sono organizzate in maniera parzialmente disordinata e, quando presenti, le nanoparticelle di oro sono distribuite in modo random nella fase amorfa della matrice polimerica.

Al crescere del grado di orientazione del polimero (DR>10), già i campioni costituiti da solo UHMWPE hanno invece mostrato la capacità di polarizzare la luce, anche se in maniera limitata.

Nel caso dei campioni di nanocompositi UHMWPE/AuNPs molto orientati (DR>10), infine, abbiamo ottenuto risultati più interessanti in quanto, oltre ad una promettente capacità di polarizzare la luce, le misure spettroscopiche hanno evidenziato un interessante fenomeno di risonanza plasmonica dovuta alla presenza delle nanoparticelle di oro che, a seguito dello stiro uniassiale dei campioni, sono state segregate nella fase amorfa degli stessi, dove si sono organizzate in filari paralleli alla direzione di stiro.

Purtroppo, l’eccessivo spessore dei campioni analizzati, che molto spesso li ha resi parzialmente opachi alla radiazione, non ci ha permesso di pervenire a risultati quantitativi per cui in futuro sarà necessario completare tale lavoro utilizzando campioni più sottili.

Bibliografia

[1] J.W.Von Goethe. *La teoria dei colori a cura di Renato Troncon*, Milano, il Saggiatore,1979.

[2] Land, E.H. *Journal of the Optical Society of America*. **1951**,41 (12): 957-963

[3] B.Kahr,J.Freudenthal, S.Phillips, W.Kaminsky *Scienze* 324,1407 **(2009).**

[4] K.Tashiro, H.Kitai, S.M.Saharin, A.Shimazu, T.Itou *Macromolecules* **2015** 48 (7), 2138-2148

[5] P.Zhao, N.Li. D.Astruc,Coord. Chem. Rev, **2013**, 257,638

[6] J.Turkevich.P.C. Stevenson,J.Hiller, *Discuss. Faraday Soc*.**1951**,11,55.

[7] M.Brust, M.Walker, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.J.Whgman, J.Chem.Soc. *Commun*. **1994**,801

[8] M.Brust, J.Fink. D.Bethell, D.J. Schiffrin, C.J. Kiely, J.Chem.Soc, *Chem Commun.* **1995**, 1655

[9] L-F Gutierrez, S.Hamaudi, K.Belkocemi, *Catalysts*, **2011**,1,97

[10] T.H. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby, in nature vol.187*. **1960**, 493-494

Ringraziamenti

Siamo arrivati ai titoli di coda del mio percorso universitario, un percorso non privo di imprevisti e di preoccupazioni, ma non ho mai pensato, neanche per un secondo di mollare tutto, anzi, questo lo devo anche ai miei colleghi di corso che col tempo sono diventati AMICI, anzi di più, alleati, complici, sostenitori e confidenti, tra questi: Francesca, detta "Popy", una forza della natura, buona e solare , sempre presente e disponibile ma è inutile che sto qui a scrivere quello che penso di te perché non basterà questa tesi per descrivere la bella persona che sei, infatti se la nostra amicizia persiste da anni ormai, un motivo ci sarà!?. Grazie Popy! . Rosita, quante risate con lei, la "mamma", un concentrato di esuberanza e schiettezza. Grazie per avermi salvato da una brutta caduta quel giorno, ti sarò sempre riconoscente!. Resta sempre la forte guerriera che ho conosciuto in questi anni, non demordere, non ti arrendere. Mamma "leonessa" questo da oggi in poi sarà il tuo soprannome. Enzo, la sua spontaneità, la sua sensibilità, la sua ironia, i suoi "selfie" (foto in cui lui è bello e noi no!). Ti ringrazio , perché ti sei fidato di me ed io non ti ringrazierò mai abbastanza per questo. Sappi che in me troverai sempre un amico, un fratello sul quale puoi contare. Sei leale ed è questa la cosa più importante per me.

Angela detta "Ancela" (da Enzo), sempre sorridente, mai invadente, sei riuscita ad occupare un posto nel gruppo, eppure io ero convinto che dopo averci conosciuto, saresti scappata a gambe levate solo dopo due giorni. Chapeau!. E quasi alla fine del percorso, ha preso spazio anche Mara, inizialmente sulla difensiva ma pian piano si è confidata e fidata di me, grazie!.

Tante sono le persone che ho incontrato lungo il tragitto, qualcuno in aula studio, qualcuno tra i corridoi dell'università, qualcun altro in sala mensa mentre si concedeva una pausa dallo studio; altri ancora mentre attendevano con me il proprio turno per l'esame. Molti li ho persi di vista, qualcuno ha fatto parte del gruppo, poi ha deciso bene di intraprendere nuove strade, "meglio così", ma con voi ragazzi, so che

non accadrà. Abbiamo condiviso più di semplici appunti,("semplici" si fa per dire!,vedi analisi 2 o fisica 3), ci siamo ritagliati del tempo (tanto tempo) anche per divertirci, scherzare, ma soprattutto ci siamo confortati, confidati e sostenuti a vicenda. Sono tanti i momenti che difficilmente dimenticheremo. GRAZIE RAGAZZI, senza di voi, probabilmente anzi sicuramente questi anni all'università non sarebbero stati gli stessi. Che fortuna avervi incontrato!!!.

Un grazie sincero al professor Raffaele Garramone, senza i suoi consigli, le sue spiegazioni e soprattutto la sua pazienza forse ora navigherei ancora in alto mare con la tanto amata matematica. Grazie professore!.

Ringrazio tutti i professori che ho incontrato lungo il mio percorso, ma in particolare il professor Oreste Tarallo, il quale ha accettato di accompagnarmi per "l'atto finale".

Ringrazio anche il Professor Antonio Sasso che mi ha accolto sempre con gentilezza quando avevo bisogno di chiarimenti riguardo il corso e lo ringrazio tantissimo per avermi "sopportato" e ospitato insieme alla professoressa Giulia Rusciano nel suo laboratorio.

Un ringraziamento particolare va alla mia famiglia, non mi avete mai fatto pesare tutti i sacrifici che avete compiuto per me, anzi mi avete sempre sostenuto ed incoraggiato ad andare avanti, anche se gli anni trascorrevano e la meta tardava ad arrivare, voi mi siete stati sempre accanto!. È un vero onore avere dei genitori come voi. GRAZIE!. E poi ci sei tu, la mia "Federica", questo successo lo abbiamo raggiunto insieme, le mie ansie erano anche le tue, così come le mie soddisfazioni. Questo traguardo è anche "tuo". Questo però è solo l'inizio, perciò abbracciati la croce, perché ci saranno altri ostacoli più grandi da affrontare e problemi da risolvere ma insieme nulla ci sembrerà impossibile. GRAZIE DI TUTTO!. Un grazie sincero anche ai miei suoceri, poiché non mi hanno mai mollato un attimo in questi anni di studio, mi hanno sempre spronato ed incoraggiato a non arrendermi.

E adesso chiamatemi pure "Dottor Luigi Opera", GRAZIE!.